

# Aktivierung kleiner Moleküle mit maßgeschneiderten Rhodium- und Rutheniumkomplexen

- Experimentelle und Computerchemische Untersuchungen -

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Chem.

Thomas G. Ostapowicz

aus

Berlin

**Berichter:**

Univ.-Prof. Dr. W. Leitner

Univ.-Prof. Dr. J. Okuda

**Tag der mündlichen Prüfung:** 12. Juli 2013

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.



Aktivierung kleiner Moleküle mit  
maßgeschneiderten  
Rhodium- und Rutheniumkomplexen

- Experimentelle und Computerchemische Untersuchungen -

Dissertation

von

Dipl.-Chem.

Thomas G. Ostapowicz

aus

Berlin

Aachen, Juli 2013

Finale Dissertationsausfertigungen nach bestandener mündlicher Prüfung.

---

Die experimentellen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurde im Zeitraum von April 2009 bis Juni 2013 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der RWTH Aachen University in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Walter Leitner durchgeführt.

1. Berichter: Prof. Dr. W. Leitner
2. Berichter: Prof. Dr. J. Okuda

---

# Inhalt

<b>DANKSAGUNG .....</b>	<b>V</b>
<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>VII</b>
<b>MOTIVATION UND AUFBAU DIESER ARBEIT .....</b>	<b>1</b>
<b>KAPITEL I: INDIREKTEN HYDROCARBOXYLIERUNG .....</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>5</b>
<b>2 Stand der Forschung .....</b>	<b>6</b>
2.1 Das Wassergasgleichgewicht .....	6
2.2 Alternative CO-Quellen in Carbonylierungsreaktionen .....	8
<b>3 Zielsetzung .....</b>	<b>11</b>
<b>4 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>12</b>
4.1 Carboxylierung mit einem WGSR-Katalysatorsystem .....	12
4.2 Modifikationen des Katalysatorsystems .....	14
4.2.1 Einsatz von Phosphanliganden .....	14
4.2.2 Variation der Metallvorstufe .....	15
4.2.3 Einsatz von sauren Additiven .....	17
4.2.4 Variation der Iodid-Quelle .....	18
4.2.5 Optimierung der Versuchsbedingungen mit statistischer Versuchsplanung .....	18
4.3 Diskussion zum Mechanismus .....	22
<b>5 Zusammenfassung .....</b>	<b>26</b>
<b>6 Ausblick .....</b>	<b>27</b>
<b>7 Experimenteller Teil .....</b>	<b>28</b>
7.1 Materialien & Methoden .....	28
7.2 Ausgangsverbindungen .....	29
7.3 Allgemeine Arbeitsanweisungen und Katalysevorschriften .....	30
7.4 Analytische Daten der Verbindungen .....	34
<b>KAPITEL II: DIREKTE HYDROCARBOXYLIERUNG .....</b>	<b>35</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>37</b>
<b>2 Stand der Forschung .....</b>	<b>38</b>

<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>43</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>44</b>
4.1	Untersuchung zur Wechselwirkung von CO <sub>2</sub> mit Rh-C-Verbindungen .....	44
4.1.1	Methodisches Vorgehen .....	44
4.1.2	Bildung von CO <sub>2</sub> -Addukt-Komplexen .....	46
4.1.3	Insertionsbarrieren und beeinflussende Parameter.....	50
4.1.4	Qualitative Orbitalanalyse.....	55
4.2	Computerchemische Analyse des Reaktionsnetzwerkes CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> und Olefin.....	56
4.2.1	Thermodynamische Betrachtungen .....	57
4.2.2	Entwicklung eines potenziellen Katalysezyklus für die Hydrocarboxylierung .....	59
4.2.3	Berechnung des Katalysezyklus der Hydrocarboxylierung.....	60
4.2.4	Mögliche Pfade für Nebenreaktionen.....	65
4.2.5	Reaktionssystem des N <sub>imin</sub> NN <sub>imin</sub> Komplexes .....	67
4.2.6	Reaktionssystem des PN <sub>py</sub> P-Komplexes .....	70
4.2.7	Reaktionssystem des N <sub>oxazol</sub> CN <sub>oxazol</sub> (-)-Komplexes.....	72
4.2.8	Vergleich der Reaktionsnetzwerke mit Hilfe des <i>Energetic Span Models</i> .....	74
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>80</b>
<b>7</b>	<b>Computerchemische Methoden</b> .....	<b>81</b>
<b>KAPITEL III: BIFUNKTIONELLE RUTHENIUMHYDRIDKOMPLEXE</b> .....		<b>83</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>85</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b> .....	<b>87</b>
2.1	Intermolekulare Metall/Lewis-Säure-Systeme.....	88
2.2	Intramolekulare Metall/Lewis-Säure-Systeme.....	89
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>95</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>96</b>
4.1	Wahl der Rutheniumausgangsverbindung .....	96
4.1.1	Untersuchung des Koordinationsverhaltens von <sup>Mes</sup> P∩B <sup>F</sup> .....	96
4.1.2	Untersuchung des Koordinationsverhaltens von P∩B.....	98
4.2	Synthese bifunktioneller Rutheniumhydridkomplexe.....	101
4.2.1	Synthese und Charakterisierung von CpRu(H)(CO)P∩B .....	101
4.2.2	Synthese und Charakterisierung von CpRu(H)(CO)P∩B <sup>F</sup> .....	104
4.2.3	Synthese und Charakterisierung von Cp <sup>*</sup> Ru(H)(CO)P∩B <sup>F</sup> .....	108
4.2.4	Vergleich der bifunktionellen Rutheniumhydridkomplexe .....	112

4.2.5	Weitere Syntheseversuche .....	116
4.3	Reaktivität der bifunktionellen Rutheniumhydridkomplexe .....	121
4.3.1	H-Cl-Austausch in chlorierten Lösungsmitteln .....	121
4.3.2	Protonierung durch Brønsted-Säuren .....	122
4.3.3	H-D-Austausch in deuterierten protischen Lösungsmitteln.....	126
4.3.4	Adduktbildung mit Lewis-Basen.....	129
4.3.5	Reaktivität gegenüber H <sub>2</sub> .....	135
4.3.6	Reaktivität gegenüber CO <sub>2</sub> .....	138
4.3.7	Reaktivität gegenüber Alkenen und Alkinen.....	139
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>143</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>145</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>147</b>
7.1	Materialien & Methoden.....	147
7.2	Ausgangsverbindungen.....	148
7.3	Allgemeine Arbeitsanweisungen und Katalysevorschriften .....	149
7.4	Synthesevorschriften und analytische Daten der Verbindungen .....	152
<b>8</b>	<b>Computerchemische Methoden</b> .....	<b>170</b>
<b>KAPITEL IV: MECHANISMEN DER TRANSFERHYDRIERUNG.....</b>		<b>171</b>
<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>173</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Forschung</b> .....	<b>174</b>
2.1	Mechanismen der Transferhydrierung .....	174
2.2	Computerchemische Untersuchungen zum Mechanismus der Transferhydrierung und verwandten Reaktionen .....	177
<b>3</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>181</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>182</b>
4.1	Experimentelle Ergebnisse zur Transferhydrierung mit [(PNP)Ru(H) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> )] .....	182
4.2	Aktive Katalysatorspezies und Initiationsphase .....	183
4.3	Dihydridmechanismus .....	185
4.4	Direkte Übertragung des Protons .....	188
4.5	Metall-Ligand-Kooperation.....	190
4.6	Outer-sphere-Mechanismen .....	194
4.7	Berechnung unter Lösungsmittelberücksichtigung.....	197
4.8	Auswertung der Ergebnisse mit Hilfe des <i>Energetic Span Models</i> .....	199
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>201</b>
<b>6</b>	<b>Computerchemische Methoden</b> .....	<b>203</b>

**ZUSAMMENFASSUNG DER DISSERTATION..... 207**

**SUMMARY OF THE THESIS ..... 209**

**LITERATURVERZEICHNIS ..... 211**

**VORABVERÖFFENTLICHUNGEN      227**

**LEBENS LAUF      229**

**EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG      231**

## Danksagung

Meinem Doktorvater **Prof. Dr. W. Leitner** möchte ich in besonderem Maße danken, mir das Vertrauen entgegengebracht zu haben - von außerhalb kommend - eine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe anfertigen zu dürfen, dafür hervorragende Arbeitsbedingungen geschaffen und mich persönlich in diversen Anfragen und Anträgen immer wieder unterstützt zu haben. Ich danke für viele kritische Diskussionen und Ihre Gabe in allen Ergebnissen etwas Positives zu finden, das motiviert weiterzumachen.

**Prof. Dr. J. Okuda** danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats sowie unzählige organisatorische Tätigkeiten, die das Graduiertenkolleg SeleCa ermöglichen!

Dem **Fonds der Chemischen Industrie** danke ich ganz herzlich für die finanzielle Unterstützung meines Projekts in Form des Kekulé-Stipendiums.

**Jürgen Klankermayer** und **Markus Hölscher** danke ich für die tagtägliche Betreuung meiner Arbeit, unzählige fachlich qualifizierte Diskussionen und ihre generelle Unterstützung dabei, im ITMC Forschung zu betreiben. Markus danke ich insbesondere für die von ihm stets geförderten Untergruppenunternehmungen und alle sonstigen gemeinsamen Aktivitäten in, um und neben dem Dienstlichen.

Computerchemischer Dank gebührt **Markus Hölscher** und **Andreas Uhe**, die mich in die Welt der Dichtefunktionale, Basissätze und Energiespannen eingeweiht haben. Sie haben mein Verständnis der Chemie damit nachhaltig bereichert. Zudem danke ich dem **Rechen- und Kommunikationszentrum** der RWTH Aachen University dafür, dass dieses neu erlangte Wissen in die theoretische Tat umgesetzt werden konnte.

**Ines Bachmann-Remy** danke ich für zahllose gemeinsame Stunden im NMR-Keller, für erleuchtende Einsichten über das Institutsleben und ihre so herrlich zackige Art Gespräche zu führen. **Sandra Brosinski** danke ich für ihre Hilfe bei verschiedensten NMR-Messungen und ihre stets gute Laune.

**Julia Wurlitzer**, **Hannelore Eschmann** und **Wolfgang Falter** möchte ich für die unschätzbare Hilfe bei der GC- und GC/MS-Analytik danken. **Frau Dittmer** danke ich für die Durchführung der HRMS-Analysen.

**Ralf Thelen** und seinem Team danke ich für die Unterstützung beim Hochdruckequipment und mechanische Hilfeleistungen, **Herrn Soika** für die Umsetzung persönlicher Glasgerätevorlieben, **Günter Wirtz** für administrative Computerangelegenheiten sowie **Thomas Müller** und **Stefan Aey** für schnelle Hilfe in Not mit Elektroarbeiten aller Art.

Meinen Forschungsstudenten und jetzigen Kollegen **Dominik Limper**, **Pascal Schmitz**, **Christoph Malbertz** und **Monika Krystof** danke ich für Ihren erheblichen Beitrag zu dieser Arbeit. Auch wenn nicht alle Eure Ergebnisse auf den folgenden Seite zu finden sind, ward Ihr mir doch alle eine große Hilfe!

Meiner Auszubildenden **Janine Keitner** danke ich für ihre Unterstützung bei der Laborarbeit und für das was ich durchs Ausbilden lernen durfte.

**Carina Merkens** und **Yiang Wang** danke ich für die röntgenkristallographischen Messungen sowie Hilfestellungen beim Lösen und Beschreiben der Kristallstrukturen, **Markus Hölscher** für das Lösen derselben.

**Christoph Ariaans** danke ich für die Einführung und Unterstützung beim Umgang mit den Programmen der statistischen Versuchsplanung.

Meinen Laborkollegen **Detlev Leimert**, **Andreas Uhe**, **Philipp Grande**, **Philipp Schleker** und **Kai Rohmann** danke ich für eine durchweg positive und motivierende Laboratmosphäre.

Ganz herzlicher Dank gilt **Dominique Peters** und **Philipp Schleker**: Dominique für seine ehrliche Freund- und Hilfsbereitschaft und Philipp für das gemeinsame Durchleben von Hochs und Tiefs des Laboralltags, ohne die obligatorischen 5-Minutenkaffeepausen hätte ich die Krisenzeiten einer Doktorarbeit wohl nicht überstanden. Dem organisiertesten Optimierer der Welt - **Philipp Oczipka** - danke für zahlreiche strukturierende Diskussionen und wertvolle Tipps. **Javed Ahmad** danke ich auch für die fruchtbare Zusammenarbeit, vor allem aber für die geplant kunstvolle Verwirrtheit, die ihn zu einem einzigartigen Mensch und Freund macht. Ich danke dem spielreichen **Andi** für Lebensphilosophien, der eisbärenden **Eisbärin** und der ironische-*lachsamen* **Sonja H.** für heiter bis wolkige – doch meist heitere – Unterredungen, meiner Reise- und Hüpfgefährtin **Sonja W.** für die Starthilfe in Aachen, **Gunanathan** für seine chemische Weisheit und seine indische Lebensfreude, **Bin** für seine Meisterkochkünste und **Wenjing** für den Chinesischunterricht.

Den Arbeitsgruppen Leitner und Liauw danke ich für eine überaus angenehme Arbeitsatmosphäre und eine unvergessliche Zeit am ITMC.

Meinem Bruder **Nikolai**, **Michael Tauchert** und **Markus Hölscher** danke ich für die Durchsicht des Manuskripts dieser Arbeit und für viele hilfreiche Kommentare.

Zuletzt und doch am meisten danke ich meiner Familie, **meinen Eltern und Geschwistern** für die bedingungslose Unterstützung und den Rückhalt, den sie mich immer haben spüren lassen. Danke!!!

## Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylacetonat
AcOH	Essigsäure
Äq.	Äquivalente
ATR	<i>attenuated total reflexion</i> (dt. abgeschwächte Totalreflexion)
H-9-BBN	9-Borabicyclo(3.3.1)nonan Dimer
beob.	beobachtet
bipy	2,2'-Bipyridin
ca.	circa
CBS	<i>complete basis set</i> (dt. kompletter Basissatz)
cod	Cyclooctadien
Cp / Cp*	Cyclopentadienyl / Pentamethylcyclopentadienyl
cyclam	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DoE	<i>design of experiments</i> (dt. statistische Versuchsplanung)
dppp	1,3- <i>bis</i> -(Diphenylphosphino)propan
dpvp	Diphenylvinylphosphan
dt.	deutsch
ECP	<i>effective core potential</i> (dt. effektives Kernpotenzial)
ES(M)	<i>energetic span (model)</i> (dt. Energiespanne(n) (Modell))
ESI	<i>electrospray ionisation</i> (dt. Elektrospray-Ionisation)
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (dt. und andere)
FLP	frustriertes Lewis-Säure/Lewis-Base-Paar
FT	FISCHER-TROPSCH
GC	Gaschromatografie
ggf.	gegebenenfalls
Gl.	Gleichung
$h_{1/2}$	Halbwertsbreite
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i> (dt. höchstes besetztes Molekülorbital)
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i> (dt. hochauflösende Massenspektrometrie)
Intramol.	intramolekular
IR	Infrarot
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (dt. Internationale Vereinigung für reine und angewandte Chemie)
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator

---

konz.	Konzentriert(e)
Lösm.	Lösungsmittel
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i> (dt. niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MAO	Methylaluminoxan
Mechn.	Mechanismus
Mio.	Millionen
MO	Molekülorbital
MOCC	<i>metallorganic cooperative catalysis</i> (dt. metallorganisch kooperative Katalyse)
MP2	MØLLER-PLESSET-Theorie/-Ansatz zweiter Ordnung
MPV	MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY
MS	Massenspektrometrie
NBO	<i>natural bond orbitals</i> (dt. natürliche Bindungorbitale)
NHC	N-heterozyklisches Carben
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (dt. kernmagnetische Resonanz)
Nr.	Nummer
PCM	<i>polarizable continuum model</i> (dt. Modell des polarisierbaren Kontinuums)
PES	<i>potential energy surface scan</i> (dt. Potenzialhyperflächenscan)
ppm	<i>parts per million</i> (dt. Anteile pro Million)
Prod.	Produkt
RT	Raumtemperatur
RuBisCO	D-Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase/-Oxygenase
TDI	<i>TOF determining intermediate</i> (dt. TOF bestimmendes Intermediat)
TDTS	<i>TOF determining transition state</i> (dt. TOF bestimmender Übergangszustand)
Temp.	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TOF	<i>turnover frequency</i> (dt. Umsatzfrequenz)
TON	<i>turnover number</i> (dt. Umsatzzahl)
TS	<i>transition state</i> (dt. Übergangszustand)
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
S.	Seite
sog.	sogenannte(r)
VE	Valenzelektronen
vgl.	vergleiche
( <i>r</i> )WGSR	( <i>reverse</i> )-Wassergas- <i>shift</i> -Reaktion (dt umgekehrte Wassergas- <i>shift</i> -Reaktion)

## Motivation und Aufbau dieser Arbeit

Katalyse gilt als Schlüsseltechnologie des 20. Jahrhunderts. Man schätzt, dass heutzutage etwa 90 % aller Produktionsprozesse in der chemischen Industrie katalysiert ablaufen.<sup>[1]</sup> Ein Viertel des Bruttosozialproduktes wird direkt oder indirekt dank der Katalyse erwirtschaftet, was dazu führt, dass der Markt für Katalysatoren auf jährlich ca. 13 Milliarden US-Dollar gewachsen ist.<sup>[2]</sup> Katalyse spielt dabei in ganz verschiedenen Bereichen eine Rolle: Die Lebensmittelindustrie setzt Enzyme also Biokatalysatoren ein, um Brot, alkoholische Getränke oder hochwertige Säfte herzustellen. Für die Umwelt ist es wichtig, dass Autokatalysatoren gut funktionieren, um die Belastung an Abgasen zu minimieren. Aber auch Plastik, Dünger oder eine nachhaltige Energie- und Rohstoffversorgung wären ohne geeignete Katalysatoren nicht denkbar. Und das enorme Potenzial der Katalyse ist mit den heutigen Techniken noch lange nicht ausgeschöpft.

Die Suche nach Katalysatorsystemen für immer neue Anwendungen ist ein entscheidender Bestandteil der aktuellen chemischen Forschung sowohl in Industrie als auch an freien Forschungseinrichtungen und Universitäten. Prinzipiell können dabei mehrere Ansätze unterschieden werden. Die heuristische Verfahrensweise erlaubt die Optimierung eines Katalysatorsystems ausgehend von einer Anfangszusammensetzung durch systematische Variation einzelner Bestandteile. Die Anfangsbedingungen werden dabei entweder durch Vergleich mit literaturbekannten Systemen oder - in modernen Varianten - über kombinatorische Hochdurchsatz-*screenings* von Katalysatorbibliotheken erhalten. Eine komplementäre Herangehensweise bietet das Maßschneidern von Katalysatoren durch rationales Design. Funktionalitäten werden dabei zweckmäßig miteinander kombiniert um gezielt synergistische Effekte zu erwirken. Die Voraussetzung für die Entwicklung von Katalysatoren nach diesem Prinzip ist, dass ausreichend Vorwissen über die einzelnen Katalysatorkomponenten und deren Wechselwirkung vorliegt. So werden z.B. computerchemische Berechnungen immer häufiger als prädiktives Werkzeug eingesetzt, um neue Strukturvorschläge für rational entworfene Katalysatoren zu liefern.

Ein zentrales Forschungsfeld der heutigen Katalysatorentwicklung betrifft die Aktivierung kleiner Moleküle (engl. *small molecules*).<sup>[3]</sup> Darunter versteht man zwei und dreiatomige meist gasförmige Verbindungen wie CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub>, die als vielversprechende Rohstoffe der Zukunft gehandelt werden. Zwar sind diese Moleküle ungiftig, günstig und – mit Ausnahme von H<sub>2</sub> – auch reichlich in der Natur vorhanden, doch erschwert ihre Inertheit und Stabilität den allgemeinen Einsatz dieser Rohstoffe bislang maßgeblich. Eine große Herausforderung für die Katalysatorentwicklung besteht zudem darin, diese Moleküle für atomökonomische Umsetzungen zugänglich zu machen, die den Prinzipien der *green chemistry* genügen.

In dieser Arbeit werden verschiedene Konzepte zur homogenkatalytischen Aktivierung kleiner Moleküle vorgestellt. Die Schwerpunkte liegen dabei auf der Entwicklung neuer atomökonomischer Umsetzungen von CO<sub>2</sub> und Wasserstoffübertragungsreaktionen. Es kommen sowohl die zuvor erwähnten

Konzepte zur Katalysatorentwicklung durch systematische Variation von Ausgangsparametern als auch das rationale Design von neuen Katalysatorkomplexen zum Einsatz. Einen besonderen Stellenwert nimmt die Wahl der Liganden ein, deren elektronische und sterische Einflüsse auf das Zentralmetall die Reaktivität der Komplexe maßgeblich beeinflussen. Als gemeinsames Element der untersuchten Katalysatorsysteme werden Hydridliganden eingesetzt, deren Reaktivität die Aktivierung von inerten kleinen Molekülen begünstigen soll.

In den ersten beiden Kapiteln geht es um eine neue Methode zur stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub>. Durch Umsetzung von Olefinen mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> soll es durch Wahl eines geeigneten Katalysators möglich werden, die atomökonomische Addition der beiden kleinen Moleküle unter Erhalt von Carbonsäuren zu erreichen. Für diese bislang noch nicht experimentell realisierte Reaktion gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze: Die indirekte Hydrocarboxylierung durch Kombination einer *reverse-Wassergas-shift*-Reaktion mit der konventionellen Hydroxycarbonylierung und die direkte Hydrocarboxylierung ohne vorherige CO<sub>2</sub>-Konvertierung. Der erste Ansatz wird in Kapitel I verfolgt: Um die Idee der Tandemreaktionssequenz zu verwirklichen, werden ausgehend von literaturbekannten Katalysatorsystemen der Einzelreaktionen, Parameter und Komponenten der Zusammensetzung systematisch modifiziert und optimiert. In Kapitel II wird hingegen die direkte Hydrocarboxylierung mit computerchemischen Methoden untersucht. Dabei werden zuerst Ligandeneinflüsse auf die CO<sub>2</sub>-Rh-Wechselwirkung betrachtet, um die daraus gewonnenen Erkenntnisse für die Berechnung verschiedener potenzieller Katalysezyklen zu nutzen.

Das dritte und vierte Kapitel behandelt Wasserstofftransferreaktionen, die durch Rutheniumhydridkomplexe vermittelt werden. In Kapitel III liegt dabei der Fokus auf der Synthese und Untersuchung grundlegender Reaktivitätscharakteristika einer konzeptionell neuen Art bifunktioneller Komplexe, die potenziell als kooperative Katalysatoren fungieren können. Durch Kombination der reaktiven Rutheniumhydridkomponente mit einer flexiblen starken Lewis-Säure-Funktionalität im Ligandengerüst, treten kooperative Effekte auf, die zur Aktivierung kleiner Moleküle genutzt werden können. Eine ähnliche Form der Metall-Ligand-Kooperativität bzw. des Konzepts der *non-innocent ligands* zur Aktivierung kleiner Moleküle wird in Kapitel IV vorgestellt. In diesem Abschnitt wird der Mechanismus der Transferhydrierung von Ketonen vermittelt durch nichtklassische Rutheniumhydridkomplexe mit Hilfe von computerchemischen Methoden aufgeklärt.

Jedes Kapitel dieser Arbeit ist in sich gegliedert und enthält jeweils Einleitung, Ergebnisse und Zusammenfassung. Zum einfacheren Nachschlagen der Referenzen ist am Ende der Arbeit jedoch ein gemeinsames Literaturverzeichnis angelegt. Obwohl generell versucht wurde Anglizismen in dieser Arbeit zu vermeiden, sind einige feststehende Begriffe aus der englischen Literatur übernommen worden, wenn sie Fachtermini darstellen, die kein deutsches Äquivalent besitzen.

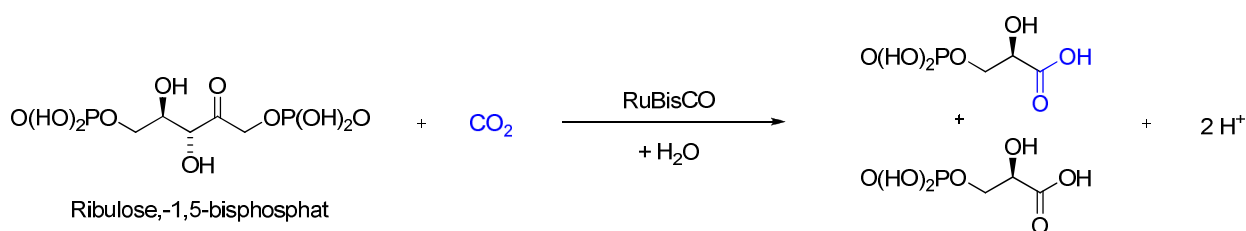
## **Kapitel I:**

Experimentelle Arbeiten zur  
Indirekten Hydrocarboxylierung  
von Olefinen und Alkoholen  
mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>



# 1 Einleitung

Das Enzym D-Ribulose-1,5-Bisphosphat-Carboxylase/-Oxygenase (RuBisCO) ist der auf Erden am häufigsten vorkommende Biokatalysator.<sup>[4]</sup> Umgerechnet, entfallen auf jeden Erdenbürger eine Masse von rund 10 kg RuBisCO. Die Reaktion, die von diesem pflanzlichen Enzym im Rahmen der Photosynthese katalysiert wird, besteht in der Fixierung von CO<sub>2</sub> unter Bildung von Carbonsäuren. Konkret wird das CO<sub>2</sub>-Molekül von einem Lysin-Rest aktiviert und vermittelt durch einen Magnesium-Kofaktor unter Spaltung einer C-C-Bindung an das Substrat D-Ribulose-1,5-Bisphosphat addiert (Schema 1.1).



**Schema 1.1.** Biologische Fixierung von Kohlenstoffdioxid, katalysiert durch das Enzym RuBisCO.

In der Energiewirtschaft fällt CO<sub>2</sub> als ungenutztes Abfallprodukt im Megatonnenmaßstab an. Zusammen mit den Derivaten HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> stellt es die größte Kohlenstoffquelle der Welt dar und übertrifft fossile Rohstoffe dabei um Größenordnungen. Eine stoffliche Nutzung dieses günstigen und ungiftigen C1-Bausteins wäre somit sowohl aus ökologischen als auch aus ökonomischen Gesichtspunkten äußerst attraktiv.<sup>[5]</sup> Daher ist es nicht überraschend, dass Forschungsbemühungen dieses Ziel zu erreichen schon lange unternommen werden<sup>[6]</sup> und in jüngster Zeit eine starke Dynamik entwickelt haben.<sup>[7]</sup>

Einige Methoden CO<sub>2</sub> als C1-Fragment in chemischen Synthesen einzusetzen haben schon den Schritt der industriellen Realisierung geschafft. Dazu zählen Harnstoff-, Methanol-, Carbonat- oder KOLBE-SCHMITT-Synthesen. Katalytische Verfahren, in denen CO<sub>2</sub> in Analogie zum biologischen Prozess atomökonomisch dazu eingesetzt wird Carboxylgruppen in organischen Molekülen aufzubauen, sind hingegen kaum erforscht. Eine neue Syntheseroute um Carbonsäuren aus Olefinen, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu erhalten, wäre allerdings sehr reizvoll, da sich ein derartiges Verfahren nahtlos in die Prozesse der chemischen Industrie einbinden ließe. Auch der Bedarf dafür besteht: Jährlich werden eine Vielzahl von Carbonsäuren großtechnisch im Hunderttausendtonnenmaßstab produziert.<sup>[8]</sup> Dabei kommen heute vor allem Carbonylierungs- und Oxidationsverfahren zum Einsatz, die stets mit erheblichen Sicherheitsrisiken und enormer Abfallproduktion verbunden sind. Eine nachhaltige Substitution derartiger Verfahren unter Verwendung katalytischer Methoden zur CO<sub>2</sub>-Nutzung ist somit höchst erstrebenswert.

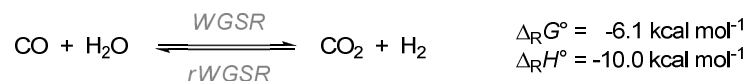
## 2 Stand der Forschung

In der vorliegenden Studie soll eine neue Methode zur Carbonsäurensynthese ausgehend von CO<sub>2</sub> als C1-Rohstoff entwickelt werden. Zur Einführung in das Themengebiet werden in den folgenden zwei Unterkapiteln das Wassergasgleichgewicht und alternative CO-Quellen für Carbonylierungsreaktionen vorgestellt, auf die in späteren Kapiteln mehrfach zurückgegriffen wird.

In den folgenden Kapiteln werden häufig die Begrifflichkeiten „Hydrocarboxylierung“ und „Hydroxycarbonylierung“ verwendet. Dabei wird der Begriff „Hydrocarboxylierung“ allgemein für Reaktionen verwendet, bei denen aus einem Olefin eine gesättigte Carbonsäure hervorgeht, formal also ein Wasserstoffatom und eine Carboxylgruppe an eine Doppelbindung addiert werden. Der Begriff „Hydroxycarbonylierung“ wird hingegen in seiner speziellen, historischen Form verwendet, für Hydrocarboxylierungen von Olefinen, in denen CO und Wasser als Reagenzien eingesetzt werden.

### 2.1 Das Wassergasgleichgewicht

Synthesegas stellt seit Jahrzehnten einen Grundpfeiler der chemischen Industrie dar.<sup>[9]</sup> Die Herstellung von CO und H<sub>2</sub> kann dabei über mehrere Verfahren erfolgen (*steam reforming*, Kohlevergasung, ...), die jeweils zu unterschiedlichen Zusammensetzungen des Gasgemisches führen. Je nach Verwendung des Synthesegases werden jedoch definierte CO:H<sub>2</sub>-Verhältnisse gebraucht. Für die FISCHER-TROPSCH-Synthese (FT-Synthese) wird zum Beispiel ein Idealverhältnis des H<sub>2</sub>:CO-Gemisches von 2:1 benötigt.<sup>[10]</sup> Im HABER-BOSCH-Prozess zur Ammoniaksynthese stellt Kohlenmonooxid sogar ein Katalysatorgift dar und muss vollständig aus dem Synthesegasgemisch entfernt werden.<sup>[11]</sup> Die genaue Einstellung des CO:H<sub>2</sub>-Verhältnisses kann dazu durch Umsetzung des Synthesegases mit Wasserdampf über das Wassergasgleichgewicht stattfinden (Schema 2.1).<sup>[12]</sup> Dabei wird die Reaktion von CO mit H<sub>2</sub>O als Wassergas-*shift*-Reaktion (WGSR) bezeichnet und die Rückreaktion von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> als *reverse*-Wassergas-*shift*-Reaktion (*r*WGSR).



**Schema 2.1.** Das Wassergasgleichgewicht mit thermodynamischen Daten.

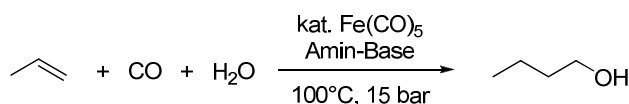
Bei der Wassergas-*shift*-Reaktion handelt es sich um einen exothermen und exergonen Prozess. Die Gleichgewichtskonstante dieser Umsetzung sinkt mit steigender Temperatur.<sup>[12]</sup> Somit ist die Reaktion thermodynamisch bei niedrigen Temperaturen begünstigt. Um eine möglichst hohe Ausbeute an Wasserstoff zu erhalten sollte die Reaktion daher bei niedrigen Temperaturen ablaufen. Bei Raumtemperatur weist die Reaktion allerdings eine Halbwertszeit von etwa 47 Jahren auf, kinetisch sind daher hohe Temperaturen vorteilhafter.<sup>[13]</sup> Idealbedingungen werden nur unter Einsatz eines Katalysators

erhalten, der bei relativ niedrigen Temperaturen arbeitet, bei denen das Gleichgewicht noch auf Seiten von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> liegt.

Industriell ist die WGSR heutzutage in einer zweistufigen Fahrweise realisiert.<sup>[14]</sup> In dem zuerst ablaufenden Hochtemperaturprozess (350–450°C) wird Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als heterogener Katalysator eingesetzt. Im nachgeschalteten Niedertemperaturprozess (180–250°C) dient dann CuO-ZnO als Katalysator. Dabei ist CuO-ZnO sehr viel aktiver, so dass nach dem Niedertemperaturprozess ein CO-Gehalt von < 0.3% erhalten werden kann.<sup>[15]</sup> Der Niedertemperaturkatalysator ist allerdings sehr empfindlich gegenüber Sulfiden und Thiolen, die während des Hochtemperaturprozesses entfernt werden müssen. Nach dem Hochtemperaturprozess enthält das Produktgemisch noch mindestens 3 % CO.<sup>[16]</sup>

Auf der Suche nach Katalysatoren, die bei immer mildereren Bedingungen und niedrigeren Temperaturen aktiv sind, wurden auch diverse homogenkatalytische Systeme untersucht.<sup>[17]</sup> Dabei stellten sich einfache Metallcarbonyle wie Fe(CO)<sub>5</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> oder M(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo, W) unter basischen Bedingungen als aktive Verbindungen heraus, die schon bei < 180°C Wasserstoff erzeugen.<sup>[18]</sup> Kürzlich konnte der Mechanismus, nach dem diese Katalysatoren arbeiten, per DFT-Methoden nachvollzogen werden.<sup>[19]</sup> Auch phosphanmodifizierte Rhodiumhydridkomplexe konnten unter basischen Bedingungen als WGSR-Katalysatoren identifiziert werden.<sup>[20]</sup> Hingegen sind für saure Bedingungen bis dato nur sehr wenige Katalysatoren beschrieben.<sup>[17e, 21]</sup> Ein erfolgversprechendes System aus [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und HCl/NaI in Essigsäure wurde von EISENBERG *et al.* patentiert und mechanistisch untersucht.<sup>[22]</sup>

Die Systeme zur homogenkatalytischen WGSR konnten bald auch in Kombinations- oder Tandemkatalysen eingesetzt werden. So ist es möglich aus CO und H<sub>2</sub>O *in situ* H<sub>2</sub> zu erzeugen, der für Alkoholsynthesen<sup>[23]</sup>, Hydroformylierungen<sup>[24]</sup> und Hydrierungen<sup>[25]</sup> genutzt werden kann (Schema 2.2).

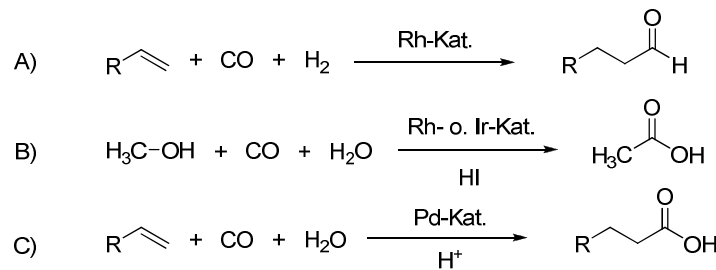


**Schema 2.2.** Alkoholsynthese nach REPPE über kombinierte WGSR/Hydroformylierung/Hydrierung.<sup>[23]</sup>

Die Umkehrreaktion des Wassergasgleichgewichts - also die *reverse*-Wassergas-*shift*-Reaktion - läuft für gewöhnlich als unkatalysierter<sup>[26]</sup> Hochtemperaturprozess (< 900°C) oder heterogenkatalysierter<sup>[27]</sup> Niedertemperaturprozess ab (100–500°C). Doch auch hier sind in der Literatur vereinzelte Beispiele molekularer Katalysatoren zu finden. So berichteten HIRAI *et al.* schon 1974 davon, dass bei der Umsetzung von [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit CO<sub>2</sub> der Komplex [RhCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] erhalten wird, was als stöchiometrische *r*WGSR angesehen werden kann.<sup>[28]</sup> SASAKI *et al.* stellten 1994 einen Rutheniumkatalysator vor, mit dem die *r*WGSR bei 180°C in TONs von bis zu 25 katalysiert wird.<sup>[29]</sup> Zuletzt schlugen LIU *et al.* basierend auf DFT-Rechnungen Mangan- und Eisenkomplexe mit β-Diketiminatoliganden als Homogenkatalysatoren für die *r*WGSR vor.<sup>[30]</sup>

## 2.2 Alternative CO-Quellen in Carbonylierungsreaktionen

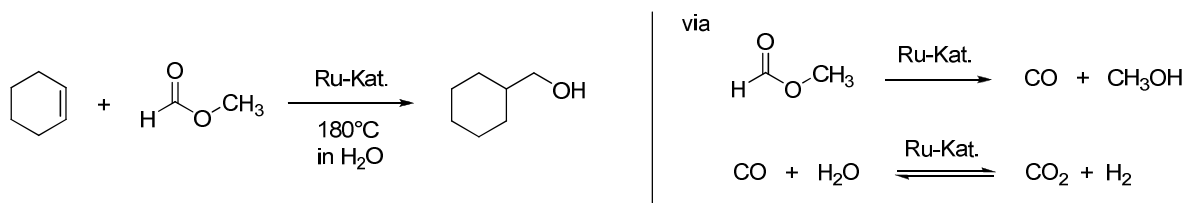
Über Carbonylierungsreaktionen werden heutzutage etliche Grund- und Feinchemikalien erhalten.<sup>[31]</sup> Zugleich stellen Carbonylierungsreaktionen bezogen auf die Jahresproduktion die wichtigsten Beispiele für die Anwendung homogener Katalyse in der Industrie dar. So wurden 2008 ca. 10.4 Mio. t Oxo-Alkohole über die Hydroformylierung von Olefinen gewonnen (Schema 2.3 A).<sup>[32]</sup> Mit einer Jahresproduktion von etwa 7 Mio. t steht die Produktion von Essigsäure über die homogenkatalysierte Carbonylierung von Methanol dem kaum nach (Schema 2.3 B).<sup>[33]</sup> Die mechanistisch verwandte Hydroxycarbonylierung von Alkenen und Alkinen, spielte historisch eine wichtige Rolle in der Acrylsäure-Synthese, ist jedoch heute größtenteils durch heterogen katalysierte Prozesse ersetzt.<sup>[34]</sup> Für die enantioselektive Synthese von Carbonsäuren ist die Pd-katalysierte Hydroxycarbonylierung jedoch auch heute noch eine vielfach eingesetzte Methode (Schema 2.3 C).<sup>[35]</sup>



**Schema 2.3.** Allgemeine Reaktionsgleichungen der Hydroformylierung (A), der Carbonylierung von Methanol (B) und der Hydroxycarbonylierung (C).

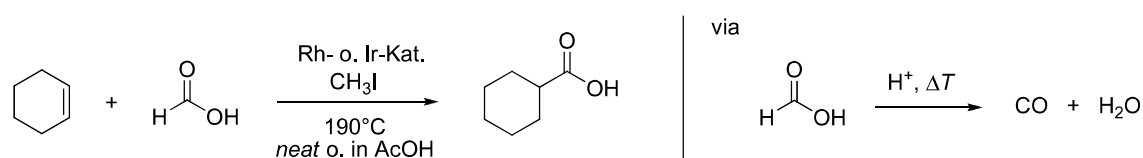
Allen zuvor aufgeführten Carbonylierungsreaktionen ist der Einsatz von Synthesegas oder zumindest Kohlenstoffmonooxid gemein. Daher sind Carbonylierungsmethoden mit entscheidenden praktischen Nachteilen verbunden, die ihre Anwendbarkeit mindern: Die problematische Handhabung des toxischen CO-Gases sowie Sicherheitsaspekte von dessen Lagerung und Transport schränken eine einfache Ausbreitung der Methoden im Labormaßstab ein.<sup>[32c]</sup> Schon seit mehreren Jahrzehnten wird daher intensiv nach alternativen CO-Quellen geforscht, die einen uneingeschränkteren Einsatz im Labor erlauben.<sup>[36]</sup>

Leichter handhabbare und weniger giftige Substitute für gasförmiges CO sind Ameisensäureester und -amide. So wurde Methylformiat schon 1983 als CO-Ersatz für die Hydroveresterung von Ethen vorgeschlagen.<sup>[37]</sup> Einige Jahre später gelang über dieselbe CO-Quelle auch die kombinierte Hydroformylierung-Hydrierung von Cyclohexen in wässrigem Milieu (Schema 2.4).<sup>[38]</sup> Mechanistisch verläuft diese Umsetzung über die Zersetzung des Formiats zu CO und Methanol, gefolgt von einer WGS, so dass sowohl CO als auch H<sub>2</sub> *in situ* im Reaktionssystem erzeugt werden können.



**Schema 2.4.** Kombinierte Hydroformylierung-Hydrierung von Cyclohexen mit Methylformiat als CO/H<sub>2</sub>-Quelle.

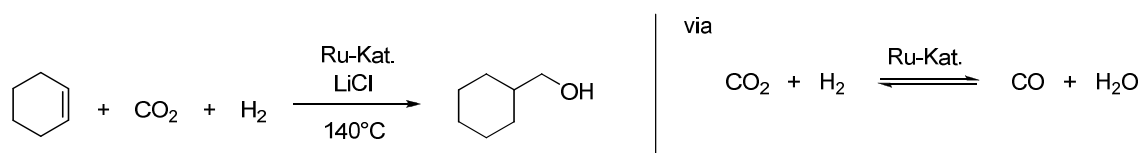
Auch reine Ameisensäure kann als Alternative für gasförmiges CO dienen. Über die säureinduzierte Zersetzung von Ameisensäure kann in konzentrierter Schwefelsäure bei nur 0 – 15°C gasförmiges CO generiert werden. KOCH und HAAF nutzten dies schon 1958 für eine milde und drucklose Variante einer unkatalysierten Synthese tertiärer Carbonsäuren ausgehend von Olefinen oder Alkoholen.<sup>[39]</sup> Erst 45 Jahre später berichteten SIMONATO *et al.* von Rh- und Ir-katalysierten Versionen dieser Reaktion.<sup>[40]</sup> Dabei verläuft die Umsetzung zwar selektiver und die Produktpalette konnte auf sekundäre und primäre Carbonsäuren erweitert werden, doch sind durch den Verzicht auf konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> für die Zersetzung der Ameisensäure nun Temperaturen von bis zu 190°C notwendig. Als aktive Spezies werden von den Autoren anionische Rhodium- bzw. Iridiumiodidkomplexe angenommen, die denen der Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure ähneln. Erst in 2012 wurde ein Ru-basiertes System beschrieben, mit dessen Hilfe eine Ameisensäure/Natriumformiat-Kombination als CO-Quelle für Hydroformylierungs-Hydrierungs-Sequenzen von Olefinen genutzt werden können.<sup>[41]</sup>



**Schema 2.5.** Hydroxycarbonylierung von Cyclohexen mit Ameisensäure als CO-Quelle.

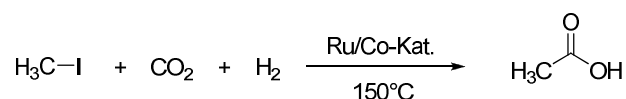
Neben den erwähnten Ameisensäurederivaten konnten auch Aldehyde und Alkohole erfolgreich als Kohlenstoffmonooxid-Substitute eingesetzt werden. Ausgehend von einem Kohlenstoffmonooxid-Donor kann CO über eine PAUSON-KHAND-Reaktion in andere Substrate inkorporiert werden.<sup>[42]</sup> Die Autoren prägten für derartige Reaktionen daher auch den Begriff *Transfercarbonylierungen* in Anlehnung an Transferhydrierungsprozesse. Bei etwas härteren Bedingungen dient sogar wässrige Formaldehyd-Lösung als CO-Quelle.<sup>[43]</sup> Kürzlich konnte gezeigt werden, dass auch verschiedene Alkohole rhodiumkatalysiert *in situ* zum Aldehyd dehydriert und anschließend decarbonyliert werden können, so dass sie ebenfalls als CO-Ersatz dienen.<sup>[44]</sup>

Über die *reverse-Wassergas-shift*-Reaktion kann günstiges, ungiftiges CO<sub>2</sub> zu CO konvertiert werden (vgl. Kap. 2.1). Dies bietet somit einen bislang wenig beachteten, alternativen Zugang zu CO. HAN *et al.* entwickelten 1999 dieser Strategie folgend den sog. CAMERE-Prozess (*carbon dioxide hydrogenation to form methanol via reverse water gas shift reaction*).<sup>[45]</sup> Bei diesem zweistufigen Prozess wird CO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub> zuerst zu CO und H<sub>2</sub>O umgesetzt, das dann im zweiten Schritt zur Methanolsynthese eingesetzt wird. Beide Prozessschritte sind dabei heterogen katalysiert. Die *reverse-Wassergas-shift*-Reaktion kann weiterhin dazu eingesetzt werden FT-Synthesen mit CO<sub>2</sub>-angereichertem Synthesegas durchzuführen.<sup>[46]</sup> Dabei läuft die entsprechende Konvertierungsreaktion am selben heterogenen Katalysator ab, wie die FT-Reaktion selbst. Bei einer Weiterentwicklung dieses Verfahrens und ausreichenden H<sub>2</sub>-Quellen, könnte CO<sub>2</sub> als Rohstoff für die Herstellung von Ethen oder Propen dienen.<sup>[47]</sup>



**Schema 2.6.** Kombinierte Hydroformylierung-Hydrierung von Cyclohexen mit  $\text{CO}_2$  als CO-Quelle.

Eine homogenkatalytische Anwendung der *r*WGSR zur Nutzung von  $\text{CO}_2$  als Rohstoff geht auf SASAKI und TOMINAGA zurück.<sup>[48]</sup> Dabei war es den Autoren möglich die zuvor von ihnen entwickelte homogenkatalysierte *r*WGSR<sup>[29]</sup> mit der Hydroformylierung von Olefinen zu koppeln. Aufgrund der Hydrieraktivität des eingesetzten Rutheniumkatalysators werden die dabei primär erhaltenen Aldehyde jedoch instantan zu den entsprechenden Alkoholen reduziert (Schema 2.6). An diesem System ist besonders beeindruckend, dass durch den Einsatz von Chloridsalzen als Promotoren, die Hydrierung des Olefins als Nebenreaktion nahezu vollständig unterdrückt werden kann.<sup>[49]</sup>



**Schema 2.7.** Carboxylierung von Methyljodid ausgehend von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$ .

Einem ähnlichen Ansatz folgend, erreichten FUKUOKA und KOMIYA *et al.* die Carboxylierung organischer Iodide (Schema 2.7).<sup>[50]</sup> Unter Verwendung von bimetallicen Ru/Co- oder Ni/Co-Katalysatorsystemen konnten TON-Werte von bis zu 17 erhalten werden. In diesem Fall konnte CO sogar explizit in der Gasphase nachgewiesen und auf das Ablaufen einer *r*WGSR zurückgeführt werden. Jedoch sahen die Autoren dies als Nebenreaktion an und schlugen einen Katalysezyklus für die Carboxylierung vor, der einen direkten  $\text{CO}_2$ -Insertionschritt enthält.

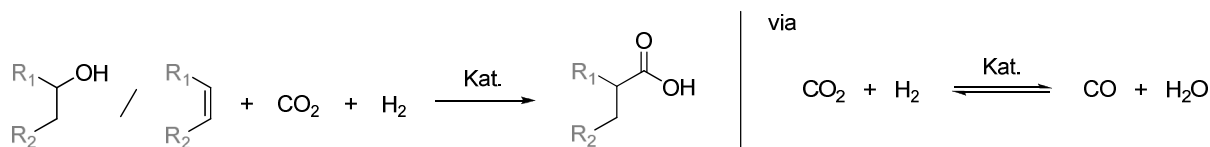
### 3 Zielsetzung

Generelles Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung von neuen homogenkatalytischen Wegen zur Aktivierung kleiner inerter Moleküle. Im ersten Themenkomplex liegt der Schwerpunkt dabei auf der stofflichen Nutzung von Kohlenstoffdioxid. Insbesondere soll eine Methode entwickelt werden, die die wasserstoffvermittelte Addition von  $\text{CO}_2$  an Olefine unter Erhalt von Carbonsäuren ermöglicht. Diese Hydrocarboxylierung stellt eine gleichermaßen attraktive und neuartige, atomökonomische Form der  $\text{CO}_2$ -Verwertung dar.

Im Kapitel I soll ein indirekter Ansatz für die Hydrocarboxylierung verfolgt werden. Dabei soll die Addition von  $\text{CO}_2$  an Olefine über eine Tandem-Reaktionssequenz realisiert werden, bestehend aus einer *reverse*-Wassergas-*shift*-Reaktion, in der  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  konvertiert wird, und der nachfolgenden Carbonylierung von Olefinen zu Carbonsäuren. Zur strukturierten Herangehensweise müssen folgende Teilaspekte adressiert werden:

- *reverse*-Wassergas-*shift*-Aktivität von Katalysatorsystemen in homogener Phase unter sauren Bedingungen, da dies eine Voraussetzung für die Carbonylierung von Olefinen zu Carbonsäuren darstellt.
- Systematische Modifikation derartiger Katalysatorsysteme, um die angestrebte Tandem-Reaktionssequenz zu ermöglichen.
- Optimierung der Versuchsbedingungen zur Steigerung von Ausbeute und Selektivität der Transformation.
- Mechanistisches Verständnis der einzelnen Komponenten des Katalysatorsystems.

Aufgrund der formalen Ähnlichkeit zur Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure, sollen zudem neben Olefinen auch Alkohole als Substrate für die indirekte Hydrocarboxylierung getestet werden (Schema 3.1).



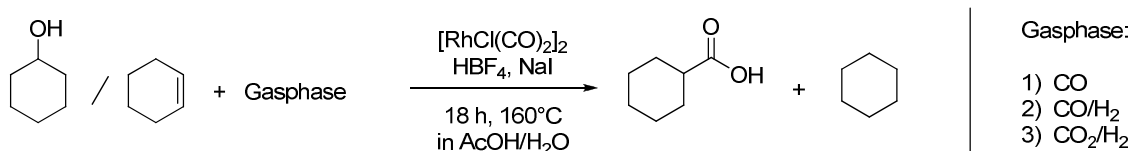
**Schema 3.1.** Hydrocarboxylierung von Alkoholen und Olefinen unter *r*WGSR-Aktivität zur Nutzung von  $\text{CO}_2$ .

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Kapiteln wird die gezielte Suche nach einem Katalysatorsystem beschrieben, das die Hydrocarboxylierung von Alkoholen oder Olefinen mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  ermöglicht. Als Ausgangspunkte für diese Studien dienen verschiedene literaturbekannte Vorarbeiten zum Thema homogenkatalysierter Wassergas-*shift*- und Carbonylierungsreaktionen. Teile der experimentellen Arbeiten dieses Projektes wurden von *Monika Krystof* im Rahmen eines Masterforschungsprojektes durchgeführt.

### 4.1 Carboxylierung mit einem WGSR-Katalysatorsystem

Wie in Kapitel 3 näher erläutert wurde, besteht die Idee dieses Ansatzes zur stofflichen Nutzung von  $\text{CO}_2$  in der Kombination aus *reverse*-Wassergas-*shift*-Reaktion zur Erzeugung von  $\text{CO}$ , das dann *in situ* in einer Hydroxycarbonylierung zur Synthese von Carbonsäuren genutzt wird. Aus der Literatur ist bekannt, dass derartige Carbonylierungen zur Erzeugung von Carbonsäuren im sauren Milieu ablaufen (vgl. Kap. 2.2). Homogene Katalysatorsysteme für die (*reverse*)-Wassergas-*shift*-Reaktion arbeiten hingegen, wie in Kapitel 2.1 ausgeführt, meist im basischen Milieu. Eine Ausnahme von dieser Regel beschrieben EISENBERG *et al.*, die ein Rhodiumkatalysator in Essigsäure mit Iodid-Promotoren für die homogenkatalytische WGSR einsetzten.<sup>[22a]</sup> Sehr ähnliche Bedingungen werden beim industriellen Monsanto-Prozess<sup>[33a]</sup> zur Synthese von Essigsäure genutzt, so dass sie auch einen logischen Ansatzpunkt für die hier verfolgte Tandemkatalyse-Strategie bilden.



**Schema 4.1.** Versuche zur Carbonylierung von Cyclohexanol und Cyclohexen unter Einsatz des Katalysatorsystems zur WGSR nach EISENBERG *et al.*

In einer ersten Versuchsreihe sollte daher ausgehend von dem EISENBERG-System die Aktivität in Carbonylierungsreaktionen untersucht werden. Dazu wurde das Katalysatorsystem aus  $\text{Rh}/\text{HBF}_4/\text{NaI}$  in Essigsäure/Wasser unter drei verschiedenen zusammengesetzten Gasphasen mit den Substraten Cyclohexanol und Cyclohexen umgesetzt (Schema 4.1):

- 1) **mit reinem  $\text{CO}$** , zur Bestimmung der Hydroxycarbonylierungsaktivität unter WGSR-Bedingungen,
- 2) unter Zusatz von  **$\text{CO}$  und  $\text{H}_2$** , um die Konkurrenz zur Hydrierung der Substrate unter den antizipierten Tandemkatalyse-Bedingungen abzuschätzen und
- 3) unter Zusatz von  **$\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  ohne  $\text{CO}$ -Zusatz**, um zu untersuchen ob die angestrebte Tandemkatalyse schon mit diesem einfachen Katalysatorsystem erreicht werden kann.

Cyclohexanol und Cyclohexen sind dabei Standardsubstrate für derartige Untersuchungen. Ein immanenter Vorteil dieser Verbindungen besteht darin, dass die Regioselektivität der Carbonylierung hier keine Rolle spielt, so dass sich die Analytik des Systems vereinfacht. Aus diesem Grund wurden die Substrate auch in dieser Arbeit eingesetzt.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe zur Carbonylierung von Cyclohexanol und Cyclohexen mit unterschiedlichen Gasgemischen sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die ersten beiden Versuche unter Einsatz von reinem CO ergaben dabei eine Ausbeute an gewünschter Cyclohexylcarbonsäure von 13 bzw. 22 % je nach eingesetztem Substrat, was die generelle Hydroxycarbonylierungsaktivität dieses Systems belegt. Durch Zusatz von H<sub>2</sub> wird die Reaktivität gegenüber Cyclohexen etwas zurückgedrängt, für Cyclohexanol hingegen leicht gesteigert, wenn auch einhergehend mit deutlicher Hydrieraktivität unter Bildung von Cyclohexan. Die generelle Möglichkeit der Synthese von Carbonsäuren in Gegenwart von H<sub>2</sub> ist somit für dieses System ebenfalls gegeben.

**Tabelle 4.1.** Carboxylierung von Cyclohexanol und Cyclohexen mit unterschiedlichen Gasgemischen (siehe Schema 4.1).

Gas	Substrat	Ausbeute Säure / %	Ausbeute Alkan / %
CO	Cyclohexanol	13	-
CO	Cyclohexen	22	-
CO / H <sub>2</sub>	Cyclohexanol	16	6
CO / H <sub>2</sub>	Cyclohexen	9	-
CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>	Cyclohexanol	-	7
CO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub>	Cyclohexen	-	5

Durchführung der Katalysen bei 160°C für 18 h in 1.3 mL Essigsäure und 0.6 mL H<sub>2</sub>O mit 12.6 µmol [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 5.6 mmol NaI, 0.6 mL HBF<sub>4</sub>·OEt<sub>2</sub> und 7.4 mmol Substrat. Reines CO:  $p(\text{CO}) = 10$  bar, Gemisch CO/H<sub>2</sub>:  $p(\text{CO}) = 10$  bar,  $p(\text{H}_2) = 10$  bar, Gemisch CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>:  $p(\text{CO}_2) = 30$  bar,  $p(\text{H}_2) = 30$  bar.

Die zuletzt durchgeführten Versuche unter Einsatz von CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> führten nicht zur Carbonsäure, sondern lieferten ausschließlich das Hydrierprodukt Cyclohexan. Die Tandemreaktion aus *reverse*-Wassergas-*shift*-Reaktion und Carbonylierung kann unter diesen Bedingungen somit noch nicht realisiert werden, so dass Modifikationen des Katalysatorsystems vorgenommen werden müssen, um diese Umsetzung zu ermöglichen. Es sei zudem darauf hingewiesen, dass dem bislang verwendeten System von EISENBERG explizit Wasser zugesetzt wird. Dies wirkt sich voraussichtlich nachteilig auf das Gleichgewicht der angestrebten *r*WGSR aus und wird in anschließenden Versuchen daher unterlassen.

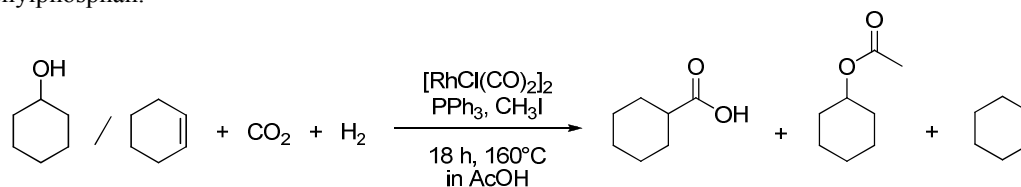
## 4.2 Modifikationen des Katalysatorsystems

Die ersten Ergebnisse ausgehend vom Rh/HBF<sub>4</sub>/NaI-System zeigten, dass die Hydroxycarboxylierung der Substrate bei Einsatz von CO unter den Versuchsbedingungen möglich ist. Allerdings konnte noch keine Katalysatoraktivität für die Umwandlung von CO<sub>2</sub> in CO festgestellt werden, so dass in den folgenden Unterkapiteln Modifikationen des Katalysatorsystems diskutiert werden, die zu einer Erhöhung der *r*WGSR-Aktivität führen sollen.

### 4.2.1 Einsatz von Phosphanliganden

Um die Aktivität des Katalysatorsystems bezüglich der *r*WGSR-Teilreaktion zu steigern, wurden einige Veränderungen an dessen Zusammensetzung vorgenommen. Einerseits wurde die Iodid-Quelle des Systems modifiziert, andererseits Triphenylphosphan als Ligand eingeführt. Die Iodid-Quelle im EISENBERG-System bestand aus einer Kombination von HBF<sub>4</sub> und NaI, deren Einsatz aufgrund der hohen Korrosivität für Stahlautoklaven nicht geeignet ist. Als Alternative wurde deswegen Methyljodid gewählt, das sich in der Carbonylierung von Methanol und anderen Carbonylierungen als Aktivator für Rhodiumkatalysatoren bewährt hat.<sup>[40, 51]</sup> Zudem ist bekannt, dass Systeme aus [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> / CH<sub>3</sub>I die WGSR katalysieren können.<sup>[33a]</sup> Auch für den Einsatz von Triphenylphosphan sind Literaturbeispiele sowohl für *r*WGSR<sup>[28]</sup> als auch für Carbonylierungsreaktionen<sup>[33c, 52]</sup> mit Rhodiumverbindungen beschrieben, in denen der Ligand dazu dient das System zu stabilisieren und dessen Reaktivität zu erhöhen.

**Tabelle 4.2.** Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol und Cyclohexen unter Einsatz von Methyljodid und Triphenylphosphan.



Verhältnis PPh <sub>3</sub> : Rh	Substrat	Umsatz / %	Ausbeute Säure / %	Ausbeute Ester / %	Ausbeute Alkan / %
--	Cyclohexanol	90	-	72	< 1
--	Cyclohexen	25	-	-	9
12 : 1	Cyclohexanol	86	-	82	< 1
12 : 1	Cyclohexen	> 99	2	-	53

Durchführung der Katalysen bei 160°C für 18 h in 1.3 mL Essigsäure mit 37 μmol [RhCl(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 0.4 mmol PPh<sub>3</sub>, 0.4 mmol CH<sub>3</sub>I, und 7.4 mmol Substrat. *p*(CO<sub>2</sub>) = 30 bar, *p*(H<sub>2</sub>) = 30 bar.

Für Cyclohexanol als Substrat lieferten die veränderten Reaktionsbedingungen Essigsäurecyclohexylester als Hauptprodukt der Umsetzung (Tabelle 4.2). Der Einsatz von Triphenylphosphan zeigt dabei einen geringen Einfluss: Die Verwendung von PPh<sub>3</sub> führte zu einer Ausbeute an Ester von 82 %, wohingegen

ohne PPh<sub>3</sub>-Zusatz nur 72 % des Produktes erhalten wurden. Die Bildung von Essigsäurecyclohexylester resultiert aus einer Kondensationsreaktion des Substrates mit dem Lösungsmittel Essigsäure, die auch ohne Metallkatalysatorzusatz abläuft. Für Cyclohexanol als Substrate konnte erneut keine Cyclohexylcarbonsäure im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden, jedoch ist die zuvor beobachtete, konkurrierende Hydrieraktivität des Systems merklich zurückgegangen.

Im Fall von Cyclohexen als Substrat ist ein deutlicherer Effekt des Liganden zu erkennen als bei Cyclohexanol. Unter Zusatz von Triphenylphosphan konnte zum ersten Mal Cyclohexylcarbonsäure im Produktgemisch nachgewiesen werden, das aus der Hydrocarboxylierung von Cyclohexen resultiert. Zwar stellt die Säure mit 2 % nur ein Nebenprodukt der Umsetzung dar, doch dient dieses Ergebnis als Beleg dafür, dass die generelle Strategie einer Kombination aus *r*WGSR und Carbonylierung möglich ist. Hauptprodukt der Umsetzung von Cyclohexen ist unabhängig vom Einsatz des Liganden das Hydrierprodukt Cyclohexan. Ohne PPh<sub>3</sub> werden Ausbeuten von nur 9 % erhalten; wird PPh<sub>3</sub> eingesetzt, steigert sich die Cyclohexanausbeute auf 53 %. Die Hydrieraktivität des Katalysators stellt somit die maßgebliche Konkurrenz zur Hydrocarboxylierung dar, die unterdrückt werden muss.

#### 4.2.2 Variation der Metallvorstufe

Eine Möglichkeit die Hydrieraktivität des Katalysatorsystems zu verändern besteht in der Wahl des eingesetzten Metalls. Phosphanmodifizierte Rhodiumkomplexe sind als sehr potente Hydrierkatalysatoren bekannt.<sup>[53]</sup> Der Einsatz anderer Metalle könnte somit zu einer Verminderung der Hydrieraktivität und zu einer Steigerung der kombinierten *r*WGSR-Carbonylierungs-Reaktivität führen. Dabei ist offensichtlich, dass der Wechsel des Zentralmetalls einen gravierenden Eingriff in das Katalysatorsystem darstellt. Im Rahmen dieser Versuchsreihe sollten daher vorwiegend Metallspezies untersucht werden, die unter anderen Versuchsbedingungen schon Aktivität in WGSR oder Carbonylierungen gezeigt haben. Die diesen Kriterien entsprechenden Metallkomplexe und die dazugehörigen Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4.3 aufgelistet. In allen Versuchen diente dabei Cyclohexen als Substrat, da für diese Verbindung gemäß Tabelle 4.2 schon Carbonsäure als Produkt erhalten werden konnte.

Unabhängig vom spezifischen Komplex musste festgestellt werden, dass für die getesteten Metalle Rh, Ir, Ru, Co und Re unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen keine Carbonsäure als Produkt erhalten wird (Tabelle 4.3). Das Ausmaß der Hydrieraktivität variiert hingegen je nach gewähltem Metallkomplex beträchtlich. Für Cobalt und Rhenium wurde kein Hydrierprodukt nachgewiesen. Bei Ruthenium betrug die Ausbeute an Cyclohexan in Abhängigkeit von der eingesetzten Metallspezies zwischen 1 % und 14 %. Mit 13 % bis 66 % zeigten die typischen Hydrierkatalysatormetalle Rhodium und Iridium wie erwartet die höchste Hydrieraktivität. In allen Versuchen fällt auf, dass der analytisch bestimmte Umsatz nur sehr schlecht mit den entsprechenden Werten für die Ausbeuten korreliert. Dieses Missverhältnis wird auch in den Werten der Stoffmengenbilanzen ausgedrückt, die für die vorliegenden Reaktionen im Bereich von nur 15 % bis 72 % liegen und somit nicht als geschlossen angesehen werden können. Diese schlechte Datenlage deutet daraufhin, dass im Rahmen der Reaktion oder der Aufarbeitung Substrat oder Produkt

entweicht. Der wahrscheinlichste Fall ist, dass dies im Rahmen des Druckablassens nach der Reaktion geschieht und überwiegend auftritt, wenn leichtflüchtiges Cyclohexan gebildet wurde und nicht die erst bei 230°C siedende Carbonsäure. Ein Referenzversuch, bei dem Cyclohexen, Essigsäure und Methyljodid zusammengegeben und anschließend analysiert wurden, ergab eine Stoffmengenbilanz von nur 86 % und damit einen Verlust an Substrat von 14 % nur durch präparatives Arbeiten. Von einer Wiederholung der Versuche zum Erhalt besserer Stoffmengenbilanzen wurde für die vorliegende Versuchsreihe abgesehen, da ohnehin keine Cyclohexylcarbonsäure gebildet wurde. In folgenden Versuchen wurde jedoch verstärkt Wert darauf gelegt Stoffmengenbilanzen von über 80 % zu erhalten.

**Tabelle 4.3.** Carboxylierungsversuche von Cyclohexen unter Variation der Metallvorstufe.

Metall	Ausgangsverbindung	Umsatz / %	Ausbeute Säure / %	Ausbeute Alkan / %	Stoffmengenbilanz / %
Rh	[Rh(acac)(CO) <sub>2</sub> ]	82	-	13	31
	RhI <sub>3</sub>	> 99	-	15	15
	[RhI(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	> 99	-	66	66
Ir	IrI <sub>4</sub>	> 99	-	31	31
Ru	[Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ]	42	-	6	64
	[RuCl <sub>2</sub> (CO) <sub>3</sub> ]	42	-	14	72
	[CpRu(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	35	-	1	63
Co	[Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ]	35	-	< 1	65
	[CpCoI <sub>2</sub> (CO)]	41	-	< 1	59
Re	[ReBr(CO) <sub>5</sub> ]	68	-	< 1	33
	[CpRe(CO) <sub>3</sub> ]	34	-	< 1	67
Ni	NiCl <sub>2</sub>	20	-	2	82
	[Ni(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	44	5	2	62
	[Ni(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] + NiCl <sub>2</sub>	46	5	2	61
Ni / Co	[Ni(cod) <sub>2</sub> ] + 10 eq. [Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ]	45	5	2	62

Durchführung der Katalysen bei 160°C für 18 h in 1.3 mL Essigsäure mit 74 µmol Ausgangsverbindung bezogen auf das Metallzentrum, 0.4 mmol PPh<sub>3</sub>, 0.4 mmol CH<sub>3</sub>I, und 7.4 mmol Cyclohexen.  $p(\text{CO}_2) = 30 \text{ bar}$ ,  $p(\text{H}_2) = 30 \text{ bar}$ . (acac: Acetylacetonat; cod: Cyclooctadien; Cp: Cyclopentadienyl).

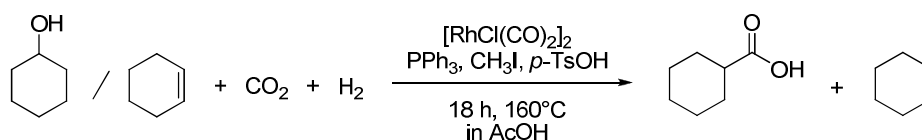
Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Metallen, konnte für verschiedene Nickelkomplexe die Bildung von Cyclohexylcarbonsäure unter den Katalysebedingungen nachgewiesen werden (Tabelle 4.3). So ergaben sowohl [Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] allein als auch die Kombinationen aus [Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit NiCl<sub>2</sub> und [Ni(cod)<sub>2</sub>] mit [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>] jeweils etwa 5 % Ausbeute an Carbonsäure und nur 2 % des Hydrierproduktes. Die Carbonylierungsaktivität von Nickelverbindungen ist nicht überraschend, da REPPES ursprüngliche Arbeiten auf diesem Gebiet ebenfalls mit Nickelspezies durchgeführt wurden.<sup>[54]</sup> Die Kombination Ni/Co wurde hingegen in Anlehnung an Arbeiten von FUKUOKA und KOMIYA zur Carboxylierung organischer Iodide getestet.<sup>[50]</sup> Um die Nickelsysteme genauer zu untersuchen, wurden Reaktionen bei längeren Reaktionszeiten durchgeführt. Jedoch konnte auch nach 66 h die Ausbeute nicht

gesteigert werden. Dies führt zu der Vermutung, dass in den vorliegenden Systemen kein CO über eine *r*WGSR generiert wird, sondern nur in den Metallvorstufen enthaltenes CO zu Carbonylierung genutzt wird. Im Einklang mit dieser These kommt es im Fall von NiCl<sub>2</sub> auch nicht zu Bildung der Säure.

### 4.2.3 Einsatz von sauren Additiven

Die zuvor beschriebenen Versuche mit Hilfe anderer Metalle die konkurrierende Hydrieraktivität zurückzudrängen und die *r*WGSR-Aktivität des Katalysators zu erhöhen waren nicht zielführend. Da in verschiedenen Studien aber gezeigt wurde, dass der pH-Wert einer Lösung einen drastischen Einfluss auf die WGSR haben kann<sup>[17d, 18a, 22c]</sup>, sollte in einem komplementären Ansatz versucht werden eine Aktivitätssteigerung durch Variation der Azidität des Systems zu erreichen. Exemplarisch wurde dazu den Rh- und Ni-Systemen, die zuvor Aktivität in der Hydrocarboxylierung gezeigt haben, *para*-Toluolsulfonsäure als saures Additiv zugesetzt.

**Tabelle 4.4.** Carboxylierungsversuche von Cyclohexanol und Cyclohexen unter Verwendung des sauren Additivs *para*-Toluolsulfonsäure.



Metall	Ausgangsverbindung	Substrat	Umsatz / %	Ausbeute Säure / %	Ausbeute Alkan / %
Rh	[RhCl(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	Cyclohexen	> 99	8	53
		Cyclohexanol	> 99	12	47
Ni	[Ni(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] + NiCl <sub>2</sub>	Cyclohexanol	93	-	< 1

Durchführung der Katalysen bei 160°C für 18 h in 1.3 mL Essigsäure mit 74 µmol Ausgangsverbindung bezogen auf das Metallzentrum, 0.9 mmol *p*-TsOH, 0.4 mmol PPh<sub>3</sub>, 0.4 mmol CH<sub>3</sub>I, und 7.4 mmol Substrat. p(CO<sub>2</sub>) = 30 bar, p(H<sub>2</sub>) = 30 bar.

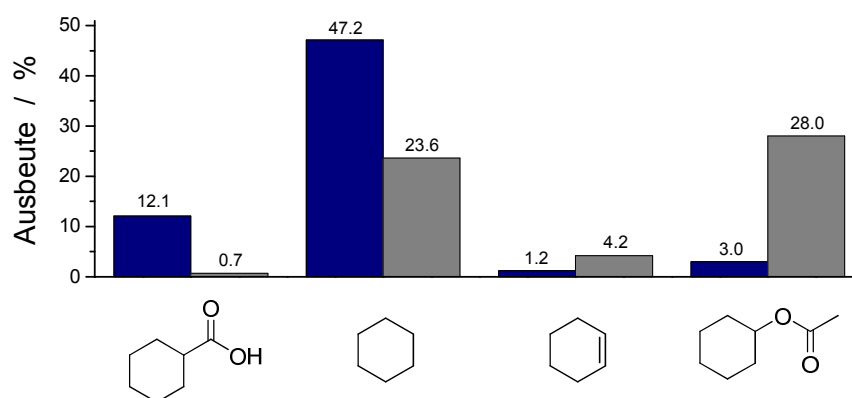
Durch Zusatz von *para*-Toluolsulfonsäure zur Reaktionslösung des Rh-basierten Katalysatorsystems konnte tatsächlich eine deutliche Steigerung der Ausbeuten an Cyclohexylcarbonsäure erreicht werden (Tabelle 4.4). Zwar blieb sowohl für Cyclohexanol als auch für Cyclohexen als Substrat das durch Hydrierung erhaltene Cyclohexan Hauptprodukt der Umsetzung, doch konnte auch das Hydrocarboxylierungsprodukt in 8 % bzw. 12 % Ausbeute aus der Reaktionslösung isoliert werden. Im Vergleich zu den Versuchen aus Kapitel 4.2.1 hat der Einsatz von *para*-Toluolsulfonsäure eine Steigerung der Carbonsäureausbeute um zehn Prozentpunkte bewirkt. Der pH-Wert der Lösung scheint somit einen signifikanten Einfluss auf die *r*WGSR-Aktivität des vorliegenden Systems auszuüben.

Im Gegensatz zum Rh-basierten System, konnte für Nickelverbindungen kein positiver Effekt des sauren Additivs festgestellt werden (Tabelle 4.4). In der Tat wurde in einem Ansatz mit [Ni(CO)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und NiCl<sub>2</sub> als Katalysatorkomplexe sogar ein Rückgang der Hydrocarboxylierungsaktivität im Vergleich zu Versuchen ohne Einsatz des sauren Additivs festgestellt (vgl. Tabelle 4.3). Hauptprodukte der

Umsetzung von Cyclohexanol mit den Nickelspezies sind das durch Dehydratisierung erhaltene Cyclohexen sowie der durch saure Veresterung entstandene Essigsäurecyclohexylester.

#### 4.2.4 Variation der Iodid-Quelle

Methyliodid hat sich in den zuvor beschriebenen Versuchen als effektiver Aktivator des Katalysatorsystems erwiesen. Nichtsdestotrotz ist der Einsatz von Methyliodid aufgrund seiner hohen Toxizität und Kanzerogenität als bedenklich einzustufen. Aus diesem Grund gibt es auch in der Industrie Bestrebungen Methyliodid gegen andere Iodid-Quellen zu substituieren. Insbesondere in der Carbonylierung von Methanol mit Rhodiumkatalysatoren konnte dabei Lithiumiodid als Alternative identifiziert werden.<sup>[55]</sup> Im Folgenden wird daher ein Versuch beschrieben, auch im vorliegenden Rh-System, für das mit Methyliodid eine Ausbeute an Säure von 12 % erhalten wurde,  $\text{CH}_3\text{I}$  durch  $\text{LiI}$  zu substituieren. Die dabei erhaltene Produktverteilung ist grafisch in Abbildung 4.1 widergegeben.



**Abbildung 4.1.** Ergebnisse der Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol unter Verwendung von  $\text{CH}_3\text{I}$  (■) und  $\text{LiI}$  (■) als Iodid-Quelle.

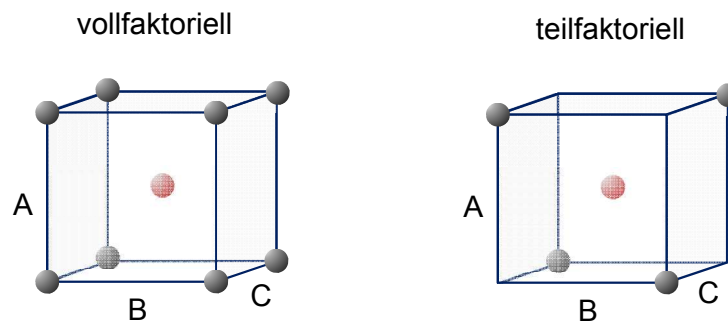
Bei Einsatz von Lithiumiodid als Iodid-Quelle des Katalysatorsystems findet eine deutliche Selektivitätsveränderung statt. Die Produktverteilung verschiebt sich in Richtung der Esterbildung. Die mit Methyliodid erhaltene Ausbeute an Cyclohexylcarbonsäure von 12 % sinkt bei Einsatz von Lithiumiodid auf einen Wert von nur 1 %. Auch die Hydrieraktivität geht von 47 % auf 24 % zurück, wohingegen die Dehydratisierung zu Cyclohexen leicht und die Esterbildung in stärkerem Umfang zunehmen. Da sowohl Dehydratisierung als auch Esterbildung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen unkatalysiert ablaufen können, ist davon auszugehen, dass das Katalysatorsystem mit  $\text{LiI}$  insgesamt an Aktivität eingebüßt hat. Lithiumiodid stellt demnach für die hier betrachtete Tandemreaktion keinen geeigneten Aktivator dar.

#### 4.2.5 Optimierung der Versuchsbedingungen mit statistischer Versuchsplanung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde vorgestellt wie durch systematische Variation des Katalysatorsystems und den gezielten Einsatz von Additiven und Promotoren die antizipierte Tandemkatalyse soweit ans Laufen gebracht werden konnte, das Ausbeuten an Carbonsäure von bis zu 12 % erhalten wurden. Zur weiteren Optimierung des Systems sind diverse Parameter zu untersuchen. So können unter anderem Temperatur, Druck, Katalysatorkonzentration, Katalysator-Substrat-Verhältnis oder

CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>-Verhältnis einen entscheidenden Einfluss auf den Umsatz und die Selektivität der Reaktion haben. In einem konventionellen Optimierungsansatz würden daher einzelne, lineare Versuchsreihen zu jedem dieser Parameter durchgeführt werden, wobei eine Vielzahl an zusätzlichen Experimenten durchgeführt werden müsste und zudem nicht die Wechselwirkung der einzelnen Parameter in die Betrachtung miteinbezogen werden würde. In der vorliegenden Arbeit soll daher eine modernere und effizientere Optimierungsmethode eingesetzt werden, die sog. statistische Versuchsplanung bzw. Englisch *Design of Experiments (DoE)*.

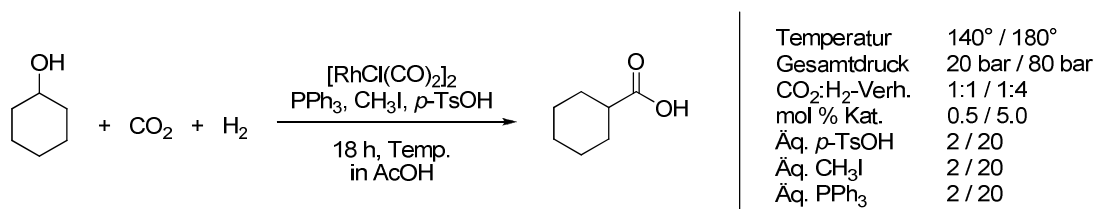
Bei der statistischen Versuchsplanung handelt es sich um eine computerassistierte Methode zur Optimierung von Prozessen und Produktabläufen, die im letzten Jahrhundert entwickelt und in verschiedensten Prozessen erfolgreich angewendet wurde. Sie erlaubt in wenigen Einzelexperimenten die Ermittlung des Wirkzusammenhangs von Einflussfaktoren und Zielgrößen, indem mit statistischen Methoden ein Versuchsplan aufgestellt und ausgewertet wird. Je nach Fragestellung bietet die statistische Versuchsplanung dabei unterschiedliche Herangehensweisen an die Optimierung eines Systems, wobei im vorliegenden Fall zur initialen Optimierung grundlegender Versuchsparameter ein sog. Zwei-Stufen-Plan die erfolgversprechendste Alternative darstellt. Ein solcher Zwei-Stufen-Versuchsplan enthält für jeden untersuchten Parameter zwei Einstellungen, einen hohen und einen niedrigen. Ist zum Beispiel die Temperatur ein untersuchter Parameter wird eine hohe Temperatur- und eine niedrige Temperatureinstellung in den Versuchsplan integriert und mit den anderen Parametern kombiniert. Die jeweiligen Einstellungen müssen bei der Erstellung des Versuchsplan eingegeben werden und weit genug auseinander liegen, um möglichst aussagekräftig zu sein, doch nah genug, damit alle Experimente zu produktiven Ergebnissen führen. Nach Wahl zweckmäßiger Parametereinstellungen wird vom Computer ein orthogonaler und ausgewogener Versuchsplan erstellt. Orthogonal bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Einstellungsmuster aller Faktoren unabhängig voneinander sind und ausgewogen ist ein Versuchsplan, wenn für die Einstellungsabstände jedes Parameters die Einstellung der anderen Parameter gleichmäßig aufgeteilt vorliegt.



**Abbildung 4.2.** Grafische Darstellung zur vollfaktoriellen (*links*) und teilstufigen (*rechts*) Zwei-Stufen-Plänen mit drei Parametern. Zwei-Stufen-Punkte (●), Zentralpunkt (●).

Zur vollständigen Abdeckung aller Parameter  $N$  mit je  $S$  Einstellungen und deren Wechselwirkung untereinander müssten insgesamt  $n = S^N$  Experimente durchgeführt werden. Für einen vollfaktoriellen Zwei-Stufen-Versuchsplan mit sieben Parametern bedeutete dies insgesamt 128 Einzelexperimente. Über die statistische Auswertung ist es nun möglich diesen Versuchsaufwand drastisch zu reduzieren. Zur Veranschaulichung des Prinzips eines dabei resultierenden teilfaktoriellen Versuchsplans ist ein voll- und ein teilfaktorieller Zwei-Stufen-Plan mit je drei Parametern (A – C) in Abbildung 4.2 grafisch dargestellt.

Für einen vollfaktoriellen Zwei-Stufen-Versuchsplan mit drei Parametern müssten gemäß  $n = S^N$  insgesamt acht Experimente durchgeführt werden, die durch die Zwei-Stufen-Punkte in Abbildung 4.2 repräsentiert werden. Bei einer teilfaktoriellen Herangehensweise wird der Versuchsplan systematisch um einzelne Zwei-Stufen-Punkte reduziert und die fehlende Information mit statistischen Methoden aus den übrigen Punkten extrapoliert. Dabei ist die Mehrfachbestimmung eines Zentralpunktes für die Signifikanz der statistischen Auswertung und das Erkennen von nichtlinearen Zusammenhängen der einzelnen Parameter in jedem Fall obligatorisch.



**Schema 4.2.** Versuche zur statistischen Versuchsplanung der Umsetzung von Cyclohexanol.

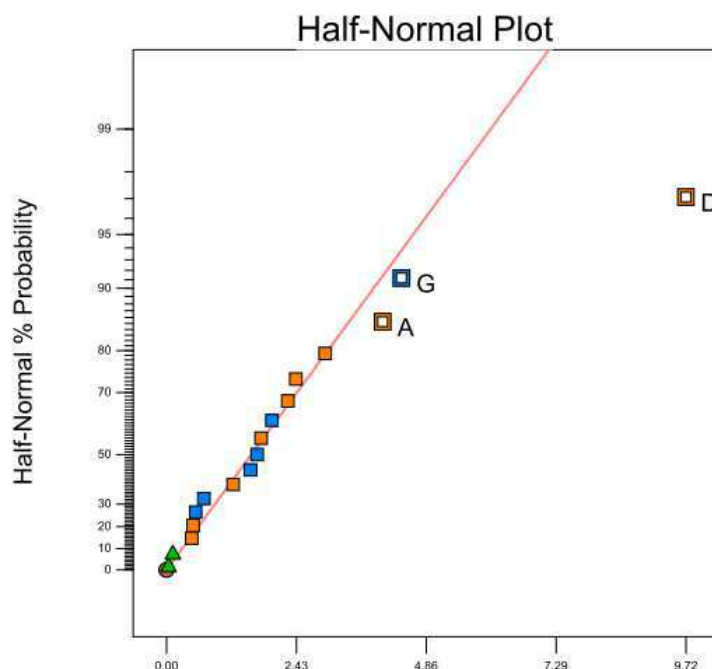
In der vorliegenden Arbeit wurde zur Optimierung der Reaktionsbedingungen ein teilfaktorieller Zwei-Stufen-Versuchsplan mit sieben Parametern genutzt. Dabei wurde die Wirkung von Faktoren untersucht, die das zuvor beschriebene System aus  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ , Cyclohexanol als Substrat, Essigsäure als Lösungsmittel, Triphenylphosphan als Ligand sowie *para*-Toluolsulfonsäure und Methyljodid als Additive beeinflussen (Schema 4.2). Die sieben variierten Parameter sind Temperatur, Gesamtdruck, CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>-Verhältnis, Katalysator:Substrat-Verhältnis sowie *para*-Toluolsulfonsäure-, Methyljodid- und Triphenylphosphanmenge relativ zum Rhodiumkomplex. Mit Hilfe des Computerprogramms *Design Expert 8* wurde dazu ein teilfaktorieller Versuchsplan mit insgesamt 19 Experimenten aufgestellt, in dem alle Einflussparameter und deren Wechselwirkung berücksichtigt werden. Die Versuchsbedingungen der einzelnen Experimente und die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 (Kap. 7.3.7, Seite 33) aufgeführt.

Als hervorragendes Ergebnis konnte in einem der 19 Versuchsbedingungen eine Ausbeute an Cyclohexylcarbonsäure von 59 % erhalten werden. Die Temperatur betrug in diesem Experiment 180°C und der Gesamtdruck 80 bar, bei einem CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>-Verhältnis von 4:1 und 5 % Katalysatorbeladung. Dieses Resultat konnte anschließend drei Mal unabhängig voneinander reproduziert werden und stellt somit eine relative Steigerung der Ausbeute um fast 500 % verglichen mit dem Ursprungsexperiment dar. Leider wurden in der Versuchsreihe insgesamt jedoch die Parametereinstellung zu weit auseinanderliegend gewählt, so dass in der Hälfte der Experimente aufgrund eines zu niedrigen Druckes oder einer zu

niedrigen Temperatur keine Ausbeute an Carbonsäure erhalten werden konnte. Mit Hilfe der statistischen Methoden kann zwar ein signifikantes Modell für die Ausbeute an Carbonsäure aufgestellt werden, doch ist dies nur eingeschränkt aussagekräftig. So wird dem  $\text{CO}_2\text{:H}_2$ -Verhältnis und der Menge an Methyljodid kein Einfluss auf die Ausbeute zugesprochen und eine maximal mögliche Ausbeute von 31 % vorhergesagt, was insgesamt weder mit den Erwartungen noch mit den bisher experimentell erhaltenen Daten im Einklang steht.

$$\text{Umsatz} = 74.051 + 0.101 \times \text{Temp.} + 0.540 \times \text{Äq. } p\text{-TsOH} - 0.244 \times \text{Äq. } \text{PPh}_3 \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Anders sieht es bei der Betrachtung des Umsatzes der Versuchsreihe aus. In allen Experimenten wurde stets ein Umsatz des Substrates von über 80 % beobachtet, so dass ein signifikantes und hierarchisches Modell zu dessen Berechnung aufgestellt werden kann (Gl. 4.1). Demnach sind Temperatur,  $p$ -TsOH- und  $\text{PPh}_3$ -Konzentration die wichtigsten Parameter, die den Umsatz beeinflussen. Den stärksten Einfluss hat dabei die *para*-Toluolsulfonsäure. Eine höhere Ligandkonzentration wirkt sich dem Model nach negativ auf den Umsatz aus. Die Wirkungen der einzelnen Einflussfaktoren kann auch in einem sog. Halbnormalen-Plot veranschaulicht werden (Abbildung 4.3). Unbedeutende Parameter gruppieren sich hierbei um die Ausgleichsgerade, während wahre Effekte davon abweichen. Je weiter Parameter von der Geraden entfernt sind, desto größer ist ihr Einfluss auf das System. Zusammenfassend kann somit festgehalten werden, dass der Umsatz mit der Konzentration des sauren Additivs und einer Erhöhung der Temperatur steigt, wohingegen er mit steigender Konzentration an Ligand sinkt. Für die Ausbeute an Cyclohexylcarbonsäure kann eine solche Aussage aufgrund der Datenlage jedoch nicht getroffen werden.

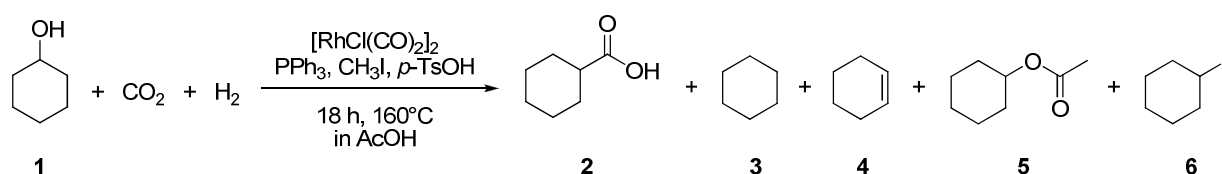


**Abbildung 4.3.** Halbnormalen-Plot des Modells zu Berechnung des Umsatzes, erstellt mit dem Programm *Design Expert 8*. Positive Effektoren (■), negative Effektoren (■). A: Temperatur, D: Konzentration an  $p$ -TsOH, G: Konzentration an  $\text{PPh}_3$ .

### 4.3 Diskussion zum Mechanismus

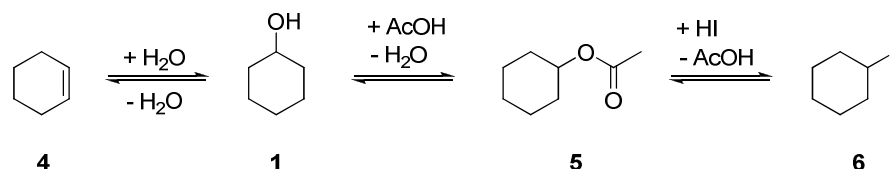
Im letzten Kapitel dieses Abschnittes sollen einige Hinweise auf den Mechanismus der vorliegenden Hydrocarboxylierung von Olefinen und Alkoholen diskutiert werden, die im Rahmen der Optimierungsversuche und ergänzender Experimente erhalten wurden.

Schema 4.3 zeigt die Reaktionsgleichung der Umsetzung von Cyclohexanol **1** zu Cyclohexylcarbonsäure **2** unter Angabe aller Nebenprodukte, die nach der Reaktion per GC-MS nachgewiesen werden konnten. So wurden neben der Carbonsäure **2**, wie schon zuvor erwähnt, stets das Hydrierprodukt Cyclohexan **3** erhalten. Zudem konnten auch die Bildung von Cyclohexen **4**, Essigsäurecyclohexylester **5** und Cyclohexyliodid **6** beobachtet werden. Die Produktverteilung variiert dabei je nach Reaktionsbedingungen drastisch.



**Schema 4.3.** Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol unter Angabe aller nachgewiesenen Produkte.

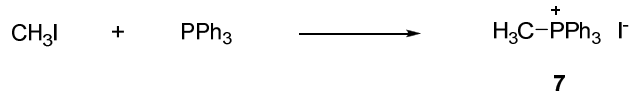
Unter den in Schema 4.3 angegebenen Bedingungen konnten Ausbeuten an **2** von max. 59 % erreicht werden (vgl. Kap. 4.2.5). Wird dieselbe Reaktion bereits nach einer Stunde unterbrochen, sind schon 90 % des ursprünglichen Substrates Cyclohexanol umgesetzt. Das Hauptprodukt ist dabei der Essigsäurecyclohexylester **5**, der zu ca. 80 % gebildet wurde. Cyclohexen und Cyclohexan liegen als weitere Produkte zu je 5 % im Reaktionsgemisch vor. Der Initialschritt der Hydrocarboxylierung des Alkohols **1** besteht somit voraussichtlich in der sauren Veresterung mit dem Lösungsmittel Essigsäure (Schema 4.4). Doch auch die Dehydratisierung des Alkohols spielt offensichtlich eine Rolle. Beide Reaktionen werden typischerweise sauer katalysiert, worin eine Funktion der eingesetzten *para*-Toluolsulfonsäure bestehen könnte. Ausgehend von **5** ist weiterhin die säurekatalysierte nukleophile Substitution des Acetatrestes gegen Iodid wahrscheinlich, über die die Bildung des Cyclohexyliodids **6** zu erklären ist.



**Schema 4.4.** Säurekatalysierte Reaktionspfade des Substrates unter Katalysebedingungen.

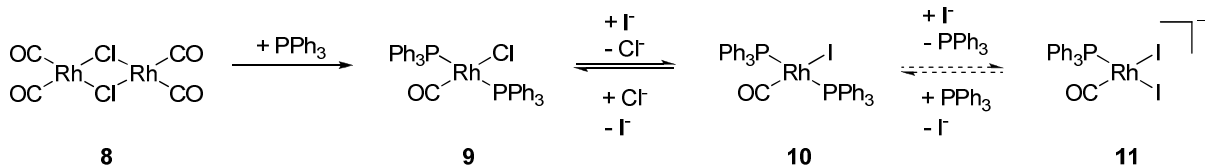
Um die Rolle des Aktivators Methyljodid besser zu verstehen, wurde es in einem separaten Ansatz mit Triphenylphosphan umgesetzt, wobei sich nach wenigen Minuten das Salz Triphenylmethylphosphoniumjodid **7** bildet und als farbloser Feststoff ausfällt (Schema 4.5).<sup>[56]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der isolierten Verbindung zeigt für die Methylprotonen ein charakteristisches Dublett bei 3.01 ppm (<sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 13.2 Hz) und

im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei 21.4 ppm. Beide Signale konnte auch in der Reaktionslösung verschiedener Katalyseansätze nachgewiesen werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass **7** auch unter Katalysebedingungen gebildet wird. Die salzartige Verbindung ist in polaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Essigsäure gut löslich und stellt demnach eine Iodid-Quelle für das Reaktionssystem dar, die zusammen mit den vorliegenden Säuren *para*-Toluolsulfonsäure und Essigsäure auch als HI-Äquivalent angesehen werden kann.



**Schema 4.5.** Reaktion von Methyljodid mit Triphenylphosphan.

In einer weiteren Serie von Experimenten wurden Untersuchungen zur Rhodiumspezies unter Katalysebedingungen angestellt. Dabei konnte in Übereinstimmung mit Literaturangaben gezeigt werden, dass sich aus dem eingesetzten Rhodiumdimer  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  **8** zusammen mit Triphenylphosphan spontan die Verbindung  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\textit{trans}\text{-PPh}_3)_2]$  **9** bildet (Schema 4.6).<sup>[57]</sup> Durch Umsetzung mit Iodid-Quellen, wie zum Beispiel Natriumiodid, konnte **9** in das Iodido-Derivat **10** überführt werden. In Katalyseansätzen vor Aufheizen auf die Reaktionstemperatur von 180°C, kann der Chlorido-Komplex **9** per  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Nach der Reaktion liegt gemäß  $^{31}\text{P}$ -NMR hingegen die Iodido-Spezies **10** in den Katalyseansätzen vor. Iodid-Quelle ist dabei unter Reaktionsbedingungen voraussichtlich die zuvor diskutierte salzartige Verbindung **7**.

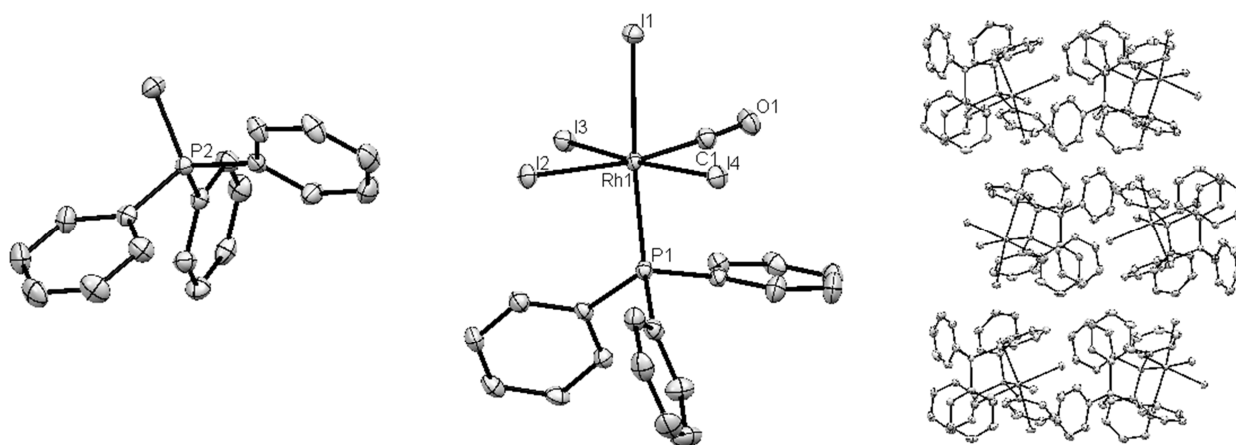


**Schema 4.6.** Mögliche Transformationen des Rhodiumkomplexes  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  unter Katalysebedingungen.

Für die homogenkatalytische Carbonylierung von Methanol im Monsanto-Prozess wird der anionische Rhodiumkomplex  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$  als aktive Spezies angesehen.<sup>[58]</sup> Auch im hier beschriebenen Katalysatorsystem ist die Bildung dieser Verbindung aufgrund der Ähnlichkeiten zu den Bedingungen des Monsanto-Systems wahrscheinlich. Allerdings wird im Monsanto-Prozess auf den Einsatz von Phosphanliganden verzichtet. Im vorliegenden Reaktionssystem kann es daher zusätzlich zur Bildung phosphanmodifizierter Derivate der anionischen Rhodiumkomplexe kommen. Dies kann zum Beispiel durch Substitution eines  $\text{PPh}_3$ -Liganden in Verbindung **10** durch Iodid erfolgen (Schema 4.6). Als stabilisierendes Gegenion könnte das zuvor beschriebene und im Reaktionssystem nachgewiesene Triphenylmethylphosphonium-Kation fungieren. Auch in der Literatur sind verschiedene Beispiele beschrieben, in denen phosphanmodifizierte Rhodiumiodidkomplexe aktive Katalysatoren für die Carbonylierung von Methanol darstellen.<sup>[33c]</sup> Zudem ist ebenfalls lange bekannt, dass die WGS die

hauptsächlich auftretende Nebenreaktion im Monsanto-Essigsäure-Prozess darstellt und ebenfalls über die anionischen Rhodiumiodidspezies katalysiert wird.<sup>[33a]</sup> Was beim Monsanto-Prozess noch als Nachteil galt und letztendlich zur Entwicklung des Ir-katalysierten Cativa-Prozesses<sup>[59]</sup> führte, kann somit für die in dieser Arbeit untersuchte Fragestellung von Nutzen sein.

Ein wichtiger Hinweis auf das Vorliegen anionischer, phosphanmodifizierter Rhodiumiodidkomplexe unter den hier beschriebenen Reaktionsbedingungen, kann über ein oxidatives Folgeprodukt der Katalysatorspezies erhalten werden. Lässt man die hellgelb gefärbte Reaktionslösung nach der Katalyse an Luft stehen, färbt sie sich spontan dunkelbraun. Nach einigen Tagen bilden sich daraufhin dunkle nadelförmige Kristalle, deren Molekülstruktur mittels Röntgendiffraktometrie aufgeklärt werden konnte. Dabei handelt es sich um einen bisher unbekanntenen, anionischen Tetraiodido-Rhodium(III)-At-Komplex (Abbildung 4.4). Als Gegenion dient das schon beschriebene Triphenylmethylphosphonium-Kation. Der Kristall weist ein monoklines Kristallsystem mit der Punktgruppe  $P2_1/n$  auf. Das Rhodium(III)-Anion zeigt eine oktaedrische Koordinationsgeometrie, wobei die  $PPh_3$ - und CO-Liganden *cis*-ständig zueinander binden und die vier Iodid-Liganden die restlichen Koordinationsstellen besetzen.



**Abbildung 4.4.** Molekülstruktur des anionischen Rhodiumkomplexes **12** mit Gegenion (*links*) und Ausschnitt der Kristallpackung (*rechts*). Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht dargestellt.

**Tabelle 4.5.** Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur des anionischen Komplexes **12**.

	<i>d</i> / pm		<i>d</i> / pm		∠ / Grad
Rh-I1	272.8	Rh-CO	187.2	I1-Rh-I2	89.6
Rh-I2	269.9	Rh-P1	234.9	I1-Rh-I3	88.3
Rh-I3	269.6	C≡O	112.9	I1-Rh-I4	90.5
Rh-I4	269.6	P2-CH <sub>3</sub>	179.2	Rh-C≡O	176.7

Der anionische Rhodium(III)-Komplex **12** ist hinsichtlich verschiedener Aspekte interessant. Aus rein strukturemischer Sicht stellt Verbindung **12** den einzigen bis dato beschriebenen Fall einer strukturell charakterisierten anionischen Tetraiodido-Rh(III)-Verbindung dar, in der die vier Iodido-Liganden nicht in einer Ebene angeordnet sind, wie es in den bisher kristallographisch beschriebenen Komplexen  $[\text{RhI}_4(\text{CO})_2]^-$  und  $[\text{RhI}_4(\text{PR}_3)_2]^-$  der Fall ist.<sup>[60]</sup> In der Tat gibt es sowohl NMR-<sup>[61]</sup> als auch IR-spektroskopische<sup>[62]</sup> Studien, in denen genau dieses *cis-trans*-Gleichgewicht anionischer Rhodium(III)tetraiodid-Spezies untersucht wurde. Doch gelang es nach bestem Wissen bis heute nicht eine Kristallstruktur zu erhalten, in der die zwei nicht-Iodid-Liganden *cis*-ständig zueinander angeordnet sind, wie es in **12** der Fall ist. Eine strukturelle Besonderheit im Komplexanion **12** ist zudem der Rh-I-Abstand des Iodido-Liganden, der in *trans*-Position zum Phosphanliganden angeordnet ist. Mit 272.8 pm fällt dieser Abstand deutlich länger aus als die übrigen Rh-I-Bindungslängen des Komplexes (Tabelle 4.5), die im typischen Bereich für derartige Bindungen liegen.<sup>[60]</sup>

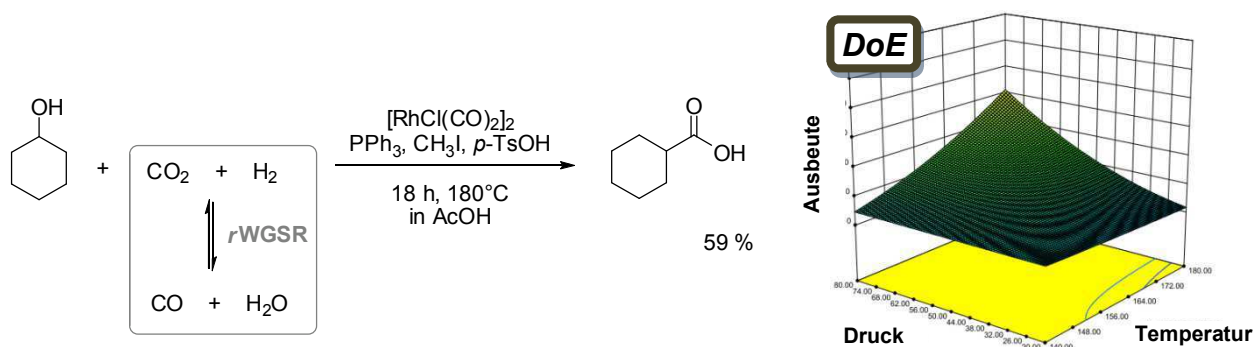
Auch hinsichtlich des Mechanismus der Hydrocarboxylierung stellt **12** eine sehr interessante Verbindung dar. So wird angenommen, dass anionische Rh(III)-Spezies mit Carbonyl- und Iodidliganden die aktiven Spezies der WGSR-Nebenreaktion im Monsanto-Prozess bilden.<sup>[22c]</sup> Durch zweifache oxidative Addition von HI an  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$  soll sich unter Freisetzung von  $\text{H}_2$  der Tetraiodido-Komplex  $[\text{RhI}_4(\text{trans-CO})_2]^-$  bilden, der anschließend durch CO und  $\text{H}_2\text{O}$  unter  $\text{CO}_2$ -Freisetzung wieder reduziert wird.<sup>[62]</sup> Weiterhin beschreibt FORSTER in einem Versuch zur Methanol-Carbonylierung unter Einsatz phosphanmodifizierter Rhodiumiodidkomplexe die Entstehung eines schwarzen Niederschlags beim Abkühlen der Katalyseansätze, der gemäß IR- und NMR-spektroskopischer Daten mit **12** übereinstimmt, jedoch nicht strukturell charakterisiert werden konnte.<sup>[58a]</sup> Verbindungen des Typs **12** spielen somit sowohl in der Literatur der homogenkatalysierten WGSR als auch der Carbonylierung von Alkoholen eine entscheidende Rolle, was darauf schließen lässt, dass der Mechanismus der hier diskutierten Hydrocarboxylierung unter Einsatz von  $\text{CO}_2$  beide Teilschritte in einer Tandemreaktion vereint.

Sowohl zur rhodiumkatalysierten Carbonylierung von Alkoholen<sup>[58]</sup> als auch zur homogenkatalysierten WGSR<sup>[22c]</sup> unter sauren Bedingungen existieren detaillierte mechanistische Vorstellungen, die für den Fall des Monsanto-Systems auch über DFT-Studien<sup>[63]</sup> verifiziert werden konnten. In allen Fällen wird dabei der anionische Rhodiumkomplex  $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$  als aktive Spezies angenommen und es konnte sowohl experimentell<sup>[64]</sup> als auch rechnerisch<sup>[65]</sup> nachgewiesen werden, dass die oxidative Addition von Methyljodid an diesen Komplex unter Bildung von  $[\text{RhI}_3(\text{CH}_3)(\text{CO})_2]^-$  geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtprozess ist. Übertragen auf das hier vorliegende System kann daher ebenfalls ein anionischer Rhodiumiodidkomplex als aktive Spezies angenommen werden. Durch den kristallografischen Nachweis von Komplex **12** ist allerdings wahrscheinlich, dass hier phosphanmodifizierte Rhodiumverbindungen katalytisch aktiv sind wie z.B. Komplex **11**. Eventuell kommt es im Laufe des Katalysezyklus in Analogie zum Monsanto-Prozess hier zur oxidativen Addition von Cyclohexyliodid **6** an die aktive Spezies, wofür jedoch experimentell keine eindeutigen Hinweise gefunden werden konnten.

## 5 Zusammenfassung

Ziel der hier beschriebenen Studie war es ein neuartiges Konzept zur stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> homogenkatalytisch zu realisieren. Dabei sollte von einem Katalysatorsystem in einer kombinierten Tandemreaktionssequenz einerseits die *reverse*-Wassergas-*shift*-Reaktion von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu CO und H<sub>2</sub>O katalysiert und andererseits das *in situ* generierte CO in einer Hydroxycarbonylierung zur Synthese von Carbonsäuren genutzt werden.

Ausgehend von literaturbekannten Systemen zur homogenkatalytischen *r*WGSR im sauren Milieu wurden durch systematische Variation der Reaktionsbedingungen und gezielten Einsatz von Additiven die Umsetzung von Cyclohexanol und Cyclohexen zu Cyclohexylcarbonsäure optimiert (Kap. 4.1). Dabei konnte die Ausbeute des Zielproduktes von anfänglichen 0 auf 59 % gesteigert werden (Kap. 4.2). Als entscheidender Einflussparameter wurde das saure Additiv *para*-Toluolsulfonsäure identifiziert, dessen Zusatz zur Reaktionslösung allein schon einen Selektivitätsgewinn von etwa 10 % ausmacht (Kap. 4.2.3). Über die Methodik der statistischen Versuchsplanung war es zudem möglich sieben Reaktionsparameter der Umsetzung von Cyclohexanol in nur 19 Experimenten zu optimieren (Kap. 4.2.5).



**Schema 5.1.** Zusammenfassendes Schema zur in dieser Studie behandelten Hydrocarboxylierung.

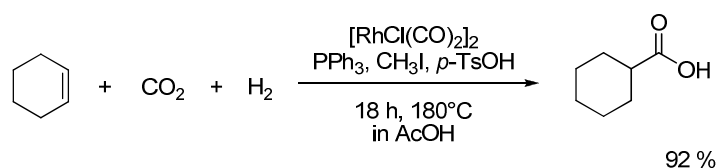
Abschließend wurden einige experimentelle Hinweise diskutiert, die eine enge mechanistische Verwandtschaft des vorliegenden Katalysatorsystems zur rhodiumkatalysierten Carbonylierung von Methanol erkennen lässt (Kap. 4.3).

Insgesamt ist somit der erste Schritt getan. Die Idee der Tandemkatalyse zur Gewinnung von Carbonsäuren aus CO<sub>2</sub> konnte in Form eines rhodiumkatalysierten Prozesses realisiert werden. Detaillierte Folgestudien und eine abschließende Optimierung des Katalysatorsystems wurden im Rahmen einer auf dieser Studie aufbauenden Masterarbeit von *Marc Schmitz* vorgenommen (Kap. 6).

## 6 Ausblick

Nach der hier vorgestellten Grundlagenstudie zur Tandemkatalyse-Strategie bestehend aus *r*WGSR und Hydroxycarbonylierung, erfolgte die weitere Untersuchung und Optimierung des Katalysatorsystems in enger Zusammenarbeit mit *Marc Schmitz* in Form einer Masterarbeit.<sup>[66]</sup>

Durch gezielte Variation der eingesetzten Reagenzien und Katalysebedingungen konnte eine weitere Steigerung der Ausbeute und der Selektivität für die Umsetzung erreicht werden. Ein entscheidender Parameter war dabei die genaue Untersuchung des physikalischen Verhaltens der Gasphase. Unter Katalysebedingungen bildet CO<sub>2</sub> ein überkritisches Fluid dessen Eigenschaften durch die übrigen Komponenten des Systems beeinflusst werden. Im Folgenden konnte das bisher etablierte Katalysatorsystem von Cyclohexanol auf Cyclohexen als Substrat übertragen und eine maximale Ausbeute von 92 % an Cyclohexylcarbonsäure erhalten werden (Schema 6.1). Auch lineare Substrate wie 1-Hexen oder 2-Hexanol werden in guten Ausbeuten umgesetzt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass auch Palladiumausgangsverbindungen die Tandemsequenz katalysieren, allerdings werden dabei nur deutlich reduzierte Ausbeuten an Carbonsäure erreicht.



**Schema 6.1.** Hydrocarboxylierung von Cyclohexen mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> unter optimierten Reaktionsbedingungen.

Ein zentraler Hinweis auf das Vorliegen der postulierten Tandemsequenz aus *r*WGSR und nachfolgender Carbonylierung gelang anhand des Nachweises von CO in der Gasphase. Die Reaktion wurde dazu ohne Zusatz von Substrat durchgeführt und die Gasphase anschließend gaschromatografisch über einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor analysiert. Dabei konnte neben CO<sub>2</sub> auch eindeutig CO im Gasmisch nachgewiesen werden, was als Beleg für das Auftreten einer *r*WGSR angesehen werden kann. Nachfolgende Kontrollexperimente unter Einsatz von CO-Gas und isotopenmarkiertem <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> lieferten weitere wertvolle Indizien für den angenommenen Mechanismus.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Materialien & Methoden

**$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektren** wurden auf einem *Bruker DPX 300* ( $^1\text{H}$ -Resonanz 300 MHz), einem *Bruker AV 400* ( $^1\text{H}$ -Resonanz 400 MHz) bzw. einem *Bruker AV 600* ( $^1\text{H}$ -Resonanz 600 MHz) aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde deuteriertes Dichlormethan verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Dabei wird das Signal des entsprechenden deuterierten Lösungsmittels als Kalibrationsfrequenz verwendet.<sup>[67]</sup> Die Multiplizitäten werden mit *s* (Singulett), *br s* (breites Singulett), *d* (Dublett), und *m* (Multipllett) bezeichnet. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *Topspin 3.0* der Fa. *BrukerBiospin*. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte über 2D-NMR-Techniken.

**Infrarot-Spektren (IR)** wurden auf einem *Bruker alpha* mit einem Diamant ATR aufgenommen. Die Zahlenwerte beziehen sich auf Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ). Die Intensitäten werden mit *s* (stark), *m* (mittel) und *w* (schwach) bezeichnet.

**Gaschromatogramme (GC)** zur Analytik der Katalyseversuche wurden an einer Säule (*CP-Wax-52-CB*,  $L = 60$  m,  $d = 0.25$  mm) mit Helium als Trägergas ( $1.5$  mL  $\text{min}^{-1}$ ) von  $70^\circ\text{C}$  bis  $220^\circ\text{C}$  mit  $8^\circ\text{C min}^{-1}$  und anschließend 30 min isotherm aufgetrennt und durch einen Flammenionisationsdetektor detektiert (Injektortemp.  $250^\circ\text{C}$ , Detektortemp.  $250^\circ\text{C}$ , Split =  $80$  mL  $\text{min}^{-1}$ , Ratio 40). Die Messungen führten *Frau Wurlitzer* und *Frau Eschmann* aus. Als Standard dienten *n*-Dodecan und *rac*-1-Phenylethanol.

**Einkristall-Röntgenstrukturanalysen** wurden am Institut für anorganische Chemie von *Herrn Y. Wang* an einem *Bruker D8 Goniometer* mit *APEX CCD* Detektor durchgeführt, wobei die Strahlungsquelle eine *Incoatec Microsource* war (Mo- $\text{K}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073$  Å, mit *multilayer* Optik). Dabei wurde ein *Oxford Cryosystem 700 Controller* verwendet um die Temperatur konstant auf 130 K zu halten. Die Datenreduktion und die Absorptionskorrektur fanden mit den Programmen *SAINTE*<sup>[68]</sup> bzw. *SADABS*<sup>[68]</sup> statt. Die Struktur wurde von *Herrn Dr. M. Hölscher* mit Hilfe des Programmpaketes *SHELX-97*<sup>[69]</sup> und der grafischen Oberfläche *OSCAIL*<sup>[70]</sup> unter Verwendung direkter Methoden gelöst. Nicht-Wasserstoffatomen wurden anisotrope Auslenkungsparameter zugeordnet. Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie berechnet.

**Reaktionen** wurden alle unter sauerstoff- und wasserfreier Atmosphäre in ausgeheizten Kolben mit Mehrweghahntechnik (SCHLENK-Technik) durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurde unter Argonatmosphäre gearbeitet. Lösungsmittel und Reagenzien wurden im Argongegenstrom oder durch ein Septum mittels Spritzen überführt.

**Lösungsmittel** für Reaktionen wurden in einer Reinigungsstation über zwei Aluminiumoxidsäulen getrocknet. Die Restwassergehalte wurden mittels KARL-FISCHER-Titration überprüft. Alle Lösungsmittel wurden über aktiviertem Molekularsieb gelagert und nach der *freeze-pump-thaw*-Technik entgast. Molekularsieb wurde 6 h bei 500°C im Feinvakuum aktiviert.

## 7.2 Ausgangsverbindungen

Die eingesetzten, kommerziell erhältlichen Ausgangsprodukte wurden von den Firmen *ABCR*, *Acros Organics*, *Strem Chemicals* und *Sigma-Aldrich* bezogen und wurden, soweit nicht anders vermerkt, ohne Vorreinigung eingesetzt. Der in Tabelle 4.3 eingesetzte Rhodiumkomplex<sup>[57]</sup>  $[\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  sowie das Phosphoniumsalz<sup>[56]</sup>  $[\text{CH}_3\text{PPh}_3]\text{I}$  wurde nach literaturbekannten Methoden synthetisiert.

Folgende Verbindungen wurden von den entsprechenden Firmen bestellt:

- *ABCR*:  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ , Rhodium(III)iodid  $\text{RhI}_3$ ,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$
- *Sigma-Aldrich*: Cyclohexanol, Essigsäurecyclohexylester,  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ,  $[\text{CpRu}(\text{CO})_2]$ , *para*-Toluolsulfonsäure
- *Strem Chemicals*:  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$
- *Acros Organics*: Cyclohexylcarbonsäure

Folgende Verbindungen waren bereits im Arbeitskreis vorhanden:

- $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ ,  $[\text{CpCoI}_2(\text{CO})]$ , Cyclohexan, Cyclohexen, *n*-Dodecan, Essigsäure, Iridium(IV)iodid  $\text{IrI}_4$ , Lithiumiodid  $\text{LiI}$ , Methyljodid  $\text{CH}_3\text{I}$ , Natriumiodid  $\text{NaI}$ , Nickel(II)chlorid  $\text{NiCl}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ , *rac*-1-Phenylethanol,  $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2]$ ,  $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ ,  $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ ,  $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]$ , Triphenylphosphan  $\text{PPh}_3$ .

### 7.3 Allgemeine Arbeitsanweisungen und Katalysevorschriften

#### 7.3.1 Allgemeine Arbeitsanweisung zur Vorbereitung der Katalyseproben für die gaschromatografische Untersuchung

Für die gaschromatografische Analyse der Katalyseansätze wurden stets die zwei Standards *n*-Dodecan und *rac*-1-Phenylethanol eingesetzt, um über nur *eine* GC-Methode alle Produkte möglichst genau quantifizieren zu können. Dazu wurden nach Beendigung der Reaktion, in einem 5 mL GC-Gläschen eine genau abgewogene Menge der beiden Standards vorgelegt (je ~100 mg), anschließend die jeweilige Reaktionslösung in das GC-Gläschen überführt und das Reaktionsgefäß drei Mal mit je 1 mL Dichlormethan nachgewaschen. Von der dadurch erhaltenen Lösung werden 0.3 mL entnommen, durch einen Spritzenfilter filtriert, mit Dichlormethan auf 1 mL aufgefüllt und anschließend gaschromatografisch analysiert.

#### 7.3.2 Katalysevorschrift zur Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol und Cyclohexen unter Eisenberg-Bedingungen (Kap. 4.1)

In der *glovebox* werden 4.9 mg (12.6  $\mu\text{mol}$ , 1.0  $\text{\AA}q.$ )  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  und 850.0 mg (5.7 mmol, 450  $\text{\AA}q.$ ) Natriumiodid in ein SCHLENK-Rohr vorgelegt und bei Raumtemperatur in 1.3 mL Essigsäure und 0.6 mL entgastem Wasser suspendiert. Zur rotbraunen Suspension werden unter Rühren mit Hilfe einer Spritze erst 0.6 mL einer Lösung von  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  in Diethylether gegeben (kommerziell 51-53 %) und dann 7.4 mmol (590.0  $\text{\AA}q.$ ) des entsprechenden Substrats. Anschließend wird der Feststoff absitzen gelassen und die überstehende Lösung mit Hilfe einer Spritze unter Schutzgasatmosphäre in einen ausgeheizten Stahlautoklaven mit Glaseinsatz überführt. Nach Aufpressen der entsprechenden Gase bei Raumtemperatur, wird die Reaktion für 18 h bei 160°C rühren gelassen und dann durch einstündiges Abkühlen im Eisbad abgebrochen. Abschließend wird die Gasatmosphäre unter Rühren vorsichtig abgelassen und die Reaktionslösung, wie unter 7.3.1 beschrieben, für die gaschromatografische Analyse vorbereitet.

#### 7.3.3 Katalysevorschrift zur Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol und Cyclohexen unter Zusatz von Triphenylphosphan (Kap.4.2.1)

In den Glaseinsatz des Autoklaven werden an Luft 116.0 mg (442  $\mu\text{mol}$ , 12.0  $\text{\AA}q.$ ) Triphenylphosphan eingewogen und zusammen mit dem Autoklaven für eine Stunde am Feinvakuum evakuiert. In der *glovebox* werden 14.4 mg (37.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0  $\text{\AA}q.$ )  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  in ein SCHLENK-Rohr vorgelegt und in 7.4 mmol (200.0  $\text{\AA}q.$ ) des entsprechenden Substrates suspendiert, mit 1.3 mL Essigsäure sowie 28  $\mu\text{L}$  (444  $\mu\text{mol}$ , 12.0  $\text{\AA}q.$ ) Methyljodid versetzt und die Suspension anschließend vollständig in den ausgeheizten Stahlautoklaven überführt. Nach Aufpressen von 30 bar  $\text{CO}_2$  und 30 bar  $\text{H}_2$  (Gesamtdruck 60 bar) bei Raumtemperatur, wird die Reaktion für 18 h bei 160°C rühren gelassen und dann durch einstündiges Abkühlen im Eisbad abgebrochen. Abschließend wird die Gasatmosphäre unter Rühren

vorsichtig abgelassen und die Reaktionslösung, wie unter 7.3.1 beschrieben, für die gaschromatografische Analyse vorbereitet.

#### 7.3.4 Katalysevorschrift zur Hydrocarboxylierung von Cyclohexen mit verschiedenen Metallvorstufen (Kap. 4.2.2)

In den Glaseinsatz des Autoklaven werden an Luft 116.0 mg (442  $\mu\text{mol}$ , 6.0 Äq.) Triphenylphosphan eingewogen und zusammen mit dem Autoklaven für eine Stunde am Feinvakuum evakuiert. In der *glovebox* werden 74.0  $\mu\text{mol}$  (1.0 Äq.) der entsprechenden Metallvorstufe in ein SCHLENK-Rohr vorgelegt. Die Stoffmenge bezieht sich dabei auf die einzelnen Metallatome und muss bei oligomeren Spezies und Kombinationen verschiedener Metallkomplexe entsprechend angepasst werden. Die Metallverbindung wird in 0.75 mL (7.4 mmol, 100.0 Äq.) Cyclohexen suspendiert, mit 1.3 mL Essigsäure sowie 28  $\mu\text{L}$  (444  $\mu\text{mol}$ , 6.0 Äq.) Methyljodid versetzt und die Suspension anschließend vollständig in den ausgeheizten Stahlautoklaven überführt. Nach Aufpressen von 30 bar  $\text{CO}_2$  und 30 bar  $\text{H}_2$  (Gesamtdruck 60 bar) bei Raumtemperatur, wird die Reaktion für 18 h bei 160°C rühren gelassen und dann durch einstündiges Abkühlen im Eisbad abgebrochen. Abschließend wird die Gasatmosphäre unter Rühren vorsichtig abgelassen und die Reaktionslösung, wie unter 7.3.1 beschrieben, für die gaschromatografische Analyse vorbereitet.

#### 7.3.5 Katalysevorschrift zur Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol und Cyclohexen unter Zusatz von *para*-Toluolsulfonsäure (Kap. 4.2.3)

In den Glaseinsatz des Autoklaven werden an Luft 116.0 mg (442  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äq.) Triphenylphosphan und 152.9 mg (890  $\mu\text{mol}$ , 24.0 Äq.) *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat eingewogen und zusammen mit dem Autoklaven für eine Stunde am Feinvakuum evakuiert. In der *glovebox* werden 14.4 mg (37.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  bzw. 4.8 mg (37.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $\text{NiCl}_2$  und 23.7 mg (37.0  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  in ein SCHLENK-Rohr vorgelegt und in 7.4 mmol (200.0 Äq.) des entsprechenden Substrates suspendiert, mit 1.3 mL Essigsäure sowie 28  $\mu\text{L}$  (444  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äq.) Methyljodid versetzt und die Suspension anschließend vollständig in den ausgeheizten Stahlautoklaven überführt. Nach Aufpressen von 30 bar  $\text{CO}_2$  und 30 bar  $\text{H}_2$  (Gesamtdruck 60 bar) bei Raumtemperatur, wird die Reaktion für 18 h bei 160°C rühren gelassen und dann durch einstündiges Abkühlen im Eisbad abgebrochen. Abschließend wird die Gasatmosphäre unter Rühren vorsichtig abgelassen und die Reaktionslösung, wie unter 7.3.1 beschrieben, für die gaschromatografische Analyse vorbereitet.

#### 7.3.6 Katalysevorschrift zur Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol unter Verwendung von Lithiumjodid als Iodid-Quelle (Kap. 4.2.4)

In den Glaseinsatz des Autoklaven werden an Luft 116.0 mg (442  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äq.) Triphenylphosphan und 152.9 mg (890  $\mu\text{mol}$ , 24.0 Äq.) *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat eingewogen und zusammen mit dem Autoklaven für eine Stunde am Feinvakuum evakuiert. In der *glovebox* werden 14.4 mg (37.0  $\mu\text{mol}$ ,

1.0 Äq.)  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  und 59.4 mg (444  $\mu\text{mol}$ , 12.0 Äq.) Lithiumiodid in ein SCHLENK-Rohr vorgelegt und in 0.78 mL (7.4 mmol, 200.0 Äq.) Cyclohexanol suspendiert, mit 1.3 mL Essigsäure versetzt und die Suspension anschließend vollständig in den ausgeheizten Stahlautoklaven überführt. Nach Aufpressen von 30 bar  $\text{CO}_2$  und 30 bar  $\text{H}_2$  (Gesamtdruck 60 bar) bei Raumtemperatur, wird die Reaktion für 18 h bei 160°C rühren gelassen und dann durch einstündiges Abkühlen im Eisbad abgebrochen. Abschließend wird die Gasatmosphäre unter Rühren vorsichtig abgelassen und die Reaktionslösung, wie unter 7.3.1 beschrieben, für die gaschromatografische Analyse vorbereitet.

### 7.3.7 Katalysevorschrift zur Durchführung der Experimente der statistischen Versuchsplanung (Kap. 4.2.5)

In den 19 Experimenten zur Optimierung des Reaktionssystems mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung wurden insgesamt sieben Parameter variiert, die in Tabelle 7.1 für die einzelnen Versuche angegeben sind. Die Angaben der eingesetzten Äquivalente an Triphenylphosphan und Methyljodid beziehen sich dabei auf die jeweils eingesetzte Stoffmenge an Metallvorstufe. Da der Einfluss des pH-Wertes untersucht werden sollte, bezieht sich die Angabe der Äquivalente an *para*-Toluolsulfonsäure jedoch auf die eingesetzte Menge an Essigsäure.

In den Glaseinsatz des Autoklaven werden an Luft die entsprechende Menge an Triphenylphosphan und *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat eingewogen und zusammen mit dem Autoklaven für eine Stunde am Feinvakuum evakuiert. In der *glovebox* wird die jeweilige Menge  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  in ein SCHLENK-Rohr vorgelegt und in der entsprechenden Menge Cyclohexanol suspendiert, mit 0.7 mL Essigsäure sowie der jeweiligen Menge Methyljodid versetzt und die Suspension anschließend vollständig in den ausgeheizten Stahlautoklaven überführt. Nach Aufpressen von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  im entsprechenden Verhältnis beim jeweiligen Gesamtdruck bei Raumtemperatur, wird die Reaktion für 18 h bei der angegebenen Reaktionstemperatur rühren gelassen und dann durch einstündiges Abkühlen im Eisbad abgebrochen. Abschließend wird die Gasatmosphäre unter Rühren vorsichtig abgelassen und die Reaktionslösung wie unter 7.3.1 beschrieben für die gaschromatografische Analyse vorbereitet.

#### Exemplarische Beschreibung der Versuchsdurchführung für Ansatz Nr. 8:

In den Glaseinsatz des Autoklaven werden an Luft 485.2 mg (1850  $\mu\text{mol}$ , 20.0 Äq.) Triphenylphosphan und 127.4 mg (160  $\mu\text{mol}$ ) *para*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat eingewogen und zusammen mit dem Autoklaven für eine Stunde am Feinvakuum evakuiert. In der *glovebox* werden 36.0 mg (92.5  $\mu\text{mol}$ , 1.0 Äq.)  $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$  in ein SCHLENK-Rohr vorgelegt und in 0.39 mL (3.7 mmol 20.0 Äq.) Cyclohexanol suspendiert, mit 0.7 mL Essigsäure sowie 116  $\mu\text{L}$  (1850  $\mu\text{mol}$ , 20.0 Äq.) Methyljodid versetzt und die Suspension anschließend vollständig in den ausgeheizten Stahlautoklaven überführt. Nach Aufpressen von 64 bar  $\text{CO}_2$  und 16 bar  $\text{H}_2$  (Gesamtdruck 80 bar) bei Raumtemperatur, wird die Reaktion für 18 h bei 180°C rühren gelassen und dann durch einstündiges Abkühlen im Eisbad abgebrochen.

Abschließend wird die Gasatmosphäre unter Rühren vorsichtig abgelassen und die Reaktionslösung, wie unter 7.3.1 beschrieben, für die gaschromatografische Analyse vorbereitet.

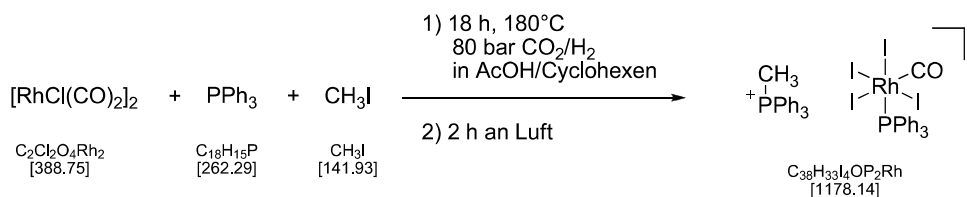
**Tabelle 7.1.** Versuchsbedingungen und Ergebnisse der Experimente zur Optimierung des Katalysatorsystems zur Hydrocarboxylierung von Cyclohexanol mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung.

Nr.	Temp. /°C	Druck / bar	CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub>	Mol % Kat. / %	<i>p</i> -TsOH / Äq.	CH <sub>3</sub> I / Äq.	PPh <sub>3</sub> / Äq.	Umsatz / %	Ausbeute Säure / %
1	140	80	4:1	0.5	20	2	20	98	-
2	140	80	1:1	5.0	20	20	2	> 99	6
3	140	20	4:1	5.0	20	2	2	97	3
4	160	50	2.5:1	2.8	11	11	11	> 99	17
5	180	20	1:1	5.0	2	20	2	96	-
6	180	20	4:1	0.5	2	2	20	89	-
7	180	20	4:1	0.5	20	20	2	99	-
8	180	80	4:1	5.0	20	20	20	> 99	59
9	140	80	4:1	0.5	2	20	2	82	-
10	140	80	1:1	5.0	2	2	20	83	-
11	180	20	1:1	5.0	20	2	20	96	< 1
12	160	50	2.5:1	2.8	11	11	11	99	10
13	160	50	2.5:1	2.8	11	11	11	90	< 1
14	180	80	1:1	0.5	20	2	2	> 99	3
15	180	80	4:1	5.0	2	2	2	95	-
16	140	20	1:1	0.5	20	20	20	97	< 1
17	180	80	1:1	0.5	2	20	20	84	-
18	140	20	4:1	5.0	2	20	20	82	-
19	140	20	1:1	0.5	2	2	2	92	-

Durchführung der Katalysen in 0.7 mL Essigsäure mit 3.7 mmol Cyclohexanol als Substrat.

## 7.4 Analytische Daten der Verbindungen

### Gewinnung von $[\text{CH}_3\text{PPh}_3][\text{RhI}_4(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ **12**



Lässt man die hellgelbe Reaktionslösung der Hydrocarboxylierungsansätze von Cyclohexen oder Cyclohexanol nach dem Druckablassen für eine Weile an Luft stehen, so färbt sich die Lösung spontan dunkelbraun. Nach wenigen Tagen präzipitiert aus der Lösung ein schwarzer Niederschlag, der manchmal in feinen schwarzen Nadeln anfällt. Eine selektive Syntheseroute für den dabei gebildeten anionischen Rhodiumkomplex konnte bislang nicht gefunden werden, doch ließ sich der schwarze Feststoff reproduzierbar aus der Reaktionslösung der Katalyseansätze durch Waschen mit *n*-Pentan an Luft isolieren und vollständig charakterisieren.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.20 – 8.15 (m, 6H, PhH); 7.86 – 7.84 (m, 3H, PhH); 7.74 – 7.66 (m, 12H, PhH); 7.36 – 7.33 (m, 9H, PhH); 3.00 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 13.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 15.7 (d, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 103.3 Hz, Rh-*P*), 21.0 (s, CH<sub>3</sub>-*P*).

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 135.9 (d, J<sub>CP</sub> = 3.4 Hz, PhC); 135.6 (d, J<sub>CP</sub> = 8.2 Hz, PhC); 133.8 (d, J<sub>CP</sub> = 10.4 Hz, PhC); 131.1 (d, J<sub>CP</sub> = 12.8 Hz, PhC); 128.0 (d, J<sub>CP</sub> = 10.4 Hz, PhC); 119.3 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 88.7 Hz, PhC); 11.4 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 57.4 Hz, CH<sub>3</sub>P) ppm.

**IR:** 3050 (w, ν(C-H)); 2962 (w); 2895 (w); 2073 (s, ν(C≡O)); 1434 (s); 1113 (s); 996 (m); 849 (s); 741 (s); 685 (s); 520 (s) cm<sup>-1</sup>.

**Kristalldaten** (Abbildung 4.4): C<sub>38</sub>H<sub>33</sub>I<sub>4</sub>OP<sub>2</sub>Rh; 1178.14; monoklin; Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n; *a* = 15.4392(15) Å; *b* = 15.0715(14) Å; *c* = 16.5045(16) Å; α = 90°; β = 96.6600(10)°; γ = 90°; *V* = 3814.55 Å<sup>3</sup>; *Z* = 4; ρ<sub>calc</sub> = 2.051 mg m<sup>-3</sup>; *F*<sub>000</sub> = 2224; *R*<sub>int</sub> = 0.0400; *GOF*-*F*<sup>2</sup> = 1.084; *R*1 = 0.0376; *wR*2 = 0.0747.

## Kapitel II:

# Computerchemische Analyse der Direkten Hydrocarboxylierung von Olefinen mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>

Teile dieses Kapitels wurden bereits vorab in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht:

*CO<sub>2</sub> Insertion into Metal-Carbon Bonds: A Computational Study of Rh<sup>I</sup> Pincer Complexes*

T. G. Ostapowicz, M. Hölscher, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10329-10338.

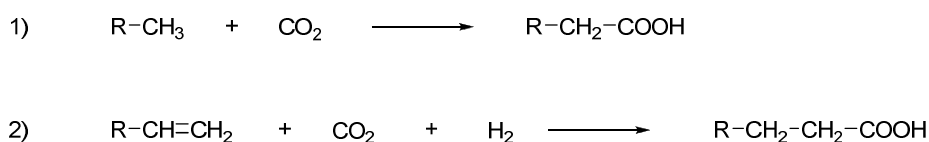
*Catalytic Hydrocarboxylation of Olefins with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> - A DFT Computational Analysis -*

T. G. Ostapowicz, M. Hölscher, W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *34*, 5632-5641.



# 1 Einleitung

CO<sub>2</sub> stellt eine sehr attraktive Kohlenstoffquelle dar, die global verfügbar und sehr günstig ist.<sup>[6c, 7f]</sup> Im Vergleich mit herkömmlichen C1-Bausteinen wie CO, CH<sub>4</sub> oder HCN ist CO<sub>2</sub> jedoch verhältnismäßig inert. Auf der Suche nach effizienten und direkten Wegen zur Nutzung von Kohlenstoffdioxid steht vor allem die Entwicklung selektiver Katalyseverfahren im Fokus der derzeitigen Forschung.<sup>[7a, 7d, 7e]</sup> Durch intermediär gebildete, hochreaktive Katalysatorspezies sollte es möglich sein sowohl das inerte Molekül CO<sub>2</sub> anzugreifen als auch eine hohe Selektivität der Transformation zu gewährleisten. Um dieses feinabgestimmte Zusammenspiel von Reaktivität und Selektivität in der Praxis realisieren zu können, ist es unerlässlich zuvor ein umfassendes Verständnis von Reaktionsmechanismen, Stabilität reaktiver Zwischenstufen sowie Struktur-Reaktivitätsbeziehungen zu erhalten.<sup>[6c, 7f]</sup>

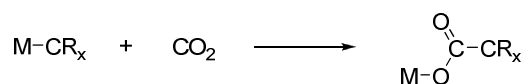


**Schema 1.1.** Prinzipiell zu unterscheidende Wege der CO<sub>2</sub>-basierten Synthese von Carbonsäuren.

In diesem Zusammenhang stellt die katalytische Synthese von Carbonsäuren ausgehend von CO<sub>2</sub> ein herausforderndes und zugleich vielversprechendes Ziel dar. Neben dem zuvor diskutierten indirekten Ansatz über die Konvertierung von CO<sub>2</sub> zu CO (vgl. Kapitel I) bestehen dafür prinzipiell noch zwei direkte Wege (Schema 1.1):

- 1) Die Insertion von CO<sub>2</sub> in C-H-Bindungen (C-H-Aktivierungsrouten<sup>[71]</sup>) und
- 2) die wasserstoffvermittelte Kupplung von Olefinen und CO<sub>2</sub> (direkte Hydrocarboxylierungsrouten).

Beide direkten Wege beinhalten zwangsläufig als gemeinsamen mechanistischen Teilschritt die Insertion eines CO<sub>2</sub>-Moleküls in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung unter Bildung einer neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung (Schema 1.2).<sup>[72]</sup>



**Schema 1.2.** CO<sub>2</sub>-Insertion in Metall-Kohlenstoff-Bindungen.

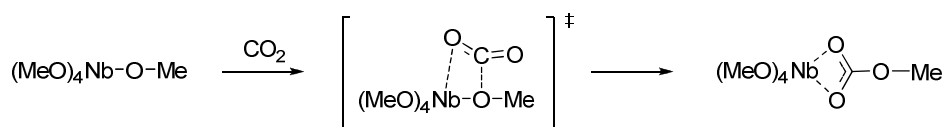
Das grundlegende Verständnis von Faktoren, die diesen zentralen Insertionsschritt beeinflussen, muss somit in der rationalen Entwicklung von zukünftigen Katalysatorsystemen, die CO<sub>2</sub> als Rohstoff nutzbar machen, eine Schlüsselrolle spielen. Computerchemische Untersuchungen erlauben dabei einen systematischen Zugang, um dieser Fragestellung im Detail nachzugehen. Kapitel II dieser Arbeit widmet sich diesem Ansatz und legt damit den Grundstein für eine rationale Katalysatorentwicklung der direkten Hydrocarboxylierung von Olefinen.

## 2 Stand der Forschung

Viele metallorganische Reaktionen von Relevanz für experimentell arbeitende Chemiker wurden bereits computerchemisch untersucht und sind in diversen Übersichtsartikeln beschrieben.<sup>[73]</sup> Die durchgeführten Berechnungen dienten dabei zumeist der Validierung von zuvor postulierten Reaktionsmechanismen oder der Klärung von ungewohnten Selektivitätsmustern experimenteller Arbeiten. Da das Interesse an der stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> zuletzt eine rasche Entwicklung erfahren hat (vgl. Kap. I), sind gerade in den letzten Jahren auch mehrere computerchemische Untersuchungen erschienen, die dieser Fragestellung nachgehen. Zwei aktuelle Übersichtsartikel geben ein umfassendes Bild der bisherigen Arbeiten, von denen einige Beispiele hier vorgestellt werden sollen.<sup>[74]</sup>

Schon sehr früh wurden Molekülorbitalanalysen zur Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit Übergangsmetallkomplexen angestellt. Dabei konnten HOFFMANN *et al.* zeigen, dass an Metallzentren, denen zwei Elektronen zur *closed shell* Konfiguration fehlen, dreiatomige Heterokumulene wie CO<sub>2</sub> erst in einer  $\eta^1$ -O-*end on*-Koordination binden, die jedoch leicht in eine  $\eta^2$ -C=O-*side on*-Geometrie übergehen kann.<sup>[75]</sup> Um eine  $\eta^1$ -C-Koordination zu erreichen, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Eine *closed shell* Konfiguration des Metalls und eine freie Koordinationsstelle. DEDIEU *et al.* beschrieben nachfolgend, dass die  $\eta^1$ -C-Koordination eines CO<sub>2</sub>-Moleküls an elektronenreiche Übergangsmetalle wie Ni<sup>0</sup><sup>[76]</sup> oder Co<sup>I</sup><sup>[77]</sup> durch eine d<sub>22</sub>- $\pi^*$ -Wechselwirkung zustande kommt, die gemäß der WALSH-Diagramme durch die Winkelung des CO<sub>2</sub>-Moleküls noch gestärkt wird. In Mo<sup>0</sup>-Komplexen wird gemäß MO-Analyse hingegen die  $\eta^2$ -*side on*-Koordination des CO<sub>2</sub> begünstigt.<sup>[78]</sup> Für Cu<sup>0</sup> wurde schließlich die  $\eta^1$ -O-*end on*-Koordination als stabilste Form berechnet.<sup>[79]</sup>

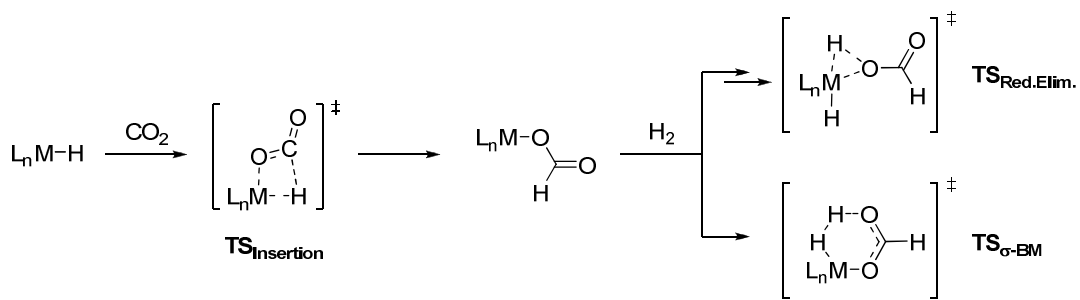
Hinsichtlich einer metallvermittelten Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu organischen Verbindungen kann eine Klassifizierung auf Basis des Mechanismus vorgenommen werden: Je nachdem, ob CO<sub>2</sub> in eine M-O-, M-H- oder M-C-Bindung inseriert, werden unterschiedliche Produkte und Reaktivitätsmuster erhalten.<sup>[80]</sup>



**Schema 2.1.** CO<sub>2</sub>-Insertion in Nb-O-Bindung nach DIBENDETTO.<sup>[81]</sup>

Die Insertion von CO<sub>2</sub> in Metall-Sauerstoffbindungen ist der Schlüsselschritt zur Bildung organischer Carbonate. So wurde für die Insertion von CO<sub>2</sub> in die Sn-O-Bindungen von [(MeO)<sub>2</sub>SnMe<sub>2</sub>] eine Energiebarriere von +7.2 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt.<sup>[82]</sup> Am besten lässt sich der Insertionsschritt dabei als nukleophiler Angriff der metallgebundenen Methoxyliganden an das elektrophile Kohlenstoffatom des CO<sub>2</sub>-Moleküls beschreiben. Zinn selbst dient somit vorrangig der Bereitstellung bzw. Stabilisierung einer aktiven Methanolatspezies. Dabei spielt die Metall-CO<sub>2</sub>-Wechselwirkung im Übergangszustand der Insertion nur eine untergeordnete Rolle. Eine Präkoordination des CO<sub>2</sub>-Moleküls vor der Insertion wurde

nicht beobachtet. Analoges Verhalten beschrieben DIBENDETTO *et al.* für entsprechende Nb-Komplexe (Schema 2.1).<sup>[81]</sup> Eine außergewöhnliche bimetallische Aktivierung bei der Kupplung von CO<sub>2</sub> mit Epoxiden stellten LIN *et al.* anhand eines Ru/Mn-Katalysators vor. Die Autoren untersuchten dabei mit DFT-Methoden sowohl Mechanismen mit und ohne direkte Metall-CO<sub>2</sub>-Wechselwirkung, wobei sie herausfanden, dass die Route ohne Koordination eines CO<sub>2</sub>-Moleküls an die Metallzentren energetisch deutlich begünstigt ist.<sup>[83]</sup> WU *et al.* fanden für die unkatalysierte, konzertierte Addition von CO<sub>2</sub> an Propylenoxid unter Bildung von zyklischem Propylencarbonat eine Energiebarriere von ca. +60 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>[84]</sup> Bei Einsatz von Cu-<sup>[84]</sup> bzw. Li-Ionen<sup>[85]</sup> als Katalysatoren läuft die Reaktion sequenziell ab, über die Teilschritte Epoxidkoordination und -öffnung (1), CO<sub>2</sub>-Insertion (2) und Ringschluss zum Carbonat (3). Dabei weist im Fall von Cu ein Teilschritt zum Ringschluss die höchste Barriere (+36.1 kcal mol<sup>-1</sup>) auf, wohingegen im Fall von LiBr die Epoxidöffnung die höchste Teilbarriere (+37.6 kcal mol<sup>-1</sup>) im Zyklus zeigt. RIEGER *et al.* fanden für die Al-katalysierte, alternierende Copolymerisation von Ethylenoxid und CO<sub>2</sub> die Insertion in die Al-O-Bindung als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt im Zyklus.<sup>[86]</sup>

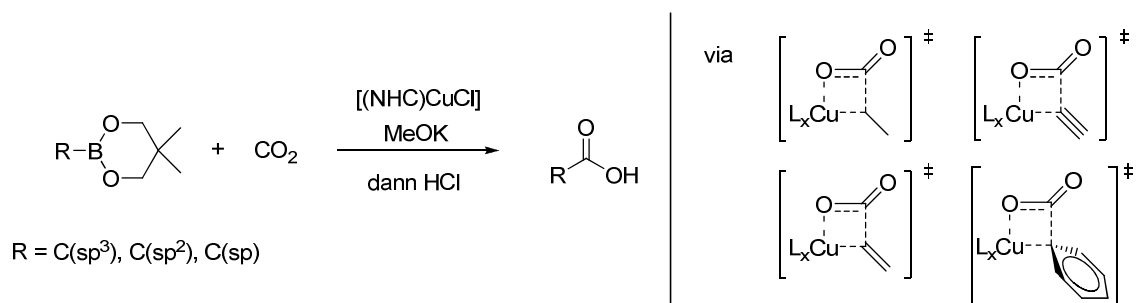


**Schema 2.2.** Ausschnitt aus dem Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Ameisensäure.

Die Insertion von CO<sub>2</sub> in M-H-Bindungen stellt einen essentiellen Elementarschritt der katalytischen Kohlenstoffdioxidhydrierung zu Ameisensäure dar. Im Rahmen mechanistischer Studien wurden diverse theoretische Arbeiten zu diesem Thema verfasst. Insgesamt lässt sich ein allgemeiner Zyklus der Reaktion in vier Teilschritte gliedern: 1) Insertion von CO<sub>2</sub> in eine M-H-Bindung; 2a) Oxidative Addition von H<sub>2</sub> und 3a) Reduktive Eliminierung von Ameisensäure oder 2b) vier-<sup>[87]</sup> bzw. sechsgliedrige<sup>[88]</sup>  $\sigma$ -Bindungsmetathese zur Hydrogenolyse des metallgebundenen Formiatrestes sowie 4) Dissoziation der Ameisensäure (Schema 2.2).<sup>[73b]</sup> Insbesondere der Insertionsschritt 1) wurde dabei computerchemisch sehr genau untersucht. Für die Komplexfragmente [HRh<sup>I</sup>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [HRh<sup>I</sup>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und *cis*-[H<sub>2</sub>Rh<sup>III</sup>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> wurden auf MP2-Niveau Energiebarrieren von +4.3, +18.1 bzw. +52.8 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt. Interessanterweise bildet von den drei Komplexen nur [HRh<sup>I</sup>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ein stabiles Addukt mit CO<sub>2</sub> bevor es zur Insertion kommt. Für [HRh<sup>I</sup>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] und *cis*-[H<sub>2</sub>Rh<sup>III</sup>(PH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] ergaben die Berechnungen als Geometrie des Minimums vor dem Übergangszustand ein nahezu lineares CO<sub>2</sub>-Molekül in über 2.4 Å Entfernung zum Komplex, was für eine sehr schwache oder nicht-existente Wechselwirkung spricht. Ähnliche Berechnungen zur CO<sub>2</sub>-Insertion in M-H-Bindungen wurden auch für Zr-<sup>[89]</sup>, Cr-<sup>[90]</sup>, Fe-<sup>[91]</sup>, Ni-<sup>[89]</sup>, Cu-<sup>[92]</sup>, Rh-<sup>[87, 93]</sup>, Ir-<sup>[94]</sup> und Ru-Hydridkomplexe<sup>[95]</sup> durchgeführt. Dabei unterschieden sich sowohl die Übergangszustandsgeometrien als

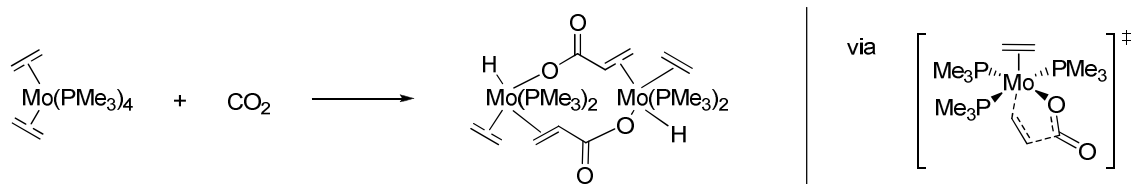
auch die Energiebarrieren teilweise drastisch. Allgemein kann jedoch festgehalten werden, dass das *highest occupied molecular orbital* (HOMO) der entsprechenden M-H-Bindung für eine niedrige Insertionsbarriere möglichst energiereich sein sollte und ein elektronenreiches Zentralmetall den Elektronentransfer zum CO<sub>2</sub> zusätzlich begünstigt.

Die Insertion von CO<sub>2</sub> in M-C-Bindungen stellt einen Schlüsselschritt zur Fixierung von Kohlenstoffdioxid in der organisch-synthetischen Chemie dar. Aus dem Grund wurden schon verschiedene stöchiometrisch und katalytisch ablaufende Reaktionen zu diesem Thema computerchemisch betrachtet. Neben dem Ligand-Metallfragment spielt dabei die Hybridisierung der metallgebundenen Kohlenstoffatome eine entscheidende Rolle für die Höhe von Aktivierungsbarrieren. MARDER und LIN beschrieben kürzlich für eine kupferkatalysierte Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Arylboronsäureestern, dass die Aktivierungsbarriere für die CO<sub>2</sub>-Insertion in Cu-C(sp<sup>3</sup>)-Bindungen mit +24.1 kcal mol<sup>-1</sup> um etwa 4 kcal mol<sup>-1</sup> höher ausfällt als die Insertion in Cu-C(sp<sup>2</sup>)-Bindungen (Schema 2.3).<sup>[96]</sup> Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung zu MP2-Rechnungen von SAKAKI *et al.*, die für die Insertion von CO<sub>2</sub> in Cu-CH<sub>3</sub>-Bindungen eine Barriere von +23.0 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmten.<sup>[92c, 97]</sup> Weiterhin spielt es keine Rolle, ob C(sp<sup>2</sup>) Teil eines aromatischen Systems ist oder nicht: die Barrieren betragen hier +19.6 kcal mol<sup>-1</sup> bzw. +20.2 kcal mol<sup>-1</sup>.<sup>[96]</sup> Die Insertion von CO<sub>2</sub> in eine Cu-C(sp)-Bindung verläuft mit +30.0 kcal mol<sup>-1</sup> sogar über eine noch höhere Barriere. Zurückgeführt werden kann das auf das Fehlen von bindenden π-Molekülorbitalen im Übergangszustand des Alkyl-Liganden und sehr starke Cu-C-σ-Bindungen im Alkynyl-Fall.



**Schema 2.3.** Cu-Katalysierte Umsetzung verschiedener Boronsäureester mit CO<sub>2</sub> zu Carbonsäuren.<sup>[96]</sup>

Eine andere Reaktion, bei der die Insertion von CO<sub>2</sub> in M-C-Bindungen eine entscheidende Rolle spielt und die zudem aus ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten höchst erstrebenswert ist, stellt die Herstellung von Acrylsäure aus CO<sub>2</sub> und Ethen dar. Erste Hinweise auf eine Realisierung dieser Reaktion lieferte der experimentelle Nachweis einer oxidativen Kupplung von CO<sub>2</sub>- und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> vermittelt durch [Mo(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] (Schema 2.4).<sup>[98]</sup> In darauf aufbauenden computerchemischen Studien zur Struktur<sup>[78]</sup> und Reaktivität<sup>[99]</sup> des entsprechenden CO<sub>2</sub>-Adduktes konnten DEDIEU *et al.* und PÁPAI *et al.* zeigen, dass sowohl der Insertions- als auch der β-H-Eliminierungsschritt mit +12 bzw. +9 kcal mol<sup>-1</sup> nur recht niedrige Energiebarrieren aufweisen. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass es zu einer agostischen Wechselwirkung kommt, bevor die β-H-Eliminierung des Acrylats stattfindet.

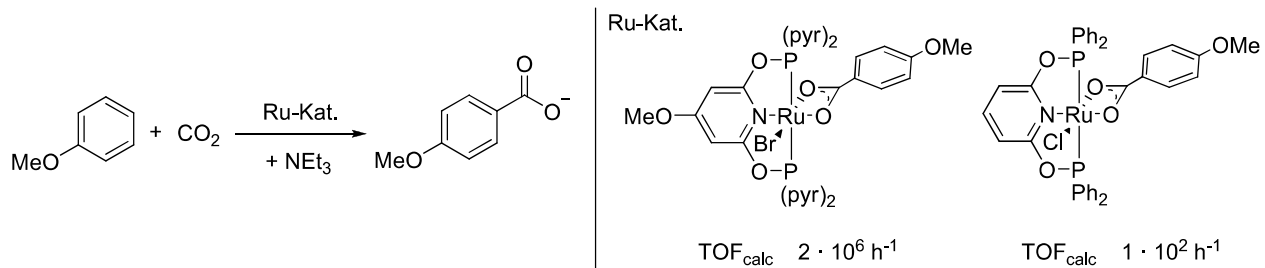


**Schema 2.4.** Stöchiometrische Acrylatbildung unter C-H-Aktivierung.<sup>[98a, 99]</sup>

Andere Ansätze zur katalytischen Herstellung von Acrylsäure aus  $\text{CO}_2$  und Ethen gehen auf experimentelle Vorarbeiten von HOBERG *et al.* an  $\text{Ni}^0$ -Komplexen zurück.<sup>[100]</sup> DEDIEU und INGOLD untersuchten dazu mit computerchemischen Methoden die Reaktivität von  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{CO}_2)$ - und  $\text{L}_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ -Fragmenten.<sup>[76]</sup> Auf der Basis von *ab initio*-CASSCF-Rechnungen (engl. *complete active space self-consistent field*) wurde von den Autoren vorgeschlagen, dass eine C-C-Kupplung zwischen Kohlenstoffdioxid und Ethen durch den *outer-sphere*-Angriff eines  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Moleküls an ein koordiniertes und somit aktiviertes  $\text{CO}_2$ -Moleküls zustande kommen kann. PÁPAI und ARESTA zeigten hingegen 2004 durch DFT-Rechnungen auf höherem Niveau, dass zumindest für  $\text{Ni}(\text{bipy})$ -Komplexe der umgekehrte Fall zu gelten scheint.<sup>[101]</sup> Sie gingen von Komplexen aus, in denen  $\text{C}_2\text{H}_4$  am Nickelzentrum koordiniert ist und  $\text{CO}_2$  oxidativ in die Ethen-Nickel-Bindung inseriert. Auch BUNTINE bestätigte diese Reihenfolge in einer Veröffentlichung von 2007.<sup>[102]</sup> In dieser berechnete er einen vollständigen Katalysezyklus zur Bildung von Acrylsäure aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_4$  und führte die experimentelle Undurchführbarkeit der katalytischen Reaktion weniger auf zu hohe Aktivierungsbarrieren zurück als vielmehr auf die Gesamtthermodynamik. Denn die Reaktion von Ethen und  $\text{CO}_2$  zu Acrylsäure ist mit  $\Delta G_{\text{R}}^\circ = +10 \text{ kcal mol}^{-1}$  deutlich endergon. LIMBACH *et al.* umgingen diese Hürde kürzlich durch den Einsatz von Alkoxybasen, so dass Natriumacrylat anstelle von freier Acrylsäure gebildet wird.<sup>[103]</sup> Für DFT-Berechnungen zur  $\text{CO}_2$ -Insertion und folgende Deprotonierungsschritte im experimentell realisierten System waren Lösungsmittelleffekte entscheidend, die durch Verwendung des COSMO-RS Modells berücksichtigt wurden. Die oxidative  $\text{CO}_2$ -Insertion an den entsprechenden  $\text{Ni}^0$ -Komplex wies hier eine Barriere von  $24 \text{ kcal mol}^{-1}$  auf.

SAKAKI *et al.* widmeten sich weiterhin der computerchemischen Untersuchung von  $\text{CO}_2$ -Acetylen-Kupplungen.<sup>[104]</sup> In CISD-Rechnungen (engl. *configuration interaction single and double substitutions*) konnten sie zeigen, dass  $\text{NiL}(\text{CO}_2)(\text{C}_2\text{H}_2)$ -Fragmente, an denen sowohl  $\text{CO}_2$  als auch  $\text{C}_2\text{H}_2$  koordiniert vorliegen, Intermediate für die Bildung von Fünfring-Metallalaktonen darstellen. BUNTINE *et al.* und JIA *et al.* griffen diese Thematik später unabhängig voneinander wieder auf.<sup>[105]</sup> Dabei beschrieb BUNTINE die mit DFT-Methoden berechnete Regioselektivität der Ni-katalysierten Kupplung zwischen  $\text{C}_2\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$ , wobei derselbe Mechanismus gefunden wurde, wie für die  $\text{CO}_2$ - $\text{C}_2\text{H}_4$ -Kupplung. Auch JIA untersuchte die Regioselektivität allerdings für die Substrate  $\text{HC}\equiv\text{CMe}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{COMe}$  und  $\text{HC}\equiv\text{CCN}$ , für die stets die gleiche Produktverteilung berechnet wurde. Darüber kann auf einen assoziativen Reaktionsmechanismus geschlossen werden, bei dem ein  $\eta^2$ -koordiniertes Alkin das  $\text{CO}_2$ -Molekül direkt am  $\pi$ -Orbital elektrophil angreift, was durch elektronendonierende Liganden am Ni begünstigt wird.

Ein weiteres herausforderndes Ziel ist die direkte Funktionalisierung von Aromaten unter Verwendung von  $\text{CO}_2$  als C1-Baustein. Während kürzlich die katalytische Carboxylierung für sehr C-H-azide<sup>[106]</sup> oder mit *directing groups* funktionalisierte<sup>[107]</sup> Substrate experimentell realisiert werden konnte, versuchten HÖLSCHER und LEITNER *et al.* in einem komplementären, computerchemischen Ansatz allgemeiner anwendbare Katalysatorstrukturen zu entwickeln.<sup>[108]</sup> Dabei nutzten sie das von SHAIK *et al.* etablierte *Energetic Span Model*<sup>[109]</sup> zur systematischen Optimierung von Ru-*pincer*-Komplexen auf Basis eines prototypischen Mechanismus. Auf diese Weise konnten potenzielle Katalysatorleitstrukturen vorgeschlagen werden für die  $\text{TOF}_{\text{calc}}$ -Werte von bis zu  $10^6 \text{ h}^{-1}$  berechnet wurden.



**Schema 2.5.** Potenzielle Katalysatorkomplexe für die Carboxylierung von Anisol unter C-H-Aktivierung.<sup>[108]</sup>

Ein Reaktivitätsmuster für  $\text{CO}_2$ -Metallkomplex-Wechselwirkung, das von den bisher vorgestellten Beispielen zur  $\text{CO}_2$ -Insertion deutlich abweicht, wurde für die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Iridiumalkoxycarbenspezies beschrieben.<sup>[110]</sup> Hier kommt es nicht zu einer Insertion des  $\text{CO}_2$ -Moleküls in die Ir=C-Bindung, sondern zur intermediären Bildung eines viergliedrigen Metallalaktons über einen konzertiert verlaufenden Metathese-Übergangszustand. Anders als in den zuvor beschriebenen Fällen findet bei dieser Reaktion auch keine Metall-Sauerstoff-Wechselwirkung statt. Aufgrund des elektronenreichen Ir<sup>I</sup>-Zentrums orientiert sich das  $\text{CO}_2$ -Molekül mit dem elektrophilen Kohlenstoffatom zum Metall.

Computerchemische Untersuchungen zu rhodiumkatalysierten C-C-Kupplungen unter Verwendung von Kohlenstoffdioxid - wie sie in dieser Arbeit behandelt werden - wurden nach bestem Wissen bisher noch nicht in der Literatur beschrieben.

### 3 Zielsetzung

Nachdem in Kapitel I ein indirekter, experimenteller Ansatz zur Realisierung der Hydrocarboxylierung von Olefinen mit CO<sub>2</sub> verfolgt wurde, behandelt Kapitel II den direkten Weg. Im Gegensatz zur indirekten Route, die über die CO<sub>2</sub>-Konvertierung abläuft, muss die direkte Route als mechanistischen Schlüsselschritt die Insertion von CO<sub>2</sub> in eine Metall-Kohlenstoff-Bindung enthalten. Das Verständnis von elektronischen und sterischen Effekten, die die Wechselwirkung zwischen Metallfragment und CO<sub>2</sub> beeinflussen, ist somit essentiell zum rationalen Design eines Katalysatorsystems für diese Anwendung.

Hinsichtlich der strukturierten Suche eines Katalysators für die direkte Hydrocarboxylierung von Olefinen, muss eine computerchemische Studie daher zwei grundlegende Punkte beinhalten:

1) Elementare Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit Rh-C-Bindungen

Ziel der Untersuchung zur elementaren Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit Rh-C-Bindungen ist das grundlegende Verständnis für die Einflussfaktoren der Insertionsbarrieren. Dabei soll der Fokus auf der Variation der Ligandensphäre des Zentralmetalls liegen. Die Studie muss bestimmen, welche Faktoren einen Einfluss auf die Bildung thermodynamisch stabiler Metall-CO<sub>2</sub>-Addukte ausüben und ob die Bildung von Metall-CO<sub>2</sub>-Addukte mit der Höhe der Insertionsbarrieren korreliert ist. Dazu soll eine zweistufige Sequenz bestehend aus CO<sub>2</sub>-Assoziation und -Insertion für eine Reihe von systematisch variierten Rh-Ligand-Kombinationen berechnet und statistisch ausgewertet werden, so dass Struktur-Reaktivitätsbeziehungen deutlich werden.

2) Reaktivitätsmuster von Rhodiumverbindungen gegenüber H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Olefinen

Aufbauend auf den Ergebnissen zur Metall-CO<sub>2</sub>-Wechselwirkung soll die bislang noch nicht experimentell realisierte direkte Hydrocarboxylierung von Olefinen genauer untersucht werden. Dazu soll die computerchemische Studie für ausgewählte Rhodiumkomplexe auf die Reaktivität gegenüber H<sub>2</sub> und Olefinen ausgeweitet werden. Die feinabgestimmte Wechselwirkung des Metallkomplexes mit den drei Komponenten H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Olefin, die für die direkte Hydrocarboxylierung eine Rolle spielen, ist maßgeblich für die Entwicklung eines Katalysators. Dazu sollen plausible Katalysemechanismen für die Hydrocarboxylierung und die wichtigsten Nebenreaktionspfade dieses Mehrkomponentensystems entwickelt und anhand potenzieller Katalysatorstrukturen berechnet werden. Die Analyse des Reaktionsnetzwerkes bestehend aus Rhodiumkomplex, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und Olefin mit Hilfe des *Energetic Span Models* soll dazu genutzt werden, die Relativgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionspfade abzuschätzen und miteinander zu vergleichen. Mit diesen Ergebnissen soll es möglich sein, Faktoren abzuleiten, die dazu nötig sind, um die Hydrocarboxylierung gegenüber den Konkurrenzreaktionen begünstigt ablaufen zu lassen bzw. die Konkurrenzreaktionen zu unterdrücken.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Unterkapiteln werden zuerst die Ergebnisse vorgestellt, die aus der Studie von Einflussfaktoren zur CO<sub>2</sub>-Insertion in Rh-Alkyl-Komplexe erhalten wurden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen werden die computerchemischen Untersuchungen zur katalytischen Hydrocarboxylierung vorgestellt. Alle genannten Strukturen und Energien wurden dabei als Gasphasenrechnungen mit dem dispersionskorrigierten Funktional B97-D von GRIMME<sup>[111]</sup> und dem Polarisationsfunktionenenthaltenden *triple- $\zeta$* -Basissatz def2-TZVP von AHLRICHS<sup>[112]</sup> unter RI-Näherung berechnet.

### 4.1 Untersuchung zur Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit Rh-C-Verbindungen

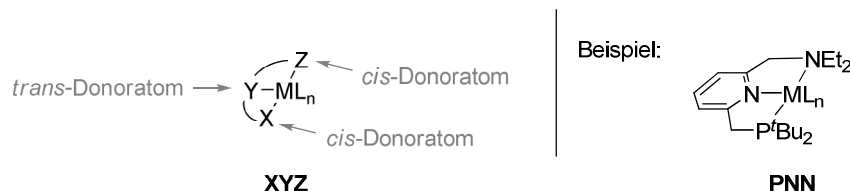
In der Literatur finden sich experimentelle Beispiele für die Insertion von CO<sub>2</sub> in Mo-<sup>[98]</sup>, W-<sup>[98]</sup>, Fe-<sup>[113]</sup>, Ni-<sup>[114]</sup>, Pd-<sup>[114g, 115]</sup>, Ru-<sup>[116]</sup>, Rh-<sup>[107, 117]</sup>, Cu-<sup>[106a, 106c, 118]</sup> und Au-C<sup>[106b]</sup>-Bindungen. Allerdings werden derartige Studien stets durch die aufwendige experimentelle Zugänglichkeit der jeweiligen metallorganischen Verbindungen in ihrem Umfang limitiert, so dass es nur selten möglich ist, daraus allgemeingültige Schlussfolgerungen über Faktoren abzuleiten, die Insertionsbarrieren beeinflussen. Hier bietet die computerchemische Herangehensweise eine geeignete Alternative hinsichtlich der systematischen Analyse von elektronischen und sterischen Einflussfaktoren, insbesondere wenn Ligandeneffekte untersucht werden sollen.<sup>[119]</sup>

#### 4.1.1 Methodisches Vorgehen

In der vorliegenden Studie wurden aus verschiedenen Gründen Rhodiumkomplexe eingesetzt: Zum einen gibt es schon verschiedene experimentelle Beispiele für Rhodiumkomplexe, die CO<sub>2</sub> in katalytischer Weise in organischen Molekülen fixieren.<sup>[120]</sup> Zum anderen existieren detaillierte computerchemische Studien zur CO<sub>2</sub>-Insertion in Rh-H-Bindungen, die direkt mit experimentell erhaltenen Ergebnissen verglichen wurden und somit als Validierung von computerchemischen Modellen in der Rh-CO<sub>2</sub>-Computerchemie dienen können.<sup>[121]</sup> Im Hinblick auf die in dieser Arbeit untersuchte Hydrocarboxylierung war außerdem von Interesse, dass Rhodiumverbindungen experimentell schon als aktive Katalysatoren für wasserstoffvermittelte Kupplungen<sup>[122]</sup>, Olefinaktivierungen<sup>[123]</sup> und C-C-Bindungsknüpfungen<sup>[123]</sup> beschrieben wurden.

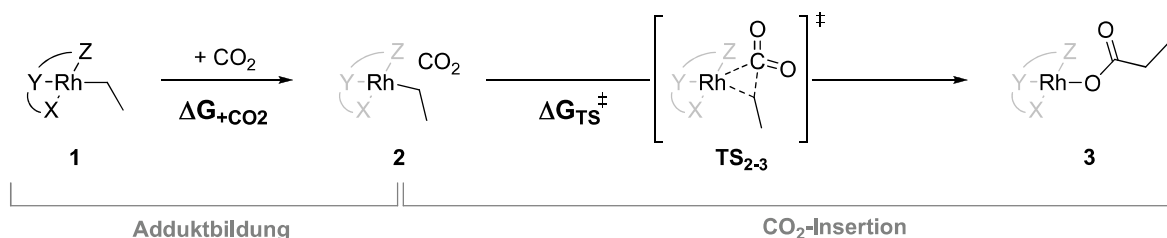
Zur systematischen Untersuchung sterischer und elektronischer Ligandeneinflüsse wurden in dieser Studie Rhodiumkomplexe mit *pincer*-Liganden eingesetzt. Derartige Liganden koordinieren tridentat chelatisierend und meist in meridionaler Anordnung.<sup>[124]</sup> Viele *pincer*-Liganden bilden Metallkomplexe von hoher Stabilität und definierter Koordinationssphäre, was sie zu idealen Untersuchungsobjekten für katalytische und mechanistische Studien macht.<sup>[125]</sup> Im vorliegenden Fall wurden 26 neutrale und 12 anionische Rh<sup>I</sup>-*pincer*-Komplexe hinsichtlich ihrer Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> analysiert (Abbildung 4.2).

Um den Bezug zu experimentellen Arbeiten zu erhalten, wurden dabei - bis auf zwei Ausnahmen - nur Ligandenstrukturen in die Studie mitaufgenommen, die bereits in der Literatur beschrieben sind.<sup>[126]</sup> In Abhängigkeit der jeweiligen Donoratome der *pincer*-Liganden werden die Komplexe in dieser Arbeit als **XYZ** abgekürzt (Abbildung 4.1). Das zentrale Donoratom des *pincer*-Liganden wird ferner als *trans*- und die beiden äußeren als *cis*-Donoren bezeichnet. Durch gezielte Wahl dieser drei Donoratome und ihrer Substituenten ist es möglich elektronische und sterische Einflüsse über einen weiten Bereich zu variieren.



**Abbildung 4.1.** Nomenklatur von *pincer*-Komplexen mit Beispiel.

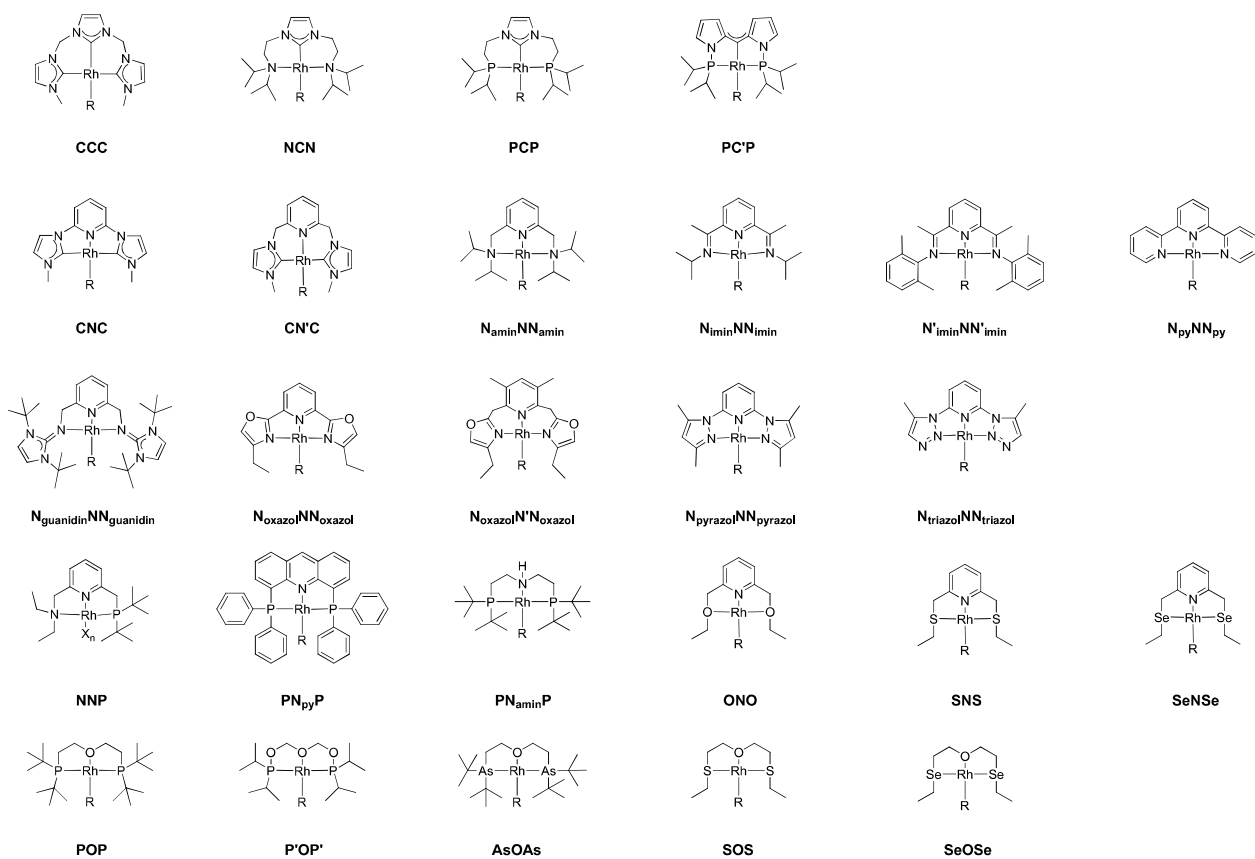
Als vierter Ligand der quadratisch planaren 16VE-Komplexe dient ein Alkylrest, an dem die CO<sub>2</sub>-Insertion stattfindet. Hier wurde der Ethylrest gewählt, da er ein Intermediat für beide in Schema 1.1 dargestellten Wege zur katalytischen CO<sub>2</sub>-Fixierung darstellen kann. Vorbereitende Studien an ausgewählten Rhodium-*pincer*-Komplexen haben gezeigt, dass potenziell destruktive  $\beta$ -Hydrideliminierungen von Ethen hier keine Rolle spielen, da sie über zu hohe Aktivierungsbarrieren verlaufen. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für andere Rh-*pincer*-Komplexe in der Literatur beschrieben.<sup>[127]</sup>



**Schema 4.1.** Übersicht der Untersuchungen zu Ligandeneffekten auf die CO<sub>2</sub>-Insertion in Rh-C-Bindungen.

Die vorliegende Studie zur Untersuchung von Effekten auf die CO<sub>2</sub>-Insertion in Rh-C-Bindungen ist in zwei Teilschritte gegliedert (Schema 4.1). Zuerst wird die Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit den 38 quadratisch planaren Komplexen des Typs **1** untersucht. Dazu werden für jeden Komplex die Strukturen des Typs **2** mit CO<sub>2</sub> in unterschiedlichen Orientierungen und Abständen zum Rh-Zentrum computerchemisch optimiert. Im zweiten Schritt werden dann Übergangszustandsgeometrien und -energien in **TS<sub>2-3</sub>** für die C-C-Bindungsknüpfung bestimmt und mittels minimaler Strukturvariation in Richtung des Schwingungsvektors auf die entsprechenden Intermediate davor und danach zurückgeführt. So wurde sichergestellt, dass nur Übergangszustände bewertet werden, die auch zu den gewünschten Carboxylatkomplexen des Typs **3** führen. In allen Fällen dient der entsprechende Ethylkomplex **1** als Referenz für die Energieberechnungen der anderen Komplexe. Die Bestimmung der Assoziationsenergie für die CO<sub>2</sub>-Komplex-Wechselwirkung  $\Delta G_{+CO_2}$  sowie die freie Enthalpie der Übergangszustände für die C-C-Bindungsknüpfung  $\Delta G_{TS}^\ddagger$  werden als Energiedifferenz zwischen **1** und **2** bzw. **2** und **TS<sub>2-3</sub>** berechnet.

Neutrale Komplexe



Anionische Komplexe

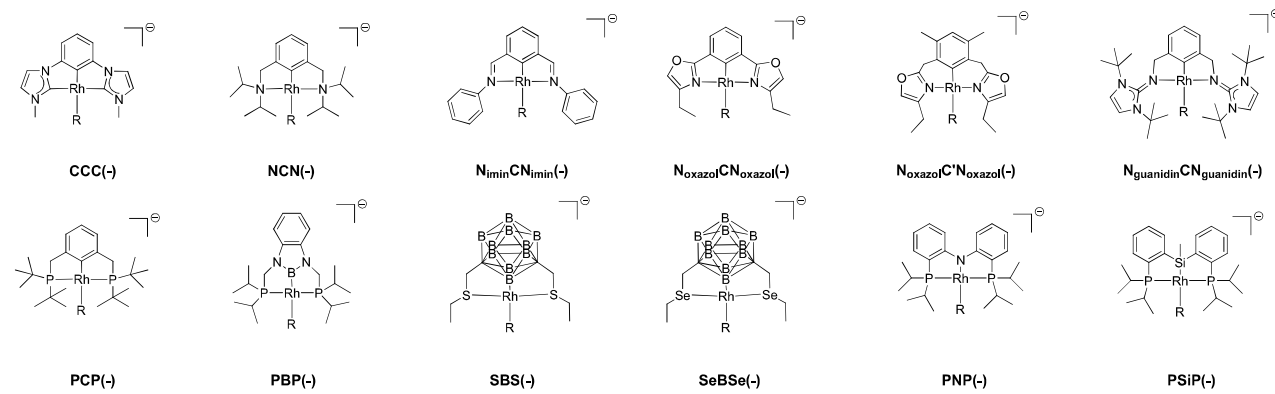
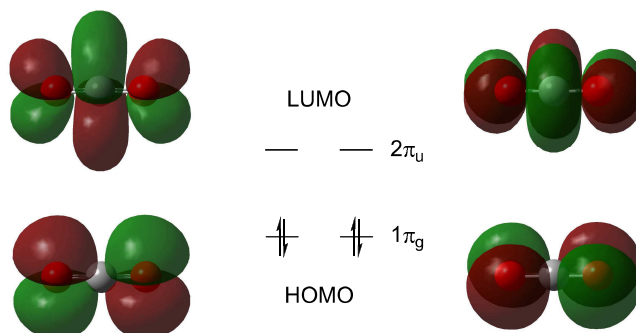


Abbildung 4.2. In dieser Studie verwendete Rhodium-pincer-Komplexe mit entsprechender Benennung (R = Et für 1).

4.1.2 Bildung von CO<sub>2</sub>-Addukt-Komplexen

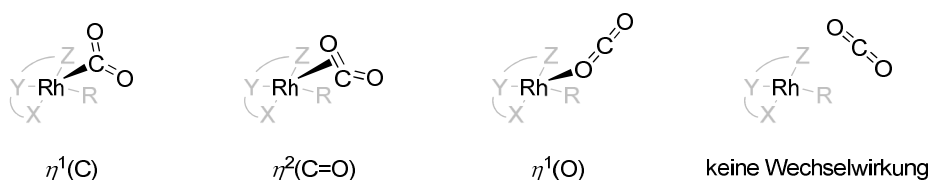
Als Einstieg zur Betrachtung der Wechselwirkung von CO<sub>2</sub> mit Rhodiumalkylkomplexen soll kurz auf die Grenzorbitale eingegangen werden. Wie in Abbildung 4.3 gezeigt, sind sowohl das HOMO als auch das LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) von CO<sub>2</sub> zweifach entartet. Gemäß der Symmetrie

können diese Orbitale gut mit Übergangsmetall-d-Orbitalen überlappen. Dabei sind verschiedene Orbitalwechselwirkungen vorstellbar und für einige Metalle bereits in *ab initio* MO-Studien beschrieben.<sup>[77, 128]</sup>



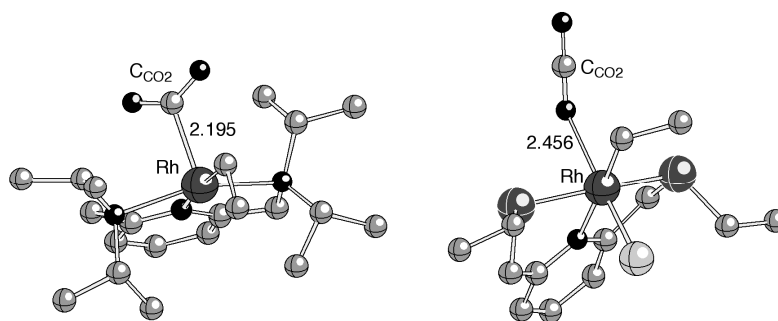
**Abbildung 4.3.** Darstellung der DFT-Molekülorbitale (HOMO & LUMO) von Kohlendioxid, berechnet mit RI-B97d/def2-TZVP in der Gasphase.

Je nach Grenzorbitalsituation der jeweiligen Metallkomplexe sind drei unterschiedliche Bindungsmodi zu unterscheiden (Abbildung 4.4).<sup>[129]</sup> In der ersten fungiert CO<sub>2</sub> als Elektrophil und koordiniert über das Kohlenstoffatom  $\eta^1(\text{C})$ , in der zweiten ist CO<sub>2</sub> *side-on* über die C=O-Bindung koordiniert  $\eta^2(\text{C=O})$  und in einer dritten interagiert CO<sub>2</sub> als Nukleophil und wird  $\eta^1(\text{O})$  über das Sauerstoffatom koordiniert. Dabei wird der  $\eta^1(\text{C})$ -Modus typischerweise für elektronenreiche und der  $\eta^1(\text{O})$  Modus für elektronenarme Metalle erwartet. Für den  $\eta^2(\text{C=O})$ -Fall müssen sowohl gefüllte als auch leere Orbitale vorliegen, die gemäß des DEWAR-CHATT-DUNCINSON-Modells binden können. Sind von der Symmetrie oder der energetischen Lage keine metallzentrierten Orbitale in der Lage mit CO<sub>2</sub> zu interagieren, kann es als vierte Möglichkeit auch zu keiner Wechselwirkung kommen.



**Abbildung 4.4.** Vier Möglichkeiten der CO<sub>2</sub>-Rhodium-Wechselwirkung.

Als Ergebnis der Strukturoptimierung für die CO<sub>2</sub>-Adduktkomplexe **2** wiesen im Rahmen dieser Studie 30 Komplexe eine  $\eta^1(\text{C})$ -Koordination auf und nur ein Komplex nahm den  $\eta^2(\text{C=O})$ -Modus ein. Für sieben Komplexe mit Rhodium CO<sub>2</sub> Abständen von über 3.2 Å wird keine signifikante Wechselwirkung mit CO<sub>2</sub> beobachtet (SNS, CNC, N<sub>py</sub>NN<sub>py</sub>, N<sub>imin</sub>NN<sub>imin</sub>, N'<sub>imin</sub>NN'<sub>imin</sub>, N<sub>triazol</sub>NN<sub>triazol</sub>, PC'P). Der Komplex **ONO** ist der einzige, für den die  $\eta^2(\text{C=O})$ -Koordination vorliegt. Diese ist begleitet von der Dekoordination eines der *cis*-Donoratome, was wohl auf die schwache Rh-O-Wechselwirkung und die Flexibilität des *pincer*-Liganden zurückzuführen ist.



**Abbildung 4.5.** Zwei unterschiedliche Koordinationsmodi von CO<sub>2</sub>:  $\eta^1(\text{C})$  Koordination im N<sub>amin</sub>NN<sub>amin</sub> Rh<sup>I</sup> Komplex (*links*) und  $\eta^1(\text{O})$  Koordination im kationischen SNS-Cl Rh<sup>III</sup> Komplex (*rechts*). Bindungslängen sind angegeben in Å. Berechnet mit RI-B97d/def2-TZVP in der Gasphase.

Die Koordinationsgeometrien der Adduktkomplexe **2**, die den  $\eta^1(\text{C})$ -Bindungsmodus einnehmen variieren zwischen trigonal bipyramidal und quadratisch pyramidal. Dieser Bindungsmodus ist schon mehrfach in der Literatur beschrieben und sogar aus Kristallstrukturanalysen von Rhodiumkomplexen bekannt.<sup>[130]</sup> Zurückzuführen ist er auf die nukleophile Wechselwirkung eines gefüllten d<sub>22</sub>-Orbitals mit dem kohlenstoffzentrierten LUMO des elektrophilen CO<sub>2</sub>, in Übereinstimmung mit dem Konzept der Übergangsmetallbasizität.<sup>[131]</sup> Derartig nukleophile d<sub>22</sub>-Orbitale liegen nur in den entsprechenden Rh<sup>I</sup>-Komplexen vor. Zum Vergleich wurde auch die Wechselwirkung einiger kationischer Rh<sup>III</sup>-Komplexe mit CO<sub>2</sub> berechnet. Dabei wurden die Rh<sup>III</sup>-Strukturen aus den entsprechenden Rh<sup>I</sup>-*pincer*-Komplexen durch Hinzufügen eines Chloridliganden erhalten. Wie erwartet wird für diese elektronenarmen Rh<sup>III</sup>-Komplexe die  $\eta^1(\text{O})$ -Koordination der CO<sub>2</sub> Moleküle bevorzugt (Abbildung 4.5).

**Tabelle 4.1.** O-C-O-Bindungswinkel, Rh-C<sub>CO2</sub>-Abstände, mittlere C<sub>CO2</sub>-O-Abstände und freie Assoziationsenthalpien  $\Delta G_{+\text{CO}_2}$  für ausgewählte Adduktkomplexe **2**.

Komplex	$\beta(\text{O}=\text{C}=\text{O})$ / Grad	$d(\text{Rh}-\text{C}_{\text{CO}_2})$ / Å	$d(\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{O})$ / Å	$\Delta G_{+\text{CO}_2}$ / kcal mol <sup>-1</sup>
<b>NCN(-)</b>	132.7	2.185	1.236	+7.3
<b>POP</b>	136.4	2.162	1.228	+2.2
<b>PBP(-)</b>	138.9	2.221	1.224	+1.4
<b>SeNSe</b>	141.5	2.214	1.218	+3.5
<b>N<sub>oxazol</sub>NN<sub>oxazol</sub></b>	147.6	2.353	1.205	+5.04
<b>PC'P</b>	179.5	4.877	1.167	+7.1

Die  $\eta^1(\text{C})$ -Koordination über das Kohlenstoffatom des CO<sub>2</sub> bedingt eine Winkelung des linearen Moleküls wie leicht anhand der WALSH-Diagramme nachvollzogen werden kann.<sup>[132]</sup> Das Ausmaß dieser Winkelung kann daher dazu herangezogen werden, die berechneten CO<sub>2</sub>-Adduktkomplexe **2** gemäß ihrer

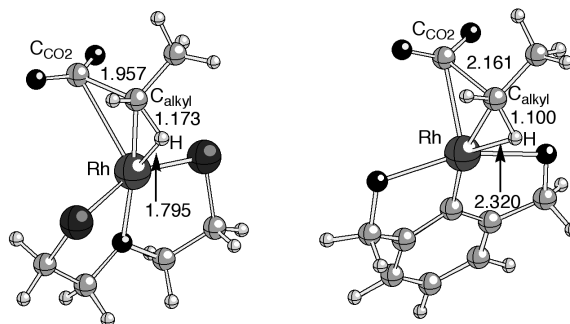


*on*-Koordination. Ansonsten zeigen nur noch fünf weitere der insgesamt 38 untersuchten Komplexe exergone Assoziationsenergien und diese sind alle anionischer Natur:  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$   $-3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\text{CCC}(-)$   $-3.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\text{N}_{\text{imin}}\text{CN}_{\text{imin}}(-)$   $-3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{C}'\text{N}_{\text{oxazol}}(-)$   $-2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\text{SBS}(-)$   $-0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Alle anderen Komplexe weisen positive und somit endergone  $\Delta G_{+\text{CO}_2}$ -Werte im Bereich von  $+0.3$  bis  $+10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  auf, ohne dass offensichtliche Beziehungen zu Strukturparametern zu erkennen sind (Abbildung 4.6 *rechts*). Dies kann über den Entropiebeitrag erklärt werden, der gerade bei Gasphasenrechnungen zu Ungunsten der Adduktbildung ausfällt. Nur wenn wirklich stabile Addukte gebildet werden, wie im Fall der fünf negativ geladenen Komplexe und des **ONO**-Komplexes, kann der Entropiebeitrag durch die Bindungsenergie kompensiert werden.

#### 4.1.3 Insertionsbarrieren und beeinflussende Parameter

Der zweite Teil der systematischen Untersuchung zur  $\text{CO}_2$ -Insertion in Rh-C-Bindungen behandelt den eigentlichen Insertionsschritt. Für alle 38 Komplexe war es dabei möglich, computerchemisch Übergangszustände (TS) der C-C-Bindungsknüpfung zwischen  $\text{CO}_2$  und dem Ethylliganden zu lokalisieren und die Energiebarrieren für den Insertionsschritt  $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger$  zu bestimmen. Die Strukturen der jeweiligen Übergangszustände  $\text{TS}_{2,3}$  weisen für alle Komplexe eine dreigliedrige Übergangszustandsgeometrie auf, bestehend aus Rh,  $\text{C}_{\text{Alkyl}}$  und  $\text{C}_{\text{CO}_2}$  wie in Abbildung 4.7 exemplarisch für **POP** und **NCN(-)** dargestellt. Der Ethylrest ist im Übergangszustand in die Ebene des *pincer*-Liganden gedreht. Dabei kommt es in einigen Strukturen zu einer Art agostischer Wechselwirkung zwischen einer C-H-Bindung des Ethylliganden und dem Rhodiumzentrum, die sich in verlängerten  $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-H}$ - ( $1.10 - 1.17 \text{ \AA}$ ) und verkürzten Rh-H-Abständen ( $1.79 - 2.29 \text{ \AA}$ ) widerspiegelt.<sup>[133]</sup> Für die Sauerstoffatome des  $\text{CO}_2$ -Moleküls wird in den Übergangszustandsstrukturen keine Wechselwirkung mit dem Rhodiumzentrum beobachtet. Sie weisen sogar davon weg, so dass eine den Adduktkomplexen ähnliche Winkelung der  $\text{CO}_2$ -Liganden resultiert. In den anschließend gebildeten Carboxylatkomplexen **3** koordiniert die Säure allerdings in allen Fällen  $\eta^1$  über nur ein Sauerstoffatom. Für alle Komplexe wurde auch durch geringe Variation der Übergangszustandsgeometrie und anschließende erneute Strukturoptimierung die zuvor diskutierten Strukturen **2** als lokale Minima vor den Übergangszuständen bestätigt.

Die Aktivierungsbarrieren für den Insertionsschritt werden als Energiedifferenz zwischen dem jeweiligen Adduktkomplex **2** und dem Übergangszustand  $\text{TS}_{2,3}$  berechnet. Im Gegensatz zu den Übergangszustandsgeometrien, die für alle Komplexe relativ ähnlich ausfallen, variieren die erhaltenen Energiebarrieren über einen weiten Bereich von  $+4.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  für den **NCN(-)**-Komplex bis zu  $+47.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  für den **POP**-Komplex. Die Aktivierungsbarrieren können dazu genutzt werden, mit Hilfe der EYRING-Gleichung abzuschätzen, ob  $\text{CO}_2$  unter Umgebungsbedingungen in die jeweiligen Rh-C-Bindung der Komplexe inserieren würde ( $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger < 25 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) oder ob keine Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Rhodium-Kohlenstoff-Bindung stattfinden würde ( $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger > 25 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).



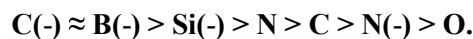
**Abbildung 4.7.** Moleküldarstellung der Übergangszustandsgeometrien  $TS_{2-3}$  für die Komplexe **POP** (*links*) und **NCN(-)**. Substituenten an den *cis*-Donoratomen sind der besseren Übersicht halber nicht dargestellt.

Anionische Rhodiumkomplexe zeigten im Rahmen der Studie im Allgemeinen niedrigere Aktivierungsbarrieren als die entsprechenden neutralen Varianten. Zehn der zwölf untersuchten negativ geladenen *pincer*-Komplexe wiesen  $\Delta G_{TS}^\ddagger$ -Werte für den Insertionsschritt von unter 25 kcal mol<sup>-1</sup> auf. Die niedrigsten Barrieren wurden mit +4.5, +6.7 bzw. +12.3 kcal mol<sup>-1</sup> für den **NCN(-)**-, **PBP(-)**- und den **N<sub>oxazol</sub>CN<sub>oxazol</sub>(-)**-Komplex bestimmt. Die niedrigsten Barrieren für neutrale Komplexe betragen +21.7 (**N<sub>amin</sub>NN<sub>amin</sub>**), +24.1 (**N<sub>guanidin</sub>NN<sub>guanidin</sub>**) und +24.5 kcal mol<sup>-1</sup> (**N<sub>imin</sub>NN<sub>imin</sub>**) und liegen damit deutlich über den Werten der anionischen Komplexe. Eine hohe Elektronendichte am Metallkomplex scheint somit die erste Voraussetzung für eine einfache CO<sub>2</sub>-Insertion darzustellen.

Interessanterweise konnte keine eindeutige Beziehung bestimmt werden, zwischen der Fähigkeit von Komplexen CO<sub>2</sub> zu binden und der Fähigkeit der jeweiligen Komplexe CO<sub>2</sub> in die Rhodium-Alkyl-Bindung zu inserieren. So konnte keine Korrelation festgestellt werden zwischen den berechneten Assoziationsenergien  $\Delta G_{+CO_2}$  und den Aktivierungsbarrieren  $\Delta G_{TS}^\ddagger$  der entsprechenden Komplexe. Einige Komplexe, wie zum Beispiel **NCN(-)**, zeigen sowohl starke Bindungsmerkmale in den CO<sub>2</sub>-Addukten **2** als auch geringe Aktivierungsbarrieren für die CO<sub>2</sub>-Insertion. Andere Komplexe wie **N<sub>imin</sub>NN<sub>imin</sub>** bilden gemäß den Rechnungen überhaupt kein CO<sub>2</sub>-Addukt aus, weisen aber moderat niedrige Energiebarrieren auf. Wiederum andere Komplexe wie der **POP** bilden ausgeprägte Addukt Komplexe mit kurzem Rh-CO<sub>2</sub>-Abstand und starker Winkelung des CO<sub>2</sub>-Moleküls, besitzen jedoch recht hohe Aktivierungsbarrieren für die CO<sub>2</sub>-Insertion. Es kann somit festgehalten werden, dass die Koordination eines CO<sub>2</sub>-Moleküls an das Metallzentrum keine notwendige Voraussetzung für niedrige Aktivierungsbarrieren in dem Insertionsschritt darstellt.<sup>[115a, 129]</sup> Eine Aktivierung von CO<sub>2</sub> durch Rhodium ist somit nicht ausschlaggebend für niedrige Energiebarrieren.

Weiterhin fällt auf, dass die *trans*-Donoratome der *pincer*-Liganden einen weitaus größeren Einfluss auf die Höhe der Aktivierungsbarriere zu haben scheinen als die entsprechenden *cis*-Donoren. Durch die *trans*-Donoren wird die Energiebarriere im Bereich von +5 bis +47 kcal mol<sup>-1</sup> variiert. Sechs der zehn Komplexe, die die niedrigsten Energiebarrieren besitzen, weisen Kohlenstoff als *trans*-Donoratome auf, drei dieser zehn enthalten Bor. Unter den Neutralkomplexen zeigen *pincer*-Liganden mit Stickstoffatomen als *trans*-Donoren die niedrigsten Barrieren, gefolgt von Komplexen mit Carben-Kohlenstoffliganden.

*pincer*-Komplexe, die als *trans*-Donoratome Sauerstoff enthalten, zeigen generell höhere Aktivierungsbarrieren, durch die sie zu weniger geeigneten Kandidaten für potenzielle Katalyseanwendungen werden. Die Reihenfolge, in der die *trans*-Donoratome zu niedrigen Aktivierungsbarrieren für die CO<sub>2</sub>-Insertion beitragen ergibt sich somit zu:



Ein Beispiel für jede dieser Ligandenklassen mit den entsprechenden  $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger$  Werten ist in Tabelle 4.2 aufgeführt.

**Tabelle 4.2.** NBO Ladungen, Rh-C<sub>Alkyl</sub>-Abstände und freie Aktivierungsenthalpien  $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger$  ausgewählter Komplexe TS<sub>2,3</sub>.

Komplex	$q_{\text{NBO}}(\text{C}_{\text{Alkyl}})$ / e	$d(\text{Rh}-\text{C}_{\text{Alkyl}})$ / Å	$\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger$ / kcal mol <sup>-1</sup>
<b>NCN(-)</b>	-0.62	2.408	+4.5
<b>PBP(-)</b>	-0.64	2.371	+6.7
<b>PSiP(-)</b>	-0.70	2.370	+17.7
<b>N<sub>amin</sub>NN<sub>amin</sub></b>	-0.62	2.235	+23.2
<b>PCP</b>	-0.61	2.368	+24.5
<b>PNP(-)</b>	-0.58	2.291	+26.3
<b>POP</b>	-0.57	2.203	+47.3

Die *cis*-Donoratome der *pincer*-Liganden haben einen bei weitem geringeren Einfluss auf die Höhe der Insertionsbarriere als die zuvor diskutierten *trans*-Donoren. Die Höhe der Barriere wird also maßgeblich durch Wahl des *trans*-Donoratoms bestimmt und der *cis*-Donor kann zur Feinabstimmung genutzt werden. Dieses Prinzip kann anhand verschiedener N<sub>x</sub>NN<sub>x</sub> Liganden demonstriert werden, die alle über ein Pyridinrückgrat im *pincer*-Liganden verfügen (Tabelle 4.3 obere Zeile). Der Komplex mit der höchsten Übergangszustandsenergie innerhalb dieser Gruppe trägt Triazolgruppen als *cis*-Donor und weist einen  $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger$ -Wert von +38.4 kcal mol<sup>-1</sup> auf. Beim entsprechenden Komplex mit Diethylaminresten als *cis*-Donor verringert sich dieser Wert auf +21.7 kcal mol<sup>-1</sup>. Die Reihenfolge, in der die *cis*-Donoratome zu niedrigen Insertionsbarrieren beitragen ergibt sich für diese Gruppe von Komplexen somit zu:



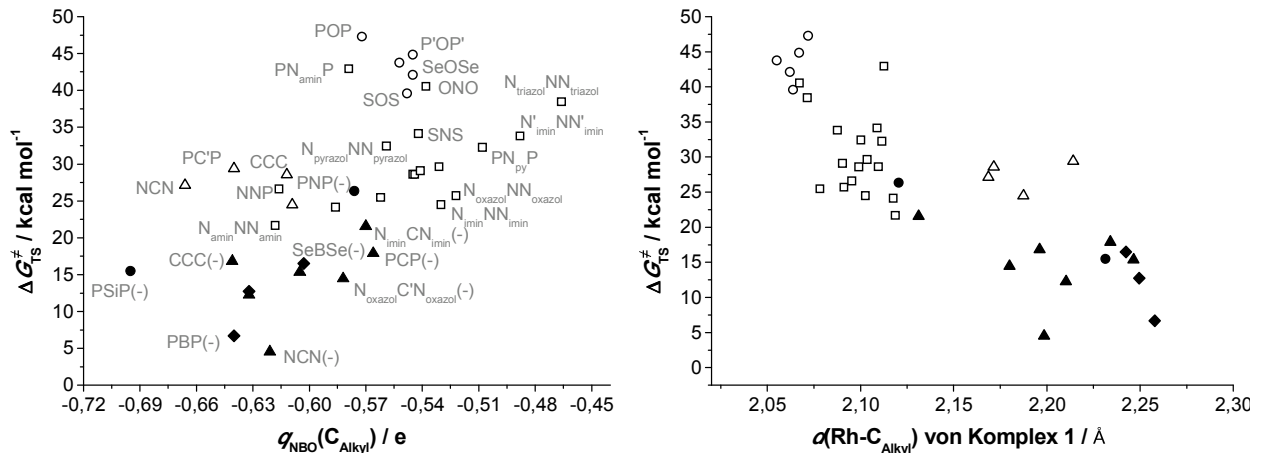
Diese Reihenfolge stimmt mit der Basizitätsabfolge der entsprechenden Substituenten überein. *cis*-Ligand-unterstützte elektronenreiche Metalle begünstigen also die C-C-Bindungsknüpfung. Dieser Trend kann jedoch nicht vollkommen generalisiert werden, wie aus der entsprechenden Reihe für N<sub>x</sub>CN<sub>x</sub>(-) Komplexe hervorgeht (Tabelle 4.3 untere Zeile).

**Tabelle 4.3.** Aktivierungsbarrieren  $\Delta G_{TS}^\ddagger$  in Abhängigkeit der Donoratome von  $N_xNN_x$  und  $N_xCN_x(-)$ -Komplexen.

$\Delta G_{TS}^\ddagger$ / kcal mol <sup>-1</sup>		<i>cis</i> -Donor						
		N <sub>amin</sub>	N <sub>guanidin</sub>	N <sub>imin</sub>	N <sub>oxazol</sub>	N <sub>pyridin</sub>	N <sub>pyrazol</sub>	N <sub>triazol</sub>
<i>trans</i> - Donor	N <sub>pyridin</sub>	+21.7	+24.1	+24.5	+25.7	+29.1	+32.4	+38.4
	C <sub>benzen(-)</sub>	+4.5	+15.4	+21.5	+12.3	--	--	--

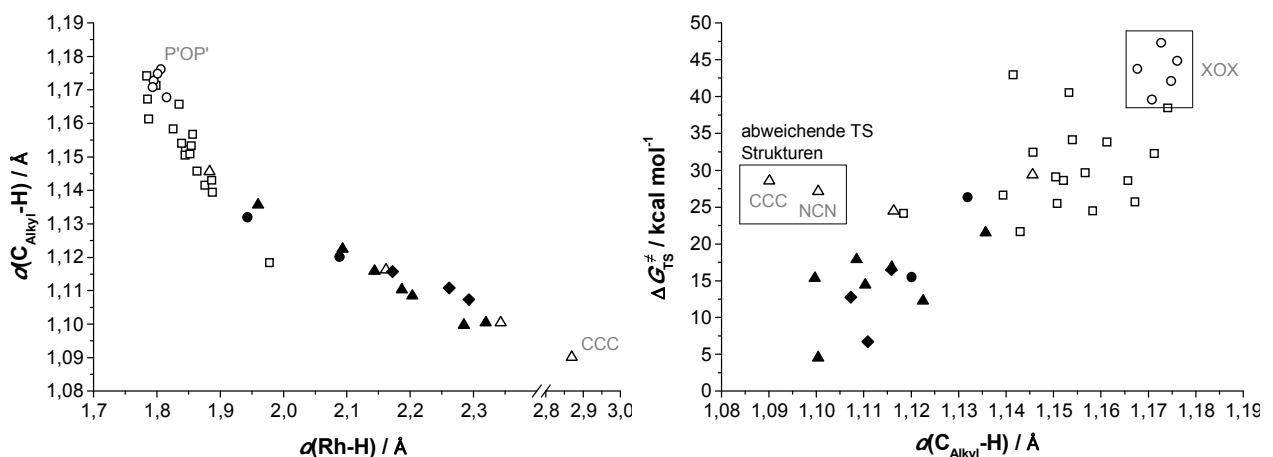
Um den Einfluss der Elektronenverteilung innerhalb der Metallkomplexe auf die Aktivierungsbarrieren näher zu untersuchen wurden NBO Ladungen<sup>[134]</sup> für alle Atome in den jeweiligen Komplexen berechnet. Aufgrund der vorherigen Ergebnisse wurde vermutet, dass gerade die Elektronendichte an den Rhodiumatomen einen Einfluss auf die Energiebarrieren haben sollte. Doch weder die Ladung des Rhodiums  $q_{NBO}(Rh)$  noch die Ladungen der *pincer*-Liganddonoratome konnten sinnvoll mit den Werten der Aktivierungsbarrieren  $\Delta G_{TS}^\ddagger$  in Beziehung gesetzt werden. Im Gegensatz dazu zeigen die NBO-Ladungen der rhodiumgebundenen Kohlenstoffatome  $C_{Alkyl}$  eine deutliche Korrelation zu den Aktivierungsenergien des Insertionsschrittes. Je negativer die Ladung von  $C_{Alkyl}$  ausfällt, desto niedriger ist auch die entsprechende Aktivierungsbarriere für die CO<sub>2</sub>-Insertion in die jeweilige Rh-C<sub>Alkyl</sub>-Bindung (Abbildung 4.8 *links*). Dieses Ergebnis bedeutet, dass die Eigenschaften des Alkylrestes maßgeblich die Höhe der Aktivierungsbarriere für die C-C-Bindungsknüpfung bestimmen und nicht eine aktivierende Wechselwirkung zwischen Metall und CO<sub>2</sub>. Außerdem passt diese Aussage gut zu experimentellen Ergebnissen, die von stöchiometrischen Umsetzungen von Metallorganylspezies der Hauptgruppen bekannt sind. Auch hier bestimmt die Nucleophilie des Alkyl-Kohlenstoffatoms, ob eine direkte Übertragung des Alkylrestes vom Metall auf CO<sub>2</sub> möglich ist oder nicht. Metallorganische Reagenzien, die stark polarisierte Bindungen mit negativ geladenen Kohlenstoffatomen aufweisen wie Lithiumorganyle<sup>[135]</sup> oder Grignardreagenzien<sup>[136]</sup> reagieren spontan mit CO<sub>2</sub> unter Bildung der entsprechenden Carboxylatspezies. Metallorganische Reagenzien mit weniger stark polarisierten, kovalenteren Metall-Kohlenstoff-Bindungen wie Zink-<sup>[114g]</sup>, Zinn-<sup>[115c]</sup> oder Bororganyle<sup>[117b, 137]</sup> reagieren hingegen nicht mit CO<sub>2</sub>, solange kein entsprechender Katalysator zugesetzt wird.

In Übergangsmetallkomplexen kann die Nucleophilie des Alkylrestes über einen weiten Bereich durch den jeweiligen Liganden beeinflusst werden. In anionischen Komplexen ist das Kohlenstoffatom  $C_{Alkyl}$  dementsprechend stärker negativ geladen als in neutralen Komplexen. Die höhere Nucleophilie des Alkylrestes spiegelt sich daher auch in den Rh-C<sub>Alkyl</sub>-Bindungslängen  $d(Rh-C_{Alkyl})$  wider. Dies gilt nicht nur für die Übergangszustandsgeometrien, sondern ebenfalls für die quadratisch planaren Ethylkomplexe **1**. Je länger der Abstand  $d(Rh-C_{Alkyl})$  in den Komplexen **1** ausfällt, desto nucleophiler ist der Alkylrest und desto niedriger fällt auch die Aktivierungsbarriere der CO<sub>2</sub>-Insertion  $\Delta G_{TS}^\ddagger$  für diesen Komplex aus (Abbildung 4.8 *rechts*). Diese Beziehung gilt für alle Liganden und ist unabhängig von der Art der Rh-CO<sub>2</sub>-Wechselwirkung der Komplexe.



**Abbildung 4.8.** Auftragung der  $C_{\text{Alkyl}}\text{-NBO}$ -Ladung (*links*) und der  $Rh\text{-}C_{\text{Alkyl}}$ -Bindungslänge (*rechts*) gegen die Aktivierungsbarrieren  $\Delta G_{TS}^{\ddagger}$  aller Übergangszustände  $TS_{2,3}$ . Farbe und Form kennzeichnen dabei unterschiedliche *trans*-Donoratome und Ladung der Komplexe. Neutral: C ( $\Delta$ ), N ( $\square$ ), O ( $\circ$ ). Anionisch: B ( $\blacklozenge$ ), C ( $\blacktriangle$ ), N/Si ( $\bullet$ ).

*pincer*-Komplexe, die als *trans*-Donor ein Sauerstoffatom enthalten, weisen mit 2.191 bis 2.230  $\text{\AA}$  sehr kurze  $Rh\text{-}C_{\text{Alkyl}}$ -Abstände auf und zeigen wie zuvor erläutert auch stringent hohe Aktivierungsbarrieren. Die zwölf untersuchten anionischen Komplexe besitzen mit 2.303 bis 2.442  $\text{\AA}$  hingegen alle verhältnismäßig lange  $Rh\text{-}C_{\text{Alkyl}}$ -Atomabstände in den Ethylkomplexen **1**, was mit den generell niedrigen Insertionsbarrieren dieser Komplexe gut übereinstimmt. Folglich ist die Ladung des ans Rhodiumzentrum gebundenen Kohlenstoffatoms  $C_{\text{Alkyl}}$  der entscheidende elektronische Parameter, der die Höhe der Aktivierungsbarriere für die  $CO_2$ -Insertion in die  $Rh\text{-}C_{\text{Alkyl}}$ -Bindung bestimmt. Dieser Parameter wird maßgeblich durch das *trans*-Donoratom des entsprechenden *pincer*-Liganden beeinflusst, was über einen Orbital-*trans*-Effekt zu erklären ist. Die *cis*-Donoratome haben einen sekundären Einfluss, indem sie gemäß ihrer Basizität Elektronendichte aufs Metall übertragen können.

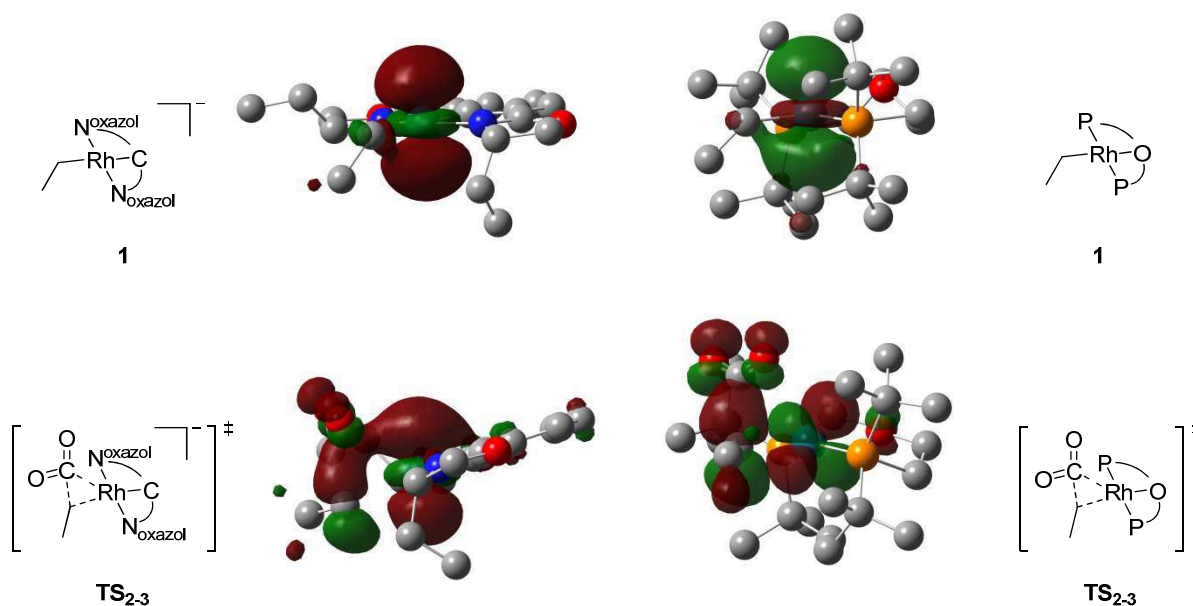


**Abbildung 4.9.** Auftragung des  $Rh\text{-}H$ -Abstandes gegen die  $C_{\text{Alkyl}}\text{-H}$ -Bindungslänge (*links*) und der  $C_{\text{Alkyl}}\text{-H}$ -Bindungslänge gegen die Aktivierungsbarrieren  $\Delta G_{TS}^{\ddagger}$  (*rechts*) aller Übergangszustände  $TS_{2,3}$ . Farbe und Form kennzeichnen dabei unterschiedliche *trans*-Donoratome und Ladung der Komplexe. Neutral: C ( $\Delta$ ), N ( $\square$ ), O ( $\circ$ ). Anionisch: B ( $\blacklozenge$ ), C ( $\blacktriangle$ ), N/Si ( $\bullet$ ).

Die eingangs erwähnte agostische Wechselwirkung die nur in den Übergangszustandsstrukturen  $\text{TS}_{2,3}$  beobachtet wird, kann als Maß für die Elektronendichte der Orbitale genommen werden, die in Richtung des Ethylliganden zeigen. Da elektronenreiche Komplexe - wie die zwölf anionischen Vertreter - über eine hohe Elektronendichte am Metall verfügen, wird für diese Verbindungen nur eine sehr geringe oder keine agostische Wechselwirkung beobachtet. Dies äußert sich in relativ weiten Rh-H-Abständen und relativ kurzen  $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-H}$ -Bindungslängen (Abbildung 4.9 *links*). Elektronenarme Komplexe wie die der **XOX**-Ligandenklasse gewinnen Elektronendichte aus der Wechselwirkung des Rhodiums mit der  $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-H}$ -Bindung und stabilisieren darüber die Übergangszustandsgeometrie. Somit ist die agostische Wechselwirkung auch eindeutig mit der Energiebarriere für die  $\text{CO}_2$ -Insertion  $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger$  korreliert. Je stärker diese Wechselwirkung, desto höher die Aktivierungsbarriere. Dieser Zusammenhang kann graphisch zum Beispiel über die Auftragung der  $\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-H}$ -Abstände gegen die  $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger$ -Werte dargestellt werden ( $d(\text{C}_{\text{Alkyl}}\text{-H})$ ) als Indikator für die agostische Wechselwirkung, Abbildung 4.9 *rechts*). Alle **XOX**-Komplexe mit starken agostischen Wechselwirkungen im Übergangszustand weisen demzufolge hohe  $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger$ -Werte auf, wohingegen die anionischen Komplexe mit geringer agostischer Wechselwirkung niedrige Barrieren zeigen. Es gibt zwei Ausnahmen von dieser Regel, die Komplexe **CCC** und **NCN**, die jeweils leicht abweichende Übergangszustandsgeometrien einnehmen, in denen keine agostische Wechselwirkung auftreten kann, da die Ethylreste nicht vollständig in die Ebene des *pincer*-Liganden gedreht vorliegen.

#### 4.1.4 Qualitative Orbitalanalyse

Eine qualitative Analyse der HOMOs von den Ethylkomplexen **1** und Übergangszuständen  $\text{TS}_{2,3}$  liefert weitere Einblicke.<sup>[138]</sup> Ein Vergleich der höchsten besetzten Molekülorbitale in den Ethylkomplexen **1** zeigt, dass diese sich für die meisten Komplexe aus den gleichen Atomorbitalbeiträgen zusammensetzen (Abbildung 4.10 *obere Reihe*). Diese HOMOs repräsentieren hauptsächlich rhodiumzentrierte  $d_{z^2}$ -Orbitale. Vergleicht man hingegen die höchsten besetzten Molekülorbitale der Übergangszustände miteinander, so fällt auf, dass sich die 38 untersuchten Komplexe in zwei Gruppen einteilen lassen. Die Einteilung in diese Gruppen kann weiterhin zu den entsprechenden Aktivierungsenergien  $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger$  der Komplexe in Beziehung gesetzt werden. Energetisch tiefliegende Übergangszustände  $\text{TS}_{2,3}$  mit  $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger < 25 \text{ kcal mol}^{-1}$  besitzen HOMOs, die sich aus einem metallzentrierten  $d_{z^2}$ -Orbital zusammensetzen, welches bindend mit einem  $p_x$ -Orbital des  $\text{C}_{\text{Alkyl}}$ -Atoms wechselwirkt (Abbildung 4.10 *unten links*). Im Gegensatz dazu weisen höher liegende Übergangszustände  $\text{TS}_{2,3}$  mit  $\Delta G_{\text{TS}}^\ddagger > 25 \text{ kcal mol}^{-1}$  HOMOs auf, die durch ein metallzentriertes  $d_{xy}$ -Orbital charakterisiert sind, das mit einem  $p_x$ -Orbital des  $\text{C}_{\text{Alkyl}}$ -Atoms in antibindender Art interagiert. In beiden Fällen kann keine direkte Wechselwirkung zwischen metall- und  $\text{CO}_2$ -zentrierten Orbitalen festgestellt werden. Überlappungen finden nur zwischen  $\text{CO}_2$ - und  $\text{C}_{\text{Alkyl}}$ -zentrierten Orbitalen statt. Mit Bezug auf diese qualitative Orbitalanalyse können die Aktivierungsbarrieren für die Insertion von  $\text{CO}_2$  in Rh-C-Bindungen demnach auf Orbitalwechselwirkungen in den Übergangszuständen zurückgeführt werden und unterstützen zudem die zuvor getroffene Aussage, dass Metall- $\text{CO}_2$ -Wechselwirkungen keine notwendige Voraussetzung für niedrige Aktivierungsbarrieren darstellen.



**Abbildung 4.10.** Graphische Darstellung der HOMOs von den Ethylverbindungen **1** (oben) und den Übergangszuständen **TS<sub>2-3</sub>** (unten) der Komplexe  $N_{oxazol}CN_{oxazol}(-)$  (links) und POP (rechts). Wasserstoffatome sind einer besseren Übersicht halber nicht mit dargestellt.

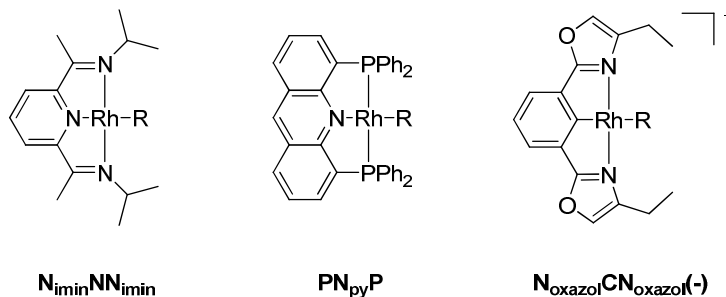
## 4.2 Computerchemische Analyse des Reaktionsnetzwerkes $CO_2$ , $H_2$ und Olefin

In den letzten Jahren wurden bemerkenswerte Fortschritte in der Entwicklung homogenkatalytischer Verfahren zur Carboxylierung organischer Substrate mit  $CO_2$  erzielt. Verschiedene Katalysatorsysteme wurden für die reduktive Carboxylierung von ungesättigten Verbindungen wie Alkenen<sup>[114c, 114e]</sup>, Alkinen<sup>[139]</sup> oder Allenen<sup>[115g, 140]</sup> vorgestellt. Ein großer Nachteil all dieser reduktiven Kupplungen ist jedoch, dass stets überstöchiometrische Mengen an metallorganischen Reduktionsmitteln wie  $Et_2Zn$ ,  $AlEt_3$  oder  $HSi(OEt)_3$  nötig sind, um die aktive Katalysatorspezies zu regenerieren. In keinem der genannten Fälle kann daher das Prinzip der Atomökonomie eingehalten werden.

Inspiriert durch das von KRISCHE etablierte Konzept der wasserstoffvermittelten Kupplungen<sup>[122]</sup>, stellt sich die Frage, ob es nicht möglich ist, die metallorganischen Reduktionsmittel in den zuvor erwähnten reduktiven Carboxylierungen durch molekularen Wasserstoff zu ersetzen. Dieser Ansatz führt zur Idee der atomökonomischen Hydrocarboxylierung von ungesättigten Verbindungen unter Einsatz von  $H_2$  und  $CO_2$ , einer bislang nicht experimentell realisierten Transformation. Als wasserstoffvermittelte Kupplung von Olefinen und kleinen Molekülen hat die Hydrocarboxylierung formale Ähnlichkeiten zur gut bekannten Hydroformylierung, doch ist  $CO_2$  ein viel inerteres Elektrophil als das dort eingesetzte CO.

In den folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse einer DFT basierten Analyse des Reaktionsnetzwerkes bestehend aus einem Olefin,  $CO_2$ ,  $H_2$  und Rhodiumkomplexen vorgestellt. Ziel dieser Arbeit war die Identifikation von Faktoren, die die Hydrocarboxylierung des Olefins vor den möglichen Nebenreaktionen begünstigt. Aufbauend auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen wurden

dazu die Komplexe  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$ ,  $PN_{\text{py}}P$  und  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  ausgewählt als Vertreter mit niedriger, mittlerer und hoher Aktivierungsbarriere für die Insertion von  $\text{CO}_2$  in Rh-C-Bindungen (Abbildung 4.11). Nach thermodynamischen Betrachtungen zur Hydrocarboxylierung wird im Rahmen dieser Studie ein plausibler Katalysezyklus entworfen und für alle drei Komplexe berechnet. Anschließend werden die fünf wahrscheinlichsten Nebenreaktionspfade untersucht und die Ergebnisse mit Hilfe des *Energetic Span Models* analysiert.



**Abbildung 4.11.** In dieser Studie eingesetzte  $\text{Rh}^I$  pincer-Komplexe (R = Et für Spezies 1).

#### 4.2.1 Thermodynamische Betrachtungen

Zur Untersuchung der Thermodynamik der Hydrocarboxylierung wurden  $\Delta_R H^\circ$  und  $\Delta_R G^\circ$  der Reaktion für unterschiedliche Olefine berechnet (Tabelle 4.4). Dazu wurden einerseits  $\Delta_R H_{\text{Lit.}}^\circ$  und  $\Delta_R G_{\text{Lit.}}^\circ$  aus tabellierten<sup>[141]</sup> Standardbildungsenthalpien der Edukte und Produkte bestimmt, andererseits  $\Delta_R H_{\text{Calc.}}^\circ$  und  $\Delta_R G_{\text{Calc.}}^\circ$  aus Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte berechnet, die über die *complete basis set* Methode<sup>[142]</sup> CBS-QB3 erhalten wurden.

**Tabelle 4.4.** Berechnete (freie) Standardreaktionsenthalpien der Hydrocarboxylierung für verschiedene Olefine.

$$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Kat.}} \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$$

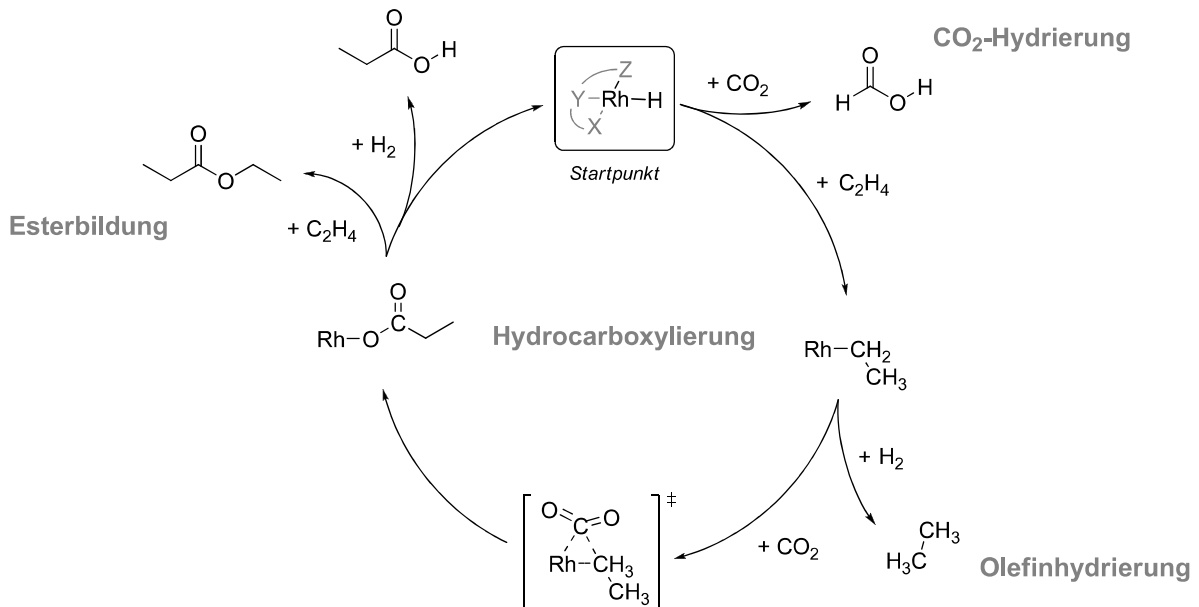
R	$\Delta_R H_{\text{Lit.}}^\circ$ / kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta_R G_{\text{Lit.}}^\circ$ / kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta_R H_{\text{Calc.}}^\circ$ / kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta_R G_{\text{Calc.}}^\circ$ / kcal mol <sup>-1</sup>
<b>-H</b>	-27.3	-4.7	-25.6	-7.6
<b>-CH<sub>3</sub></b>	-24.5	--	-22.9	-4.5
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></b>	-23.5	-3.2	-23.3	-4.7

Gemäß den Ergebnissen dieser Berechnungen ist die Hydrocarboxylierung für alle untersuchten Reste thermodynamisch erlaubt, da stets negative Werte für  $\Delta_R H^\circ$  und  $\Delta_R G^\circ$  erhalten wurden (Tabelle 4.4). Im Trend stimmen die nach den unterschiedlichen Methoden berechneten Werte gut miteinander überein, auch wenn nicht exakt dieselben Zahlenwerte erhalten wurden. Mit zunehmender Kettenlänge des jeweiligen Restes verlaufen die Reaktionen weniger stark exotherm bzw. exergon, was auf den geringeren Relativbetrag der neu geformten C-C-Bindung zur Stabilität des Gesamtmoleküls zurückzuführen ist.

Die hier untersuchte Hydrocarboxylierung von Olefinen mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  unterscheidet sich somit thermodynamisch grundlegend von anderen Reaktionen, in denen  $\text{CO}_2$  als C1-Baustein zum Erhalt von Carbonsäuren eingesetzt wird. Sowohl die  $\text{CO}_2$ -Hydrierung zu Ameisensäure<sup>[6b]</sup> als auch die Carboxylierung von Arenen unter C-H-Aktivierung<sup>[108]</sup> verlaufen zwar exotherm, doch endergon solange keine Base<sup>[120a, 143]</sup> zugesetzt wird, um das thermodynamische Gleichgewicht zu verschieben. Auf entsprechenden Basenzusatz kann bei der Hydrocarboxylierung verzichtet werden. Durch die Bindungsbeiträge der neu gebildeten C-H- und C-C- und O-H-Bindungen kann der ungünstige Entropiebeitrag der Dreikomponentenreaktion überkompensiert werden. Es bleibt demnach *nur* eine kinetische Fragestellung den richtigen Katalysator für die angestrebte Reaktion zu identifizieren.

#### 4.2.2 Entwicklung eines potenziellen Katalysezyklus für die Hydrocarboxylierung

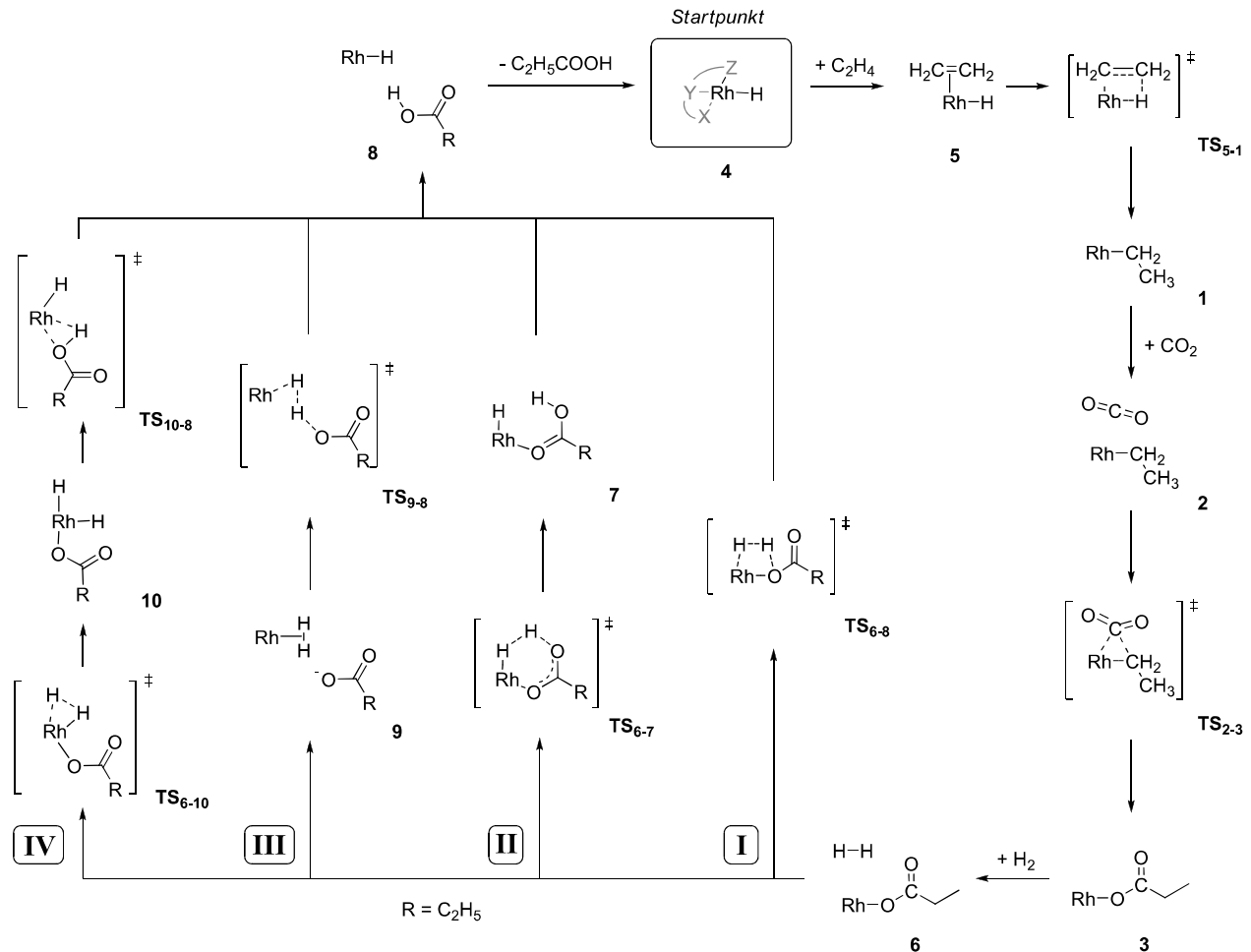
Die Hydrocarboxylierung von Olefinen mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  stellt ein Dreikomponentensystem dar. Die Hauptanforderung an einen potenziellen Katalysator besteht daher darin, die konkurrierenden Zweikomponentenreaktionen zu unterdrücken und die richtige Reihenfolge der Verknüpfung der drei Komponenten zu garantieren. Diese Herausforderung kann anhand eines generalisierten Mechanismus veranschaulicht werden (Schema 4.2). Ausgehend von einem Rhodiumhydridkomplex als aktive Katalysatorspezies führt die Insertion von Ethen zur nötigen Rhodiummethylspezies, wohingegen die Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Rh-H-Bindung zur Bildung von Ameisensäure<sup>[87, 93]</sup> führt. Die anschließende Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Rh-C-Bindung der neu gebildeten Rhodiummethylspezies ergibt einen Carboxylatkomplex, wohingegen die Hydrogenolyse des Alkylkomplexes Ethan freisetzt. Abschließend bildet die hydrogenolytische Spaltung des Carboxylatkomplexes die gewünschte Carbonsäure unter Regenerierung der anfangs eingesetzten Hydridspezies, wohingegen eine Insertion von Ethen in die Rh-O-Bindung des Carboxylatkomplexes zu einem Ethylester als Produkt führt.



**Schema 4.2.** Allgemeiner Reaktionsmechanismus der Hydrocarboxylierung von Ethen mit angedeuteten Nebenreaktionspfaden.

Auf Basis dieses allgemeinen Zyklus konnte ein detaillierter Mechanismus für die rhodiumkatalysierte Hydrocarboxylierung von Ethen entworfen werden (Schema 4.3). Dabei wurde darauf geachtet, dass alle vorgeschlagenen Reaktionsschritte in Einklang mit etablierten und weitgehend akzeptierten Elementarschritten anderer Reaktionsmechanismen der homogenen Katalyse stehen.<sup>[73]</sup> Erneut soll dabei eine Rhodiumhydridspezies **4** als Ausgangspunkt des Zyklus dienen. Nach Assoziation von Ethen an den Hydridkomplex **4** wird per Hydrometallierungsübergangszustand  $\text{TS}_{5,1}$  der entsprechende Rhodiummethylkomplex **1** gebildet. Die schon in den vorigen Kapiteln eingehend diskutierte Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Rh-C-Bindung von **1** ergibt den Carboxylatkomplex **3**. Um den Carboxylatrest

hydrogenolytisch vom Rhodium abzuspalten, sind prinzipiell vier Reaktionspfade vorstellbar: Eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese über einen vier- (Pfad **I**) oder sechsgliedrigen (**II**) Übergangszustand; die Substitution des Carboxylatrestes durch einen nichtklassisch gebundenen  $H_2$ -Liganden, gefolgt von der Deprotonierung des nichtklassischen Hydrids (**III**); oder eine klassische oxidative Addition – reduktive Eliminierungssequenz (**IV**).



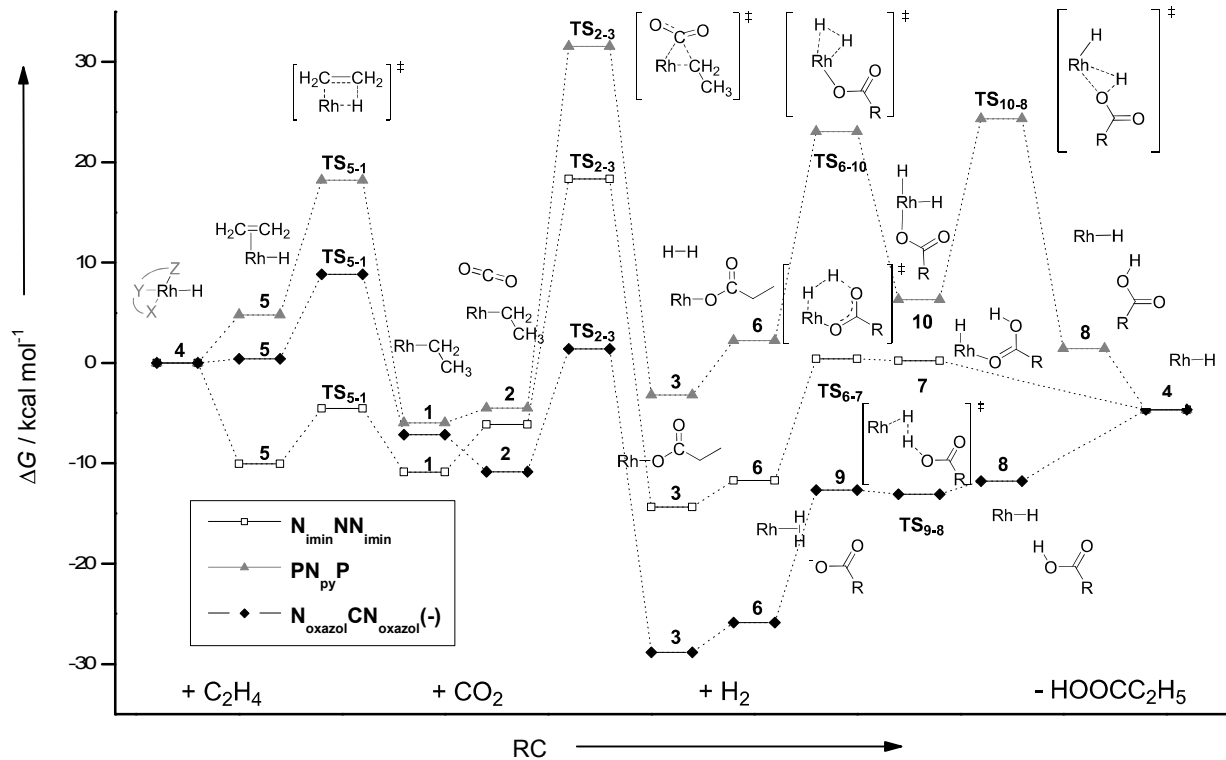
**Schema 4.3.** Arbeitshypothese eines detaillierten Katalysezyklus für die Rh<sup>I</sup>-katalysierte Hydrocarboxylierung von Ethen mit Differenzierung von vier verschiedenen Hydrogenolysepfaden für den Carboxylatkomplex **3**.

#### 4.2.3 Berechnung des Katalysezyklus der Hydrocarboxylierung

Für jeden der drei zuvor ausgewählten Komplexe  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$ ,  $PN_{\text{py}}P$  und  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  konnte ein geschlossener Katalysezyklus berechnet werden. Abhängig vom Komplex wurden jedoch unterschiedliche Hydrogenolysepfade gefunden. Ein entsprechendes Energiediagramm ist in Abbildung 4.12 dargestellt.

Durch Anlagerung von Ethen an den quadratisch planaren Hydridkomplex **4** wird zu Beginn des Zyklus das Ethenaddukt **5** gebildet. Selbst bei dieser einfachen Assoziation unterscheiden sich die drei Komplexe deutlich in den Assoziationsenergien und -strukturen. Das Addukt  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-5}$  liegt energetisch  $-10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  niedriger als das entsprechende Hydrid  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-4}$ , während  $PN_{\text{py}}P\text{-5}$  um

+4.8 kcal mol<sup>-1</sup> höher liegt und der Übergang  $N_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)\text{-4}\rightarrow\text{5}$  mit nur +0.4 kcal mol<sup>-1</sup> nahezu thermoneutral abläuft. Auch die Koordinationsgeometrien der Komplexe unterscheiden sich maßgeblich: Die Addukte  $N_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}\text{-5}$  und  $N_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)\text{-5}$  weisen Strukturen auf, in denen das Ethenmolekül in einer Ebene mit dem *pincer*-Liganden gebunden ist, wobei der Hydridligand in eine apikale Position gedrückt wird, so dass die Komplexe insgesamt quadratisch pyramidal sind.  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}\text{-5}$  behält hingegen den Hydridliganden in der Ebene des *pincer*-Liganden und bindet Ethen in der apikalen Position.



**Abbildung 4.12.** Energiediagramm der katalytischen Hydrocarboxylierung für die drei untersuchten Komplexe.

Die nachfolgende Hydrometallierung des Ethenliganden zum Ethylkomplex **1** verläuft für alle drei Komplexe konzertiert über den viergliedrigen Übergangszustand  $\text{TS}_{5-1}$ . Die Aktivierungsenergien betragen dabei +5.5 ( $N_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$ ), +13.4 ( $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$ ) und +8.4 kcal mol<sup>-1</sup> ( $N_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$ ). Die Höhe der Barrieren liegt damit im typischen Bereich literaturbekannter Übergangszustände von Etheninsertionen in M-H-Bindungen:  $\text{Rh}^{[144]}$  (+9.8 kcal mol<sup>-1</sup>),  $\text{Ir}^{[144]}$  (+8.3 kcal mol<sup>-1</sup>),  $\text{Ru}^{[145]}$  (+7.1 kcal mol<sup>-1</sup>),  $\text{Re}^{[146]}$  (+9.3 kcal mol<sup>-1</sup>).

Die Sequenz der Wechselwirkung von den Ethylkomplexen **1** mit  $\text{CO}_2$  gefolgt von der Insertion in die jeweilige Rh-C-Bindung wurde in den vorherigen Kapiteln schon eingehend diskutiert. An dieser Stelle sollen daher nur die wichtigsten Punkte zusammengefasst werden: Der anionische Komplex  $N_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  bildet ein Addukt aus mit einer Rh- $\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Bindung von 2.221 Å und einem gewinkelten  $\text{CO}_2$ -Liganden (139.3°), während  $N_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$  und  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$  keine Addukt Komplexe formen. Für  $N_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  verläuft die Assoziation von  $\text{CO}_2$  auch exergon (-3.7 kcal mol<sup>-1</sup>), aber für  $N_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$  und  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$  endergon (+4.7 bzw. +1.5 kcal mol<sup>-1</sup>). Die darauffolgende Insertion von  $\text{CO}_2$  in die jeweilige Rh-C-

Bindung der Komplexe verläuft über dreigliedrige Übergangszustände mit Barrieren von +24.5 ( $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$ ), +36.1 ( $PN_{\text{py}}P$ ) und +12.3 kcal mol<sup>-1</sup> ( $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ ). In allen drei Fällen führt diese Insertion zum entsprechenden Carboxylatkomplex, was energetisch für alle drei Komplexe den höchsten Energiegewinn in einem Einzelschritt des Zyklus darstellt: -32.7 ( $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$ ), -34.3 ( $PN_{\text{py}}P$ ) und -30.3 kcal mol<sup>-1</sup> ( $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ ). Aus diesem Grund wird auch die Rückreaktion – also die Decarboxylierung oder CO<sub>2</sub>-Extrusion – sehr unwahrscheinlich.

Der Hauptunterschied zwischen den drei untersuchten Komplexen besteht in den jeweiligen Hydrogenolysepfaden. Keiner der vier vorgeschlagenen Wege konnte dabei für alle drei Komplexe nachgewiesen werden und auch keiner der drei Komplexe konnte den Carboxylatliganden über alle vier vorgeschlagenen Pfade abspalten. Für  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$  wurden die Intermediate und Übergangszustände der  $\sigma$ -Bindungsmetathesepfade **I** und **II** computerchemisch lokalisiert. Pfad **II** über den sechsgliedrigen Übergangszustand  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-TS}_{6-7}$  (+12.1 kcal mol<sup>-1</sup>) ist dabei deutlich gegenüber Pfad **I** mit dem viergliedrigen  $\sigma$ -Bindungsmetatheseübergangszustand  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-TS}_{6-8}$  begünstigt (+26.2 kcal mol<sup>-1</sup>). Dieses Ergebnis stimmt gut mit Barrieren überein, die SAKAKI *et al.* für die hydrogenolytische Spaltung von Ru-Formiat-Komplexen über vier- und sechsgliedrige  $\sigma$ -Bindungsmetathese beschrieben hat.<sup>[88]</sup> Neben den schon beschriebenen Pfaden **I** und **II** wurde für den Komplex  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$  zudem der Übergangszustand der oxidativen Addition  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-TS}_{6-10}$  von Pfad **IV** gefunden. Er zeigte eine Aktivierungsbarriere von +16.8 kcal mol<sup>-1</sup>. Da jedoch der zweite Übergangszustand von Pfad **IV** – die reduktive Eliminierung  $\text{TS}_{10-8}$  – für  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$  nicht bestimmt werden konnte, wurde dieser Hydrogenolysepfad für diesen Komplex ausgeschlossen.

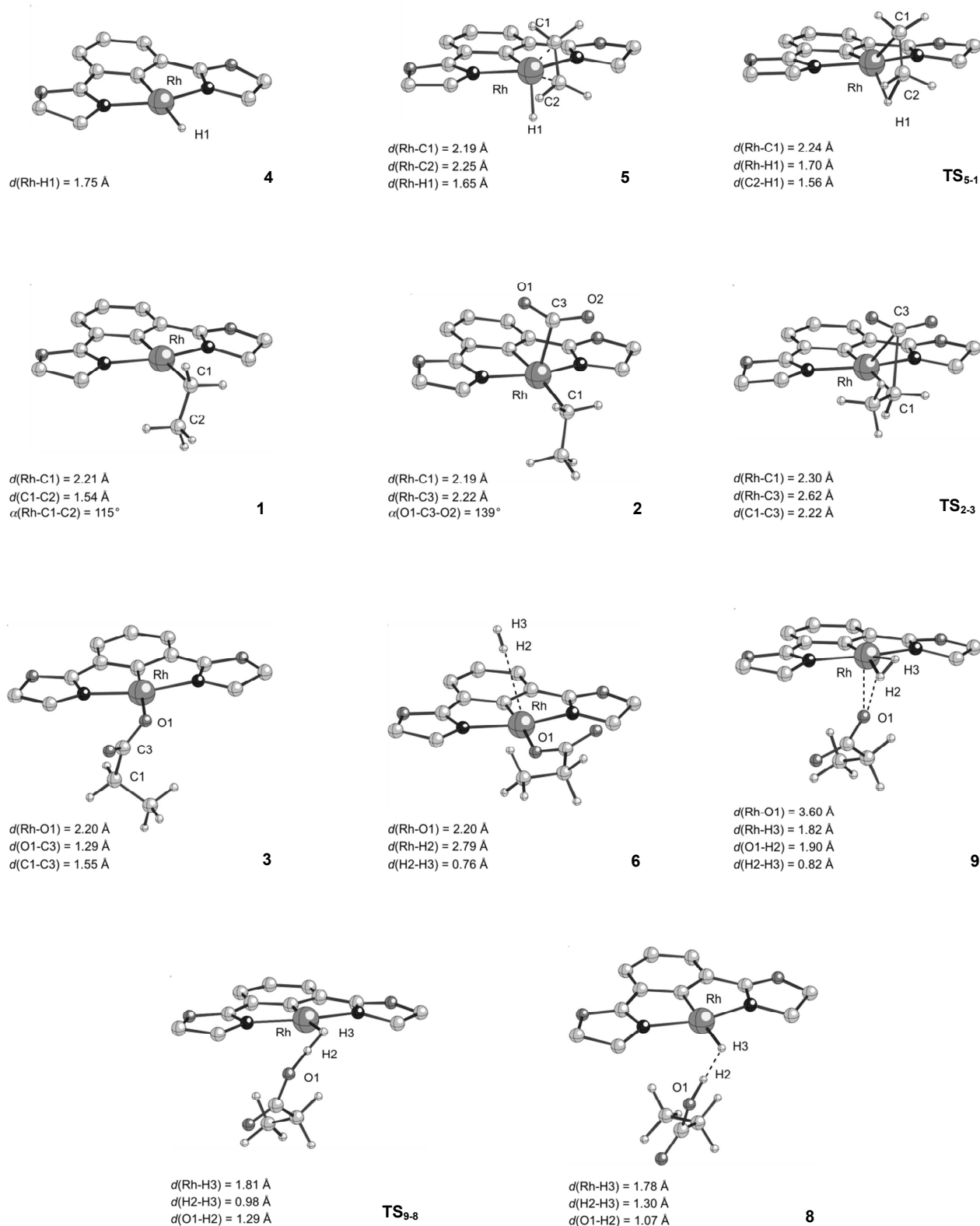
Für den Komplex  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  konnten die  $\sigma$ -Bindungsmetathesewege **I** und **II** nicht nachgewiesen werden. Stattdessen konnte aber das stabile Intermediat  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}\text{-9}$  identifiziert werden, in dem der Carboxylatrest gegen einen nichtklassisch gebundenen H<sub>2</sub>-Liganden substituiert wurde. Dieser Austausch scheint für den anionischen Komplex  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  plausibel, da das elektropositive Rh<sup>I</sup> dadurch überschüssige Elektronendichte an ein resonanzstabilisiertes Carboxylat-Anion abgeben kann. Es verbleibt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem H<sub>2</sub>-Liganden und dem Anion ( $d(\text{O-H}) = 1.90 \text{ \AA}$ , Abbildung 4.13.), über die die anschließende Deprotonierung des Komplexes durch das Carboxylat-Anion vorbereitet wird. Der Übergangszustand dieser Deprotonierung  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)\text{-TS}_{9-8}$  verläuft dann quasi barrierefrei, zumindest im  $\Delta G$ -Wert (Pfad **III**). Eine ähnliche Deprotonierung eines nichtklassischen H<sub>2</sub>-Liganden wurde kürzlich auch von AHLQUIST beschrieben, der die Aktivierungsbarriere für einen Iridium-*pincer*-Komplex zu +23 kcal mol<sup>-1</sup> berechnete.<sup>[94]</sup> Andere Autoren haben gezeigt, dass vergleichbare (De-)Protonierungsbarrieren von nichtklassischen Hydriden sehr stark von der Ligandensphäre und Lösungsmittelleffekten beeinflusst werden.<sup>[147]</sup>

Neben dem Deprotonierungspfad **III** konnte für Komplex  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  auch der Übergangszustand für die oxidative Addition des H<sub>2</sub>-Liganden  $\text{TS}_{9-10}$  computerchemisch nachgewiesen werden. Ausgehend von Komplex  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)\text{-9}$  verläuft dieser mit einer moderaten Barriere von +8.2 kcal mol<sup>-1</sup> und

ergibt den oktaedrischen  $\text{Rh}^{\text{III}}$ -Komplex  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$ -10. Doch wie schon im Fall von Komplex  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$  konnte auch für  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  kein entsprechender Übergangszustand  $\text{TS}_{10-8}$  für die reduktive Eliminierung der Carbonsäure bestimmt werden. Daher wurde auch für Komplex  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  der Hydrogenolysepfad **IV** ausgeschlossen.

Für Komplex  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$  konnten sowohl die Übergangszustände als auch die Intermediate des oxidativen Additions – reduktiven Eliminierungspfades **IV** bestimmt werden. Die beiden Übergangszustände verlaufen dabei über Energiebarrieren von +20.8 und +18.1 kcal mol<sup>-1</sup>. Hingegen wurde für  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$  keine Übergangszustände der Hydrogenolysepfade **I**, **II** oder **III** gefunden, so dass Pfad **IV** den favorisierten Hydrogenolyseweg dieses Komplexes darstellt. Im Vergleich zu  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$  und  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  ist das gesamte Energieprofil der Hydrocarboxylierung für  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$  zu höheren Energiewerten verschoben (vgl. Abbildung 4.12). Dies gilt auch für die individuellen Schritte des Zyklus, wenn diese mit Literaturbeispielen verglichen werden. Zum Beispiel ist die benötigte Aktivierungsenergie für die oxidative Addition von  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P-TS}_{6-10}$  viel höher als für ein vergleichbares  $[\text{Rh}^{\text{I}}(\text{bipy})_2]^+$  Fragment (bipy = 2,2'-Bipyridin) berechnet wurde, für das eine Barriere der Wasserstoffaddition von nur +10.0 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt wurde, die in einem ähnlichen Bereich liegt wie die Barrieren, die für  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)\text{-TS}_{6-10}$  bestimmt wurde.<sup>[148]</sup>

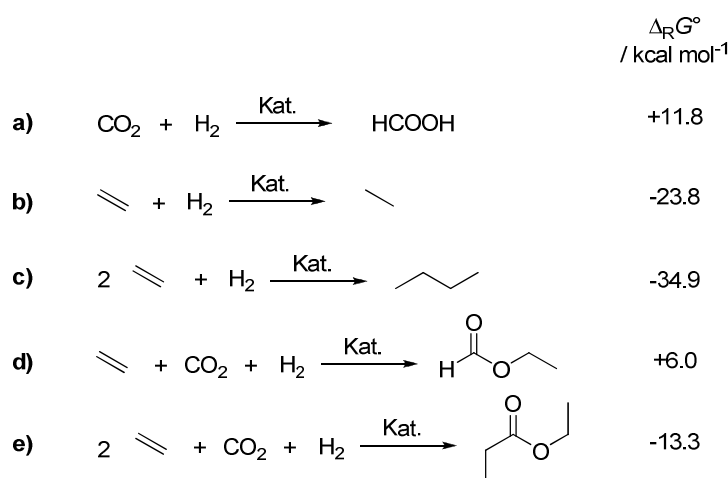
Vergleicht man die drei erhaltenen Energieprofile für die katalytische Hydrocarboxylierung von Ethen durch die Komplexe  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$ ,  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$  und  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  miteinander, sticht der anionische  $\text{Rh}^{\text{I}}$ -Komplex  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  als vielversprechendster Kandidat heraus. Alle Aktivierungsbarrieren innerhalb des Hydrocarboxylierungszyklus dieses Komplexes betragen weniger als 13 kcal mol<sup>-1</sup> und kein energetisch tief liegendes Intermediat wird beobachtet.<sup>[149]</sup> Alle Strukturen für die Intermediate und Übergangszustände dieses Komplexes sind daher in Abbildung 4.13 dargestellt. Um das Potenzial der Komplexe  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$ ,  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$  und  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  als Katalysatoren für die Hydrocarboxylierung weiter zu untersuchen, musste als nächstes die Aktivität der einzelnen Komplexe in der Katalyse von Nebenreaktionen genauer unter die Lupe genommen werden.



**Abbildung 4.13.** Strukturdarstellungen und ausgewählte Strukturparameter des Hydrocarboxylierungszyklus berechnet für den Komplex  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$ . Die Wasserstoffatome sowie Substituenten am *pincer*-Liganden sind einer besseren Übersicht halber nicht abgebildet.

#### 4.2.4 Mögliche Pfade für Nebenreaktionen

Um über DFT Rechnungen umfassende Information von einem Mehrkomponentenreaktionssystem zu erhalten, ist es unbedingt notwendig alle möglichen Reaktionspfade mit derselben Genauigkeit zu untersuchen. Da die Hydrocarboxylierung eine Dreikomponentenreaktion darstellt, sind verschiedene Nebenreaktionspfade möglich (vgl. Schema 4.2). Von allen denkbaren Reaktionswegen wurden die fünf wahrscheinlichsten ausgewählt und genauer untersucht (Schema 4.4), nämlich 1) die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure; b) die Hydrierung von Ethen zu Ethan; c) die reduktive Dimerisierung von Ethen zu Butan; d) Alkylierung von Ameisensäure zu Ameisensäureethylester und e) die Alkylierung von Propionsäure zu Propionsäureethylester. Dazu wurde zuerst die Thermodynamik der Nebenreaktionen betrachtet und anschließend plausible Reaktionsmechanismen ausgehend von Intermediaten des Hydrocarboxylierungszyklus entwickelt.



**Schema 4.4.** Alternative Reaktionen des Dreikomponentensystem Olefin/H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>.

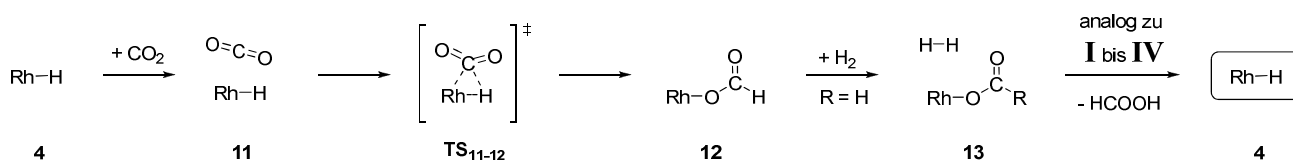
Die freien Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R G^\circ$  der jeweiligen Alternativreaktionen wurden wie zuvor mit Hilfe der akkuraten CBS-QB3-Methode berechnet (Schema 4.4). Die Berechnung der  $\Delta_R G^\circ$ -Werte ergab, dass drei der fünf betrachteten Reaktionen thermodynamisch erlaubt sind. Nur die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure (+11.8 kcal mol<sup>-1</sup>) und die alkylierende Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäureethylester (+6.0 kcal mol<sup>-1</sup>) weisen positive  $\Delta_R G^\circ$ -Werte auf. Die anderen drei Reaktionswege sind - wie auch die Hydrocarboxylierung selbst (vgl. Kap. 4.2.1) - bei Umgebungsbedingungen exergon.

In den folgenden Absätzen und Schemata werden Teile der Reaktionszyklen vorgestellt, die ausgehend von Intermediaten des Hydrocarboxylierungsmechanismus aus Schema 4.3 über alternative Routen zur Regenerierung der aktiven Hydridspezies **4** führen.

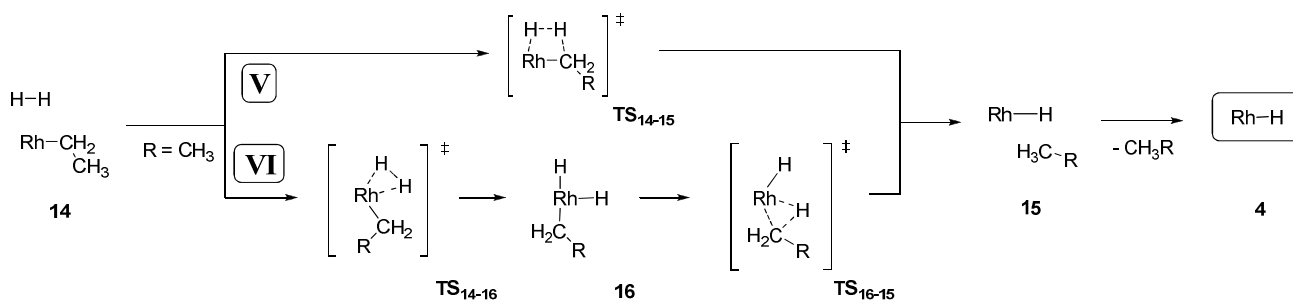
Der vorgeschlagene Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Hydrierung startet ausgehend vom Hydridkomplex **4** und ist dem Hydrocarboxylierungsmechanismus in vielen Teilen sehr ähnlich. Nach Insertion von CO<sub>2</sub> in die Rh-H-Bindung von Komplex **4** bildet sich ein Formiatkomplex **12**, der anschließend hydrogenolytisch wieder gespalten wird (Schema 4.5).<sup>[121b]</sup> Dies kann prinzipiell über dieselben Hydrogenolysepfade **I** bis **IV** verlaufen, die zuvor für die Hydrocarboxylierung beschrieben wurden.

Die Mechanismen der Olefinhydrierung- und dimerisierung zweigen beide vom Ethylkomplex **1** des Hydrocarboxylierungsmechanismus ab.<sup>[150]</sup> Dabei führt die Hydrogenolyse von **1** über das H<sub>2</sub>-Addukt **14** zur Bildung von Ethan (Schema 4.6), wohingegen die Insertion von Ethen in die Rh-C-Bindung von **1** den Butylkomplex **18** erzeugt, der nach analoger Hydrogenolyse das Dimerisierungsprodukt *n*-Butan freisetzt (Schema 4.7).

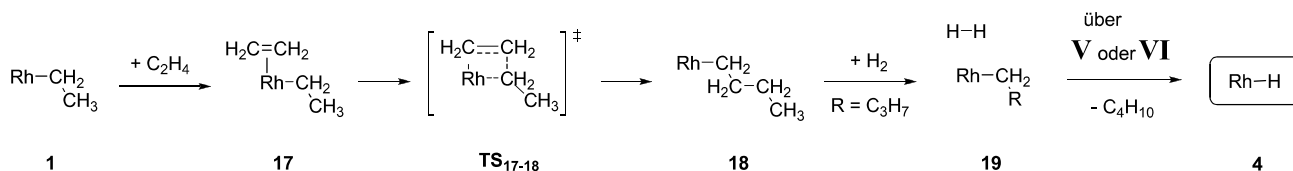
Der Mechanismus der Esterbildung verläuft ausgehend von den Carboxylatkomplexen **3** bzw. **12** über die entsprechenden Ethenaddukte **20** und **21** (Schema 4.8). Als Schlüsselschritt wird dabei eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese von Ethen mit den Carboxylatkomplexen über die sechsgliedrigen Übergangszustände **TS**<sub>20-22</sub> bzw. **TS**<sub>21-23</sub> angenommen. Anschließend werden die so gebildeten Carboxyethylspezies **24** bzw. **25** hydrogenolytisch abgespalten um die aktive Hydridspezies **4** zu regenerieren.



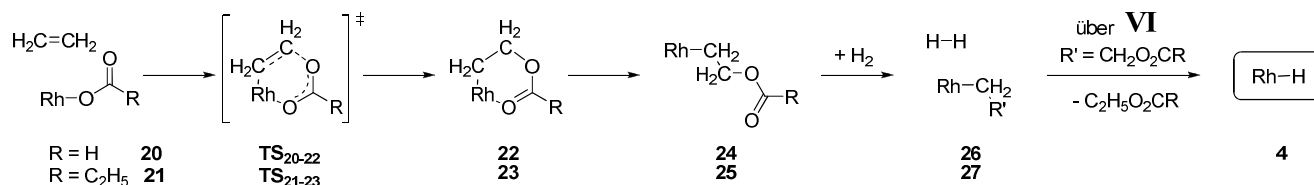
**Schema 4.5.** Untersuchter Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Hydrierung.



**Schema 4.6.** Untersuchte Mechanismen der Olefinhydrierung.



**Schema 4.7.** Untersuchter Mechanismus der Olefindimerisierung.



**Schema 4.8.** Untersuchter Mechanismus der Esterbildung.

Zur Analyse der einzelnen Reaktionspfade wurden die vollständigen Mechanismen für die drei in dieser Studie betrachteten Komplexe (vgl. Abbildung 4.11) berechnet. Die daraus erhaltenen Informationen über die jeweiligen Reaktionsnetzwerke werden in den nächsten vier Kapiteln diskutiert.

#### 4.2.5 Reaktionssystem des $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$ Komplexes

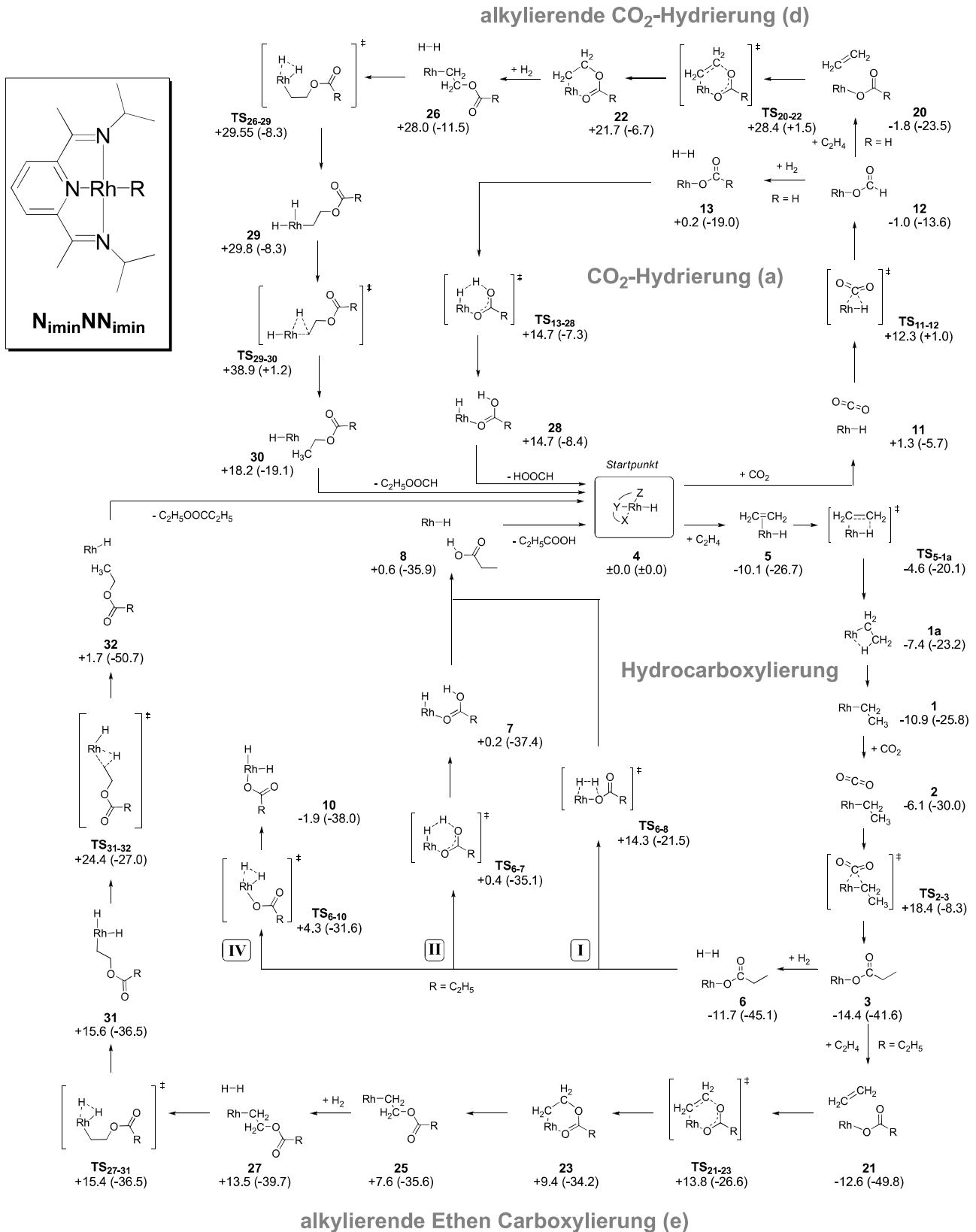
Dreh- und Angelpunkt des Reaktionsnetzwerkes ist stets der Rhodiumhydridkomplex **4** (Schema 4.9). Ausgehend von **4** kann entweder eine Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Rh-H-Bindung stattfinden, wodurch in die Zyklen der Ameisensäure- (a) und der Ameisensäureethylesterbildung (d) eingetreten wird. Oder aber eine Insertion von Ethen findet statt, die zur Bildung der Ethylspezies **1** führt. Hier verzweigt sich das Netzwerk erneut. Ausgehend von **1** gelangt man durch Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Rh-C-Bindung sowohl in den Hydrocarboxylierungszyklus als auch in den Zyklus der alkylierenden Ethen-Carboxylierung (e). Inseriert anstelle von  $\text{CO}_2$  ein weiteres Ethenmolekül in die Rh-C-Bindung von **1**, tritt man in den Dimerisierungszyklus (c) ein. Wird **1** hydrogenolytisch gespalten, befindet man sich im Hydrierteilzyklus (b) des Reaktionsnetzwerkes (Schema 4.10). Eine komplette Beschreibung des Systems wäre sehr langwierig und wenig aussagekräftig, daher wird die folgende Diskussion auf einige markante Punkte des Reaktionsnetzwerkes des  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$  Komplexes beschränkt.

Für  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$  sind die Aktivierungsbarrieren der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung niedriger als die Barrieren des Hydrocarboxylierungszyklus (Schema 4.9). Die  $\text{CO}_2$ -Insertion in die Rh-H-Bindung verläuft wie auch im Fall der Insertion in die Rh-C-Bindung über einen dreigliedrigen Übergangszustand  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-TS}_{11-12}$ , doch beträgt die Aktivierungsenergie hier nur  $+11.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  und fällt damit um etwa die Hälfte geringer aus, als die Energie, die für die  $\text{CO}_2$ -Insertion in die Rh-C-Bindung nötig ist ( $+24.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Im direkten Vergleich mit der Ethen-Insertion in die Rh-H-Bindung von **4** ( $+5.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) verliert die  $\text{CO}_2$ -Insertion jedoch für  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$ . Als Hydrogenolysepfad dominierte auch im Zyklus der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung die sechsgliedrige  $\sigma$ -Bindungsmetathese mit einer Aktivierungsbarriere von  $+14.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ .

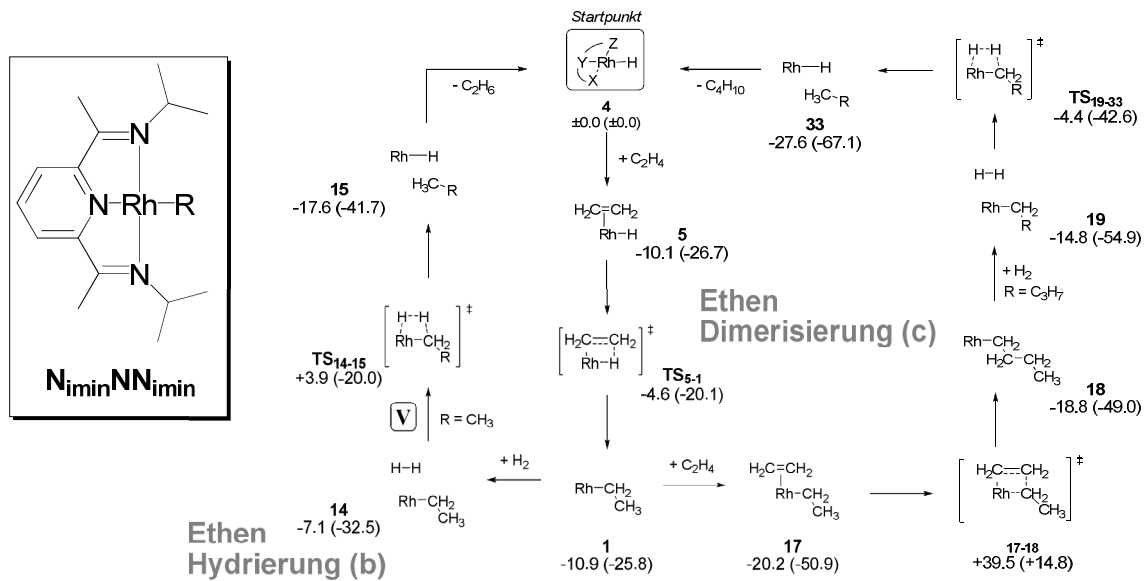
Zur Alkylierung der Ameisensäure muss sehr viel mehr Energie aufgewendet werden (Schema 4.9). Nach Anlagerung eines Ethenmoleküls an den Formiatkomplex  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-12}$  beträgt die Aktivierungsenergie zur Etheninsertion über den Übergangszustand  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-TS}_{20-22}$   $+30.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Insgesamt liegt das Profil der alkylierenden  $\text{CO}_2$ -Hydrierung mit dem Komplex  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$  energetisch sehr hoch, durchschnittlich etwa  $+15 \text{ kcal mol}^{-1}$  über dem Niveau der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung.

Die alkylierende Ethen-Carboxylierung führt zur Bildung des Propionsäureethylesters (Schema 4.9). Auch hier weist die Etheninsertion  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-TS}_{21-23}$  in die Rh-O-Bindung des Propionatkomplexes  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-3}$  eine Aktivierungsbarriere von  $+26.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  auf, doch liegt der Propionatkomplex schon etwa  $-14 \text{ kcal mol}^{-1}$  unter dem Niveau des entsprechenden Formiatkomplexes  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}\text{-12}$ . Dadurch erstreckt sich auch das ganze Energieprofil der alkylierenden Ethen Carboxylierung in einem niedrigeren Energiebereich. Die Hydrogenolyse, sowohl in der alkylierenden Ethen-Carboxylierung als auch in der alkylierenden  $\text{CO}_2$ -Hydrierung, verläuft über eine oxidative Additions – reduktive Eliminierungssequenz.

$\sigma$ -Bindungsmetathesepfade wie für die Hydrogenolyse des CO<sub>2</sub>-Hydrierungszyklus oder der Hydrocarboxylierung konnten hier nicht lokalisiert werden.



**Schema 4.9.** Miteinander verbundene Zyklen der Hydrocarboxylierung, der CO<sub>2</sub>-Hydrierung, der alkylierenden CO<sub>2</sub>-Hydrierung und der alkylierenden Ethen Carboxylierung für den Komplex N<sub>imin</sub>NN<sub>imin</sub>. Alle relativen Energiewerte ΔG (ΔE) sind in kcal mol<sup>-1</sup> angegeben.



**Schema 4.10.** Miteinander verbundene Zyklen der Olefinhydrierung und der Olefindimerisierung für den Komplex  $N_{imin}NN_{imin}$ . Alle relativen Energiewerte  $\Delta G$  ( $\Delta E$ ) sind in kcal mol<sup>-1</sup> angegeben.

Die Ethenhydrierung ist der Teilzyklus des Reaktionsnetzwerkes für den  $N_{imin}NN_{imin}$ -Komplex, der die wenigsten Einzelschritte und das flachste Energieprofil zeigt (Schema 4.10). Die Sequenz besteht nur aus zwei Intermediaten und einem Übergangszustand, und zwar der viergliedrigen  $\sigma$ -Bindungsmetathese zur hydrogenolytischen Abspaltung des Ethylliganden  $N_{imin}NN_{imin}$ -TS<sub>14-15</sub>. Die Aktivierungsbarriere für diesen Elementarschritt beträgt nur +11.0 kcal mol<sup>-1</sup>.

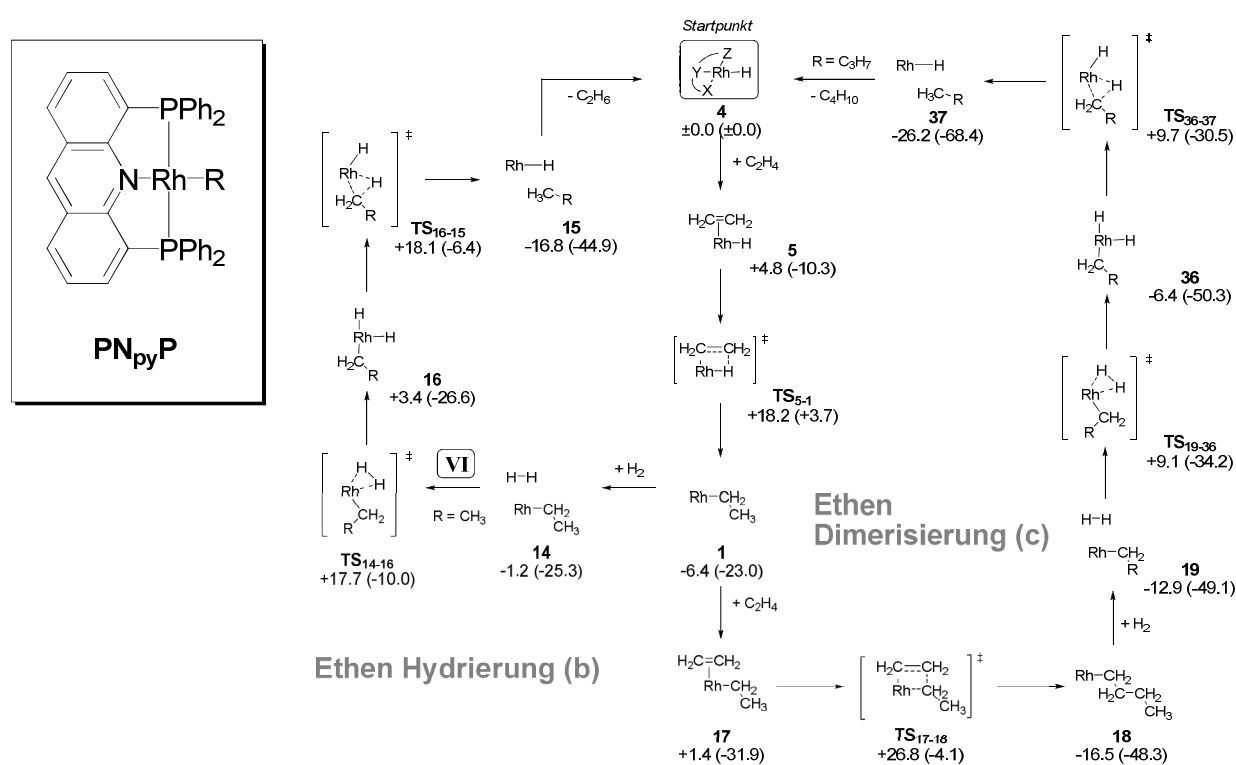
Die Ethendimerisierung hingegen zeigt ein sehr unebenes Energieprofil (Schema 4.10). Die Anlagerung eines Ethenmoleküls an den Ethylkomplex  $N_{imin}NN_{imin}$ -1 führt zur Bildung eines sehr stabilen Ethen-Ethyl-Intermediats  $N_{imin}NN_{imin}$ -17 (-20.2 kcal mol<sup>-1</sup>), von dem aus die Etheninsertion in die Rh-C-Bindung über eine extrem hohe Energiebarriere von +59.7 kcal mol<sup>-1</sup> verläuft, um anschließend mit dem Butylkomplex  $N_{imin}NN_{imin}$ -18 (-18.8 kcal mol<sup>-1</sup>) wieder ein sehr stabiles Intermediat zu bilden.

Insgesamt kann somit festgehalten werden, dass sowohl die CO<sub>2</sub>- als auch die Olefinhydrierung für  $N_{imin}NN_{imin}$  über kurze Reaktionssequenzen mit vergleichsweise niedrigen Energiebarrieren und flachen Energieprofilen ablaufen. Eine quantitative Analyse des Netzwerkes wird in einem späteren Kapitel mit Hilfe des *Energetic Span Models* durchgeführt.

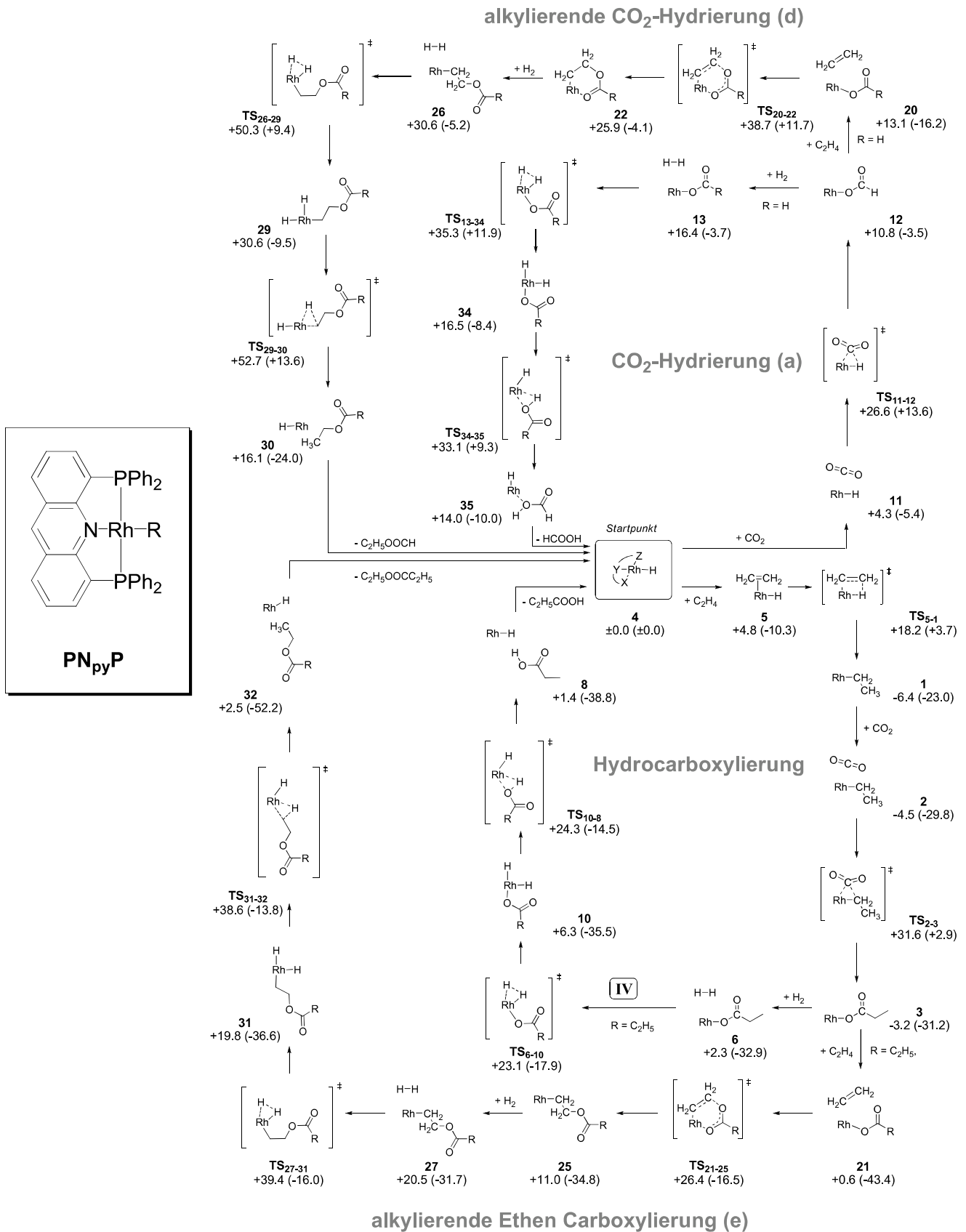
### 4.2.6 Reaktionssystem des PN<sub>py</sub>P-Komplexes

Anders als im Fall des N<sub>imin</sub>NN<sub>imin</sub>-Komplexes verlaufen für PN<sub>py</sub>P alle Hydrogenolysesequenzen im Reaktionsnetzwerk über die Teilschritte oxidative Addition und reduktive Eliminierung (Schema 4.11 und Schema 4.12). Dabei liegen die Aktivierungsbarrieren für die oxidative Addition alle im Bereich von +18.9 bis +22.0 kcal mol<sup>-1</sup> und die Barrieren der reduktiven Eliminierung im Bereich von +14.7 bis +22.1 kcal mol<sup>-1</sup>. Für die Hydrogenolysesequenzen der CO<sub>2</sub>-Hydrierung und der Hydrocarboxylierung ist die Aktivierungsenergie der oxidativen Addition um etwa +3 kcal mol<sup>-1</sup> höher als die der reduktiven Eliminierung; bei der alkylierenden CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Ameisensäureethylester, der Olefinhydrierung und der Olefindimerisierung ist es genau umgekehrt. Für die alkylierende Ethen-Carboxylierung sind die Werte der oxidativen Addition PN<sub>py</sub>P-TS<sub>27-31</sub> und der reduktiven Eliminierung PN<sub>py</sub>P-TS<sub>31-32</sub> mit +18.9 und +18.8 kcal mol<sup>-1</sup> in etwa gleich hoch.

Für PN<sub>py</sub>P fallen nahezu alle Energiebarrieren des Reaktionsnetzwerkes höher aus als die entsprechenden Barrieren bei N<sub>imin</sub>NN<sub>imin</sub>. Obwohl auch hier die CO<sub>2</sub>-Insertion PN<sub>py</sub>P-TS<sub>11-12</sub> in die Rh-H-Bindung des Hydridkomplexes PN<sub>py</sub>P-4 über einen dreigliedrigen Übergangszustand verläuft, liegt die Aktivierungsbarriere mit +22.3 kcal mol<sup>-1</sup> etwa doppelt so hoch wie für N<sub>imin</sub>NN<sub>imin</sub>-TS<sub>11-12</sub>. Nur die Etheninsertion in die Rh-C-Bindung des Ethylkomplexes PN<sub>py</sub>P-1 verläuft ausgehend vom Ethenaddukt PN<sub>py</sub>P-17 über eine Barriere von nur +25.4 kcal mol<sup>-1</sup> und liegt damit deutlich unter dem entsprechenden Wert von N<sub>imin</sub>NN<sub>imin</sub>-TS<sub>17-18</sub> mit +59.7 kcal mol<sup>-1</sup>.



**Schema 4.11.** Miteinander verbundene Zyklen der Olefinhydrierung und der Olefindimerisierung für den Komplex PN<sub>py</sub>P. Alle relativen Energiewerte  $\Delta G$  ( $\Delta E$ ) sind in kcal mol<sup>-1</sup> angegeben.

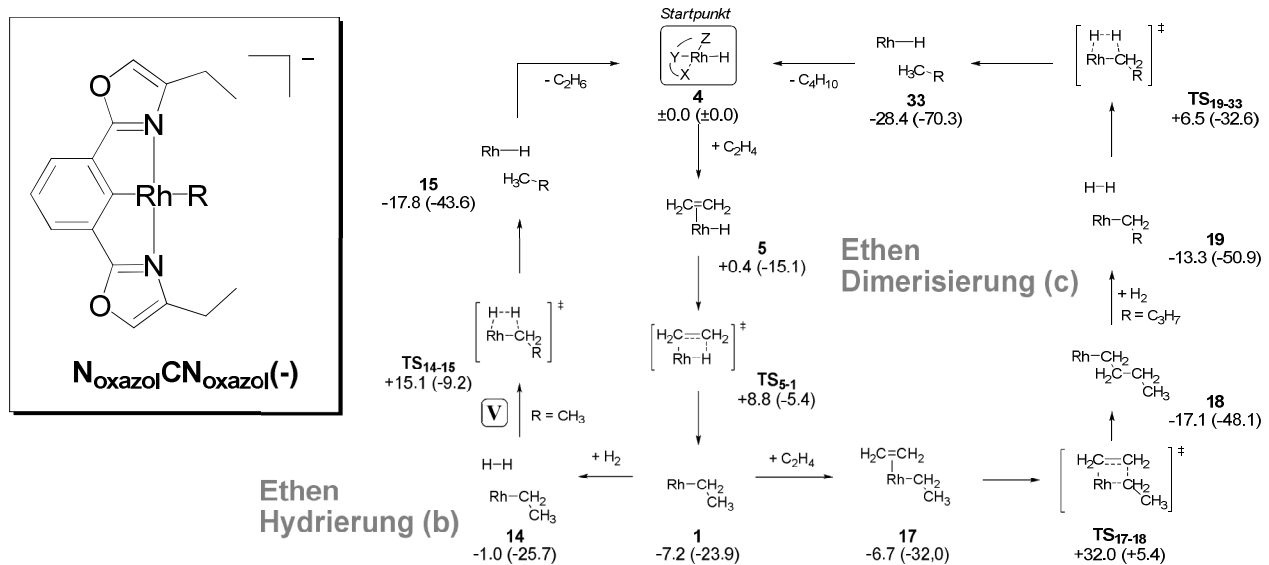


**Schema 4.12.** Miteinander verbundene Zyklen der Hydrocarboxylierung, der CO<sub>2</sub>-Hydrierung, der alkylierenden CO<sub>2</sub>-Hydrierung und der alkylierenden Ethen Carboxylierung für den Komplex **PN<sub>py</sub>P**. Alle relative Energiewerte ΔG (ΔE) sind in kcal mol<sup>-1</sup> angegeben.

#### 4.2.7 Reaktionssystem des $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ -Komplexes

Unter den drei berechneten Komplexen liefert  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  das Reaktionsnetzwerk mit den wenigsten Intermediaten und Übergangszuständen (Schema 4.13 und Schema 4.14). Eine oxidative Additions – reduktive Eliminierungssequenz wurde für dieses System überhaupt nicht gefunden. Die Transformationen verlaufen hier über zumeist konzertierte  $\sigma$ -Bindungsmetathesen, Substitutionsreaktionen und Deprotonierungsschritte. Die Aktivierungsbarrieren fallen im Vergleich zu  $PN_{\text{py}}P$  eher niedrig aus. So beträgt die Barriere für die  $CO_2$ -Insertion in die Rh-H-Bindung  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ -TS<sub>11-12</sub> nur +4.7 kcal mol<sup>-1</sup> und stellt damit den niedrigsten Wert der drei untersuchten Komplexe dar. Die Übergangszustände der Hydrogenolyse von den Olefinhydrierungs- und Olefindimerisierungsteilzyklen des Netzwerks fallen für  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  energetisch höher aus als die  $CO_2$ -Insertionsschritte in den  $CO_2$ -Hydrierungs- und Hydrocarboxylierungsteilzyklen dieses Komplexes, wodurch sich  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  deutlich von  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$  und  $PN_{\text{py}}P$  unterscheidet.

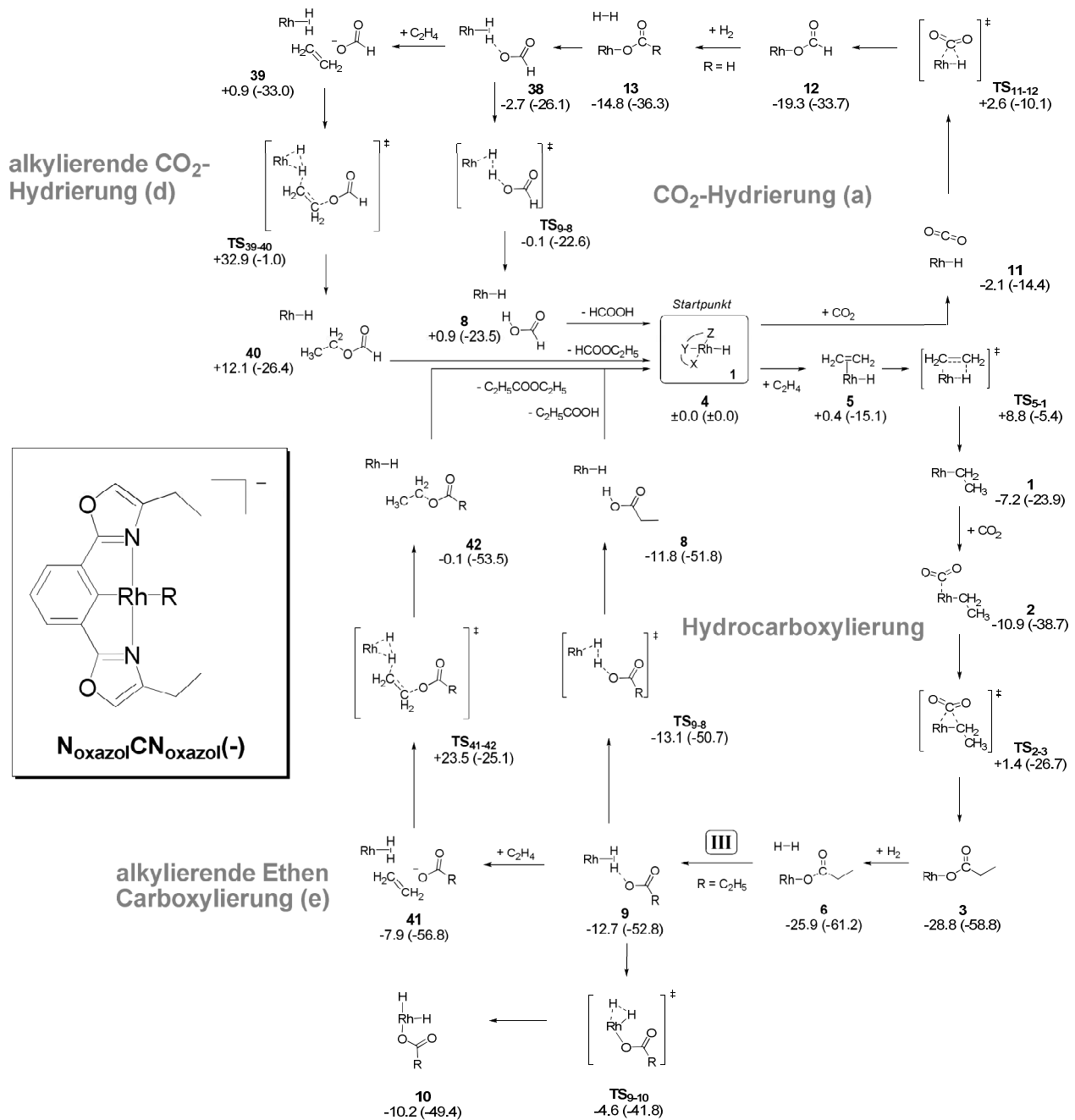
Der anionische Charakter des Komplexes dominiert dessen Reaktivität. So ist  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  der einzige der drei Komplexe, für den die Deprotonierungssequenz **III** der Hydrogenolyse nachgewiesen werden konnte (vgl. Kap. 4.2.3). Sowohl der Propionatkomplex  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ -**3** als auch der Formiatkomplex  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ -**12** können auf diese Weise hydrogenolytisch gespalten werden. Die Deprotonierungsschritte verlaufen dabei in beiden Fällen nahezu barrierefrei.



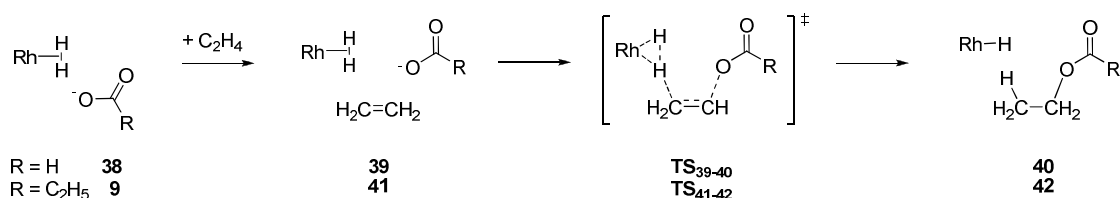
**Schema 4.13.** Miteinander verbundene Zyklen der Olefinhydrierung und der Olefindimerisierung für den  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  Komplex. Alle relativen Energiewerte  $\Delta G$  ( $\Delta E$ ) sind in kcal mol<sup>-1</sup> angegeben.

Eine weitere Besonderheit stellt die Alkylierungssequenz der Carbonsäuren für diesen Komplex dar. Für  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  konnte kein sechsgliedriger Übergangszustand für die Etheninsertion in die Rh-C-Bindung gefunden werden, der den Fällen von  $N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$  und  $PN_{\text{py}}P$  entspricht. Stattdessen konnte eine Sequenz berechnet werden, in der sich ein Ethenmolekül in die Wasserstoffbrückenbindung schiebt, die in den Komplexen  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ -**9** und **-38** zwischen dem jeweiligen Carboxylat und dem

nichtklassischen  $H_2$ -Liganden am Rhodiumzentrum vorliegt (Schema 4.15). Anschließend wird die neue C-O-Bindung zwischen dem Säureanion und dem Ethenmolekül geknüpft und simultan der nichtklassische Hydridligand deprotoniert. Die Aktivierungsbarrieren für diesen außergewöhnlichen Elementarschritt fallen mit +31.4 bzw. +32.0 kcal mol<sup>-1</sup> jedoch relativ hoch aus.



**Schema 4.14** Miteinander verbundene Zyklen der Hydrocarboxylierung, der CO<sub>2</sub>-Hydrierung, der alkylierenden CO<sub>2</sub>-Hydrierung und der alkylierenden Ethen Carboxylierung für den Komplex N<sub>oxazol</sub>CN<sub>oxazol</sub>(-). Alle relativen Energiewerte  $\Delta G$  ( $\Delta E$ ) sind in kcal mol<sup>-1</sup> angegeben.



**Schema 4.15.** Reaktionssequenz der Carbonsäurealkylierung vermittelt durch Komplex  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$ .

#### 4.2.8 Vergleich der Reaktionsnetzwerke mit Hilfe des *Energetic Span Models*

Im letzten Unterkapitel dieses Abschnitts sollen alle zuvor ermittelten Daten dazu genutzt werden, die verschiedenen Reaktionsnetzwerke mit Hilfe des *Energetic Span Models (ESM)* systematisch auszuwerten. Das *ESM* stellt eine physikalisch fundierte Weiterentwicklung des bekannten Konzepts vom geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.<sup>[109]</sup> Es unterliegt der grundsätzlichen Annahme, dass die Geschwindigkeit einer Reaktion durch den sog. *Energetic Span (ES)* bestimmt wird. Dieser berechnet sich aus der Energiedifferenz zwischen dem sog. *TOF* bestimmenden Intermediat (*turnover frequency determining intermediate, TDI*) und dem *TOF* bestimmenden Übergangszustand (*TOF determining transition state, TDTS*). Das *TDI* repräsentiert dabei vereinfacht dargestellt das energetisch am tiefsten liegende Intermediat (oder einen erreichbaren *resting state*) im gegebenen Energieprofil eines Katalysezyklus und der *TDTS* den höchsten Übergangszustand. Der *ES* weist daher mindestens den Wert der höchsten Aktivierungsbarriere im System auf, kann aber auch deutlich größer ausfallen, wenn an anderer Stelle im Zyklus ein sehr tiefliegendes *TDI* auftritt. Mit Hilfe der *ARRHENIUS*-Gleichung kann dann über den *ES* eine *TOF* für den betreffenden Katalysezyklus abgeschätzt werden.

Für große Reaktionsnetzwerke ist die Identifikation von *TDI* und *TDTS* etwas komplizierter. Die unterschiedlichen Reaktionszyklen müssen dabei nach höchstem Übergangszustand und niedrigstem Intermediat im gesamten System eingeteilt werden. Je nachdem ob ein Teilzyklus ein generell tiefer- oder höherliegendes Energieprofil zeigt, entspricht der *ES* den Aktivierungsbarrieren oder fällt um ein Vielfaches höher aus. Abhängig davon wie hoch die Aktivierungsbarrieren sind, können dahinterliegende, energetisch niedrige Intermediate nicht erreicht werden und stellen so nicht das *TDI*. Im vorliegenden Fall wurde für die Analyse der Reaktionen daher jeweils davon ausgegangen, dass mindestens die Energie für den ersten Übergangszustand jedes Teilzyklus aufgewandt werden kann. Abhängig von dieser Annahme wurden dann *TDI* und *TDTS* für das gesamte System bestimmt. Die auf diese Weise festgestellten Intermediate und Übergangszustände wurden dann zur Berechnung eines *ES* für die jeweilige Teilreaktion verwendet, der wiederum zur Berechnung einer  $\text{TOF}_{\text{calc}}$  genutzt wurde. Der besseren Übersicht halber werden diese  $\text{TOF}_{\text{calc}}$ -Werte im Rahmen dieser Arbeit normiert, damit nur positive Exponenten auftreten. Über Division aller Werte durch den höchsten Wert werden relative *TOF*-Werte  $\text{relTOF}$  berechnet. Anhand dieser  $\text{relTOF}$ -Werte kann schließlich quantitativ bestimmt werden, welche Reaktion im Netzwerk favorisiert abläuft und welche Reaktion sehr unwahrscheinlich zu beobachten sein wird. Die jeweiligen *TDI* und *TDTS* Zustände der Reaktionen sowie die dazugehörigen *ES*- und  $\text{relTOF}$ -Werte für alle drei Komplexe sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

**Tabelle 4.5.** Ergebnisse der kinetischen Analyse des Reaktionssystems  $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{Olefin}$  mit den drei unterschiedlichen Komplexen  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$ ,  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$  und  $\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  unter Verwendung des *ESM*. *relTOF*-Werte wurden mit einer vereinfachten Version des AUTOF Programms<sup>[151]</sup> bei 25°C berechnet und normiert auf den Wert der Ameisensäureesterbildung mit Komplex  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$ . (*TDI*: turnover frequency determining intermediate; *TDTS*: turnover frequency determining transition state; *ES*: energetic span; *relTOF*: relative turnover frequency).

	$\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$				$\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$				$\text{N}_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$			
	<i>TDI</i>	<i>TDTS</i>	<i>ES</i> / kcal mol <sup>-1</sup>	<i>relTOF</i> / h <sup>-1</sup>	<i>TDI</i>	<i>TDTS</i>	<i>ES</i> / kcal mol <sup>-1</sup>	<i>relTOF</i> / h <sup>-1</sup>	<i>TDI</i>	<i>TDTS</i>	<i>ES</i> / kcal mol <sup>-1</sup>	<i>relTOF</i> / h <sup>-1</sup>
Hydrocarboxylierung	<b>17</b>	<b>TS<sub>2-3</sub></b>	38.5	$4 \times 10^{29}$	<b>37</b>	<b>TS<sub>2-3</sub></b>	57.7	$3 \times 10^{15}$	<b>3</b>	<b>TS<sub>5-1</sub></b>	37.6	$2 \times 10^{30}$
$\text{CO}_2$ -Hydrierung	<b>17</b>	<b>TS<sub>13-28</sub></b>	34.9	$2 \times 10^{32}$	<b>37</b>	<b>TS<sub>13-34</sub></b>	61.5	$6 \times 10^{12}$	<b>12</b>	<b>TS<sub>11-12</sub></b>	22.0	$5 \times 10^{41}$
Olefinhydrierung	<b>17</b>	<b>TS<sub>14-15</sub></b>	24.1	$1 \times 10^{40}$	<b>1</b>	<b>TS<sub>16-15</sub></b>	24.5	$8 \times 10^{39}$	<b>3</b>	<b>TS<sub>14-15</sub></b>	44.0	$4 \times 10^{25}$
Olefindimerisierung	<b>17</b>	<b>TS<sub>17-18</sub></b>	59.7	$1 \times 10^{14}$	<b>1</b>	<b>TS<sub>17-18</sub></b>	33.2	$3 \times 10^{33}$	<b>3</b>	<b>TS<sub>17-18</sub></b>	60.9	$2 \times 10^{13}$
Ameisensäureesterbildung	<b>17</b>	<b>TS<sub>29-30</sub></b>	59.1	$3 \times 10^{14}$	<b>37</b>	<b>TS<sub>29-30</sub></b>	78.9	1	<b>3</b>	<b>TS<sub>39-40</sub></b>	61.7	$4 \times 10^{12}$
Propionsäureesterbildung	<b>17</b>	<b>TS<sub>31-32</sub></b>	44.6	$1 \times 10^{25}$	<b>37</b>	<b>TS<sub>31-32</sub></b>	64.8	$2 \times 10^{10}$	<b>3</b>	<b>TS<sub>41-42</sub></b>	52.3	$3 \times 10^{19}$

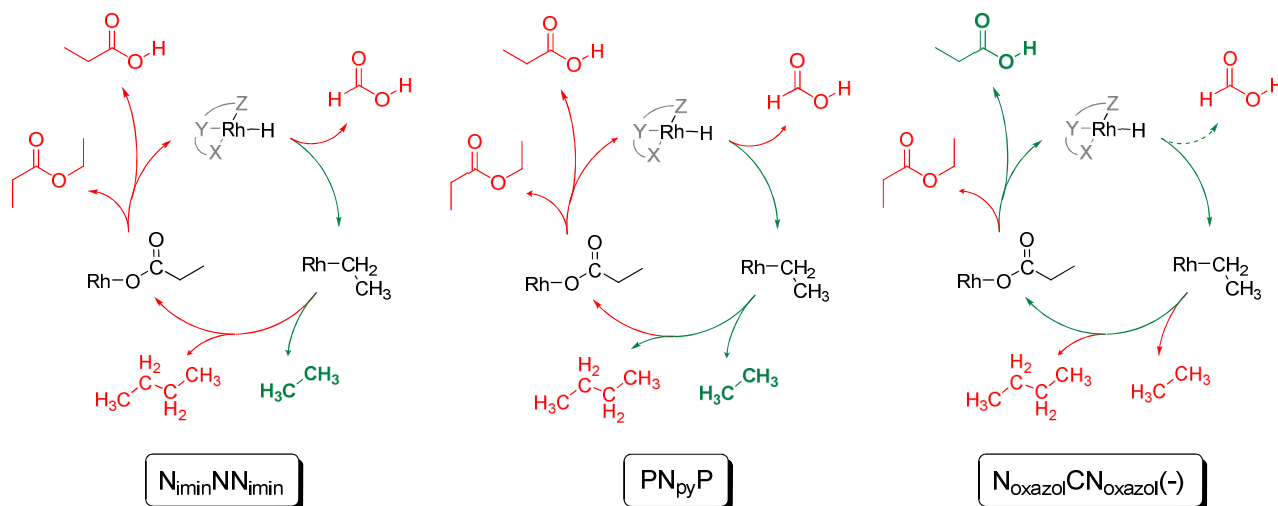
Die Analyse der DFT Daten zeigt, dass die Hydrierung des Olefins die bevorzugt katalysierte Reaktion von Komplex  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$  ist. Für alle Teilreaktionen stellt das Ethen-Ethyladdukt  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}\text{-17}$  den Zustand mit der niedrigsten Energie dar ( $-20.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  relativ zu  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}\text{-4}$ ) und repräsentiert somit auch den *TDI* für alle Teilreaktionen. Dieser Komplex ist Teil des Dimerisierungsteilzyklus; für alle anderen Reaktionszyklen dient **17** als energetisch tiefliegender *resting state*. Der *TDTS* variiert für jede Teilreaktion. Im Hydrocarboxylierungszyklus ist mit  $+18.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  die  $\text{CO}_2$ -Insertion  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}\text{-TS}_{2-3}$  *TOF* bestimmend, im Fall der  $\text{CO}_2$ -Hydrierung jedoch ein Übergangszustand der Hydrogenolysesequenz  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}\text{-TS}_{28-30}$  mit nur  $+14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . In dem Olefinhydrierungsteilzyklus stellt der Übergangszustand zur  $\sigma$ -Bindungsmetathese den *TDTS* dar mit nur  $+3.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Gleichzeitig ist dies auch der am tiefsten liegende *TDTS* im gesamten Reaktionsnetzwerk von  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$ . Aus diesem Grund wird die Olefinhydrierung die bevorzugt katalysierte Reaktion von Komplex  $\text{N}_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$  sein. Die Olefindimerisierung und die Ameisensäureesterbildung kann man hingegen nur sehr unwahrscheinlich beobachten, da beide sehr hohe *ES* von über  $+59 \text{ kcal mol}^{-1}$  aufweisen.

Im Fall von  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$  ist ebenfalls die Hydrierung von Ethen die bevorzugt ablaufende Reaktion im System. Der *ES* der Olefinhydrierung ist dabei mit  $+24.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  dem der Olefinhydrierung von

$N_{\text{imin}}NN_{\text{imin}}$  (+24.1 kcal mol<sup>-1</sup>) sehr ähnlich. Dadurch fallen auch die *relTOF*-Werte für beide Komplexe vergleichbar aus. Die Hydrocarboxylierung ist im Reaktionsnetzwerk von  $PN_{\text{py}}P$  hingegen gegenüber der Olefinhydrierung deutlich benachteiligt. Sowohl die Hydrocarboxylierung als auch die CO<sub>2</sub>-Hydrierung besitzen *ES*-Werte von über +57 kcal mol<sup>-1</sup>, was sie unter Realbedingungen kinetisch unerreichbar werden lässt. Die Olefindimerisierung weist einen *ES* auf, der nur 9 kcal mol<sup>-1</sup> über dem Wert der Olefinhydrierung liegt, doch selbst dieser Unterschied führt zu einer Differenz auf Ebene der *TOF*-Werte von etwa sechs Größenordnungen, da der *ES*-Wert exponentiell in die Berechnung von  $TOF_{\text{calc}}$  eingeht. Die Olefinhydrierung ist daher die einzige Reaktion, die im System von  $PN_{\text{py}}P$  zu beobachten sein wird.

Das interessanteste Ergebnis der vorliegenden Analyse ist jedoch, dass die Hydrocarboxylierung zu den bevorzugten Reaktionen des anionischen Komplexes  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  zählt. Hier stellt der Carboxylatkomplex  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ -3 das *TDI* dar, das ein Intermediat des Hydrocarboxylierungs-teilzyklus bildet und als *resting state* für die anderen Reaktionen fungiert. Die entscheidende Verzweigung im Netzwerk des  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  ist die Insertion in die Rh-H-Bindung des Hydridkomplexes 4. Hier besteht eine Konkurrenz zwischen der Insertion von CO<sub>2</sub> und Ethen. Die Etheninsertion stellt dabei den *TDTS* der Hydrocarboxylierung dar. Da dieser Teilschritt ganz am Anfang des Zyklus steht, läuft die darauffolgende Carboxylatbildung und hydrogenolytische Abspaltung einfach ab, sobald der Ethylkomplex  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ -1 erst gebildet wurde. Sowohl die Olefinhydrierung als auch die -dimerisierung sowie die Esterbildungsreaktionen zeigen mit 44.0, 60.9, 61.7 bzw. 52.3 kcal mol<sup>-1</sup> deutlich höhere *ES*-Werte, was darauf zurückzuführen ist, dass die entsprechenden *TDTS* dieser Reaktionen später im Gesamtzyklus auftreten und eine höhere Energie aufweisen als der *TDTS* der Hydrocarboxylierung. Nur die CO<sub>2</sub>-Hydrierung weist einen kleineren *ES* auf als die Hydrocarboxylierung. Mit nur +22.0 kcal mol<sup>-1</sup> ist sie somit gegenüber der Hydrocarboxylierung kinetisch begünstigt. Das kommt daher, dass hier ein noch tieferliegender *TDTS* auftritt. Findet nämlich anstelle der zuvor beschriebenen Etheninsertion eine CO<sub>2</sub>-Insertion in die Rh-H-Bindung statt, so läuft dies über den Übergangszustand  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ -TS<sub>11-12</sub>, der mit nur +2.6 kcal mol<sup>-1</sup> um etwa -6 kcal mol<sup>-1</sup> unter dem *TDTS* der Hydrocarboxylierung liegt. Da jedoch die CO<sub>2</sub>-Hydrierung thermodynamisch verboten ist solange keine Base zugesetzt wird (vgl. Kap. 4.2.1), sollte diese Teilreaktion eigentlich unter den Reaktionsbedingungen nicht stattfinden. Aus diesem Grund sollte der Formiatkomplex  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$ -12 nur ein *resting state* des Netzwerkes darstellen und die Hydrocarboxylierung als bevorzugte Reaktion von  $N_{\text{oxazol}}CN_{\text{oxazol}}(-)$  ablaufen.

Die zuvor erläuterten Ergebnisse der kinetischen Analyse sind grafisch in Schema 4.16 zusammengefasst. Die Farbe zeigt dabei an, ob ein Reaktionsweg für den entsprechenden Komplex bevorzugt ist oder nicht. Grün wurde für begünstigte Routen und die entsprechenden Produkte verwendet, rot für Reaktionspfade, die voraussichtlich nicht auftreten, da für diese Reaktionen zu hohe *ES*-Werte bestimmt wurden.



**Schema 4.16.** Graphische Darstellung der Ergebnisse aus Tabelle 4.5.

Anhand von Schema 4.16 wird abermals deutlich, dass der Komplex  $N_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  eine Sonderstellung unter den drei untersuchten Komplexen einnimmt. Die Analyse von  $N_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  hat gezeigt, dass es grundsätzlich möglich ist, die  $\text{CO}_2$ -Insertion am Ethylkomplex gegenüber der Hydrogenolyse zu bevorzugen und somit den Reaktionspfad für die Hydrocarboxylierung gegenüber der Olefinhydrierung zu begünstigen. Dieses Ergebnis ist ein wichtiger Hinweis für die rationale Entwicklung eines Katalysators der direkten Hydrocarboxylierung und lässt experimentelle Studien zu diesem Thema lohnenswert erscheinen.

Die Reaktivitätsunterschiede zwischen  $N_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$ ,  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$  und  $N_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  können mit Bezug auf die jeweilige Elektronendichteverteilung in den drei Komplexen interpretiert werden. Ist das Zentralmetall im Komplex verhältnismäßig elektronenarm wie im Fall von  $N_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$  und  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$ , die über starke  $\pi$ -Akzeptoranteile im Liganden verfügen, so wird das Ethylintermediat **1** stabilisiert. Dadurch wird die Reaktion mit dem elektronenarmen  $\text{H}_2$  über  $\sigma$ -Bindungsmetathesen begünstigt, wodurch eine erhöhte Aktivität in der Olefinhydrierung für diese beiden Komplexe resultiert. Ist im Gegensatz dazu die Elektronendichte am  $\text{Rh}^{\text{I}}$  sehr hoch wie im Fall von  $N_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  führt dies zu einem aktivierten, sehr nukleophilen Ethylliganden, der energetisch tief liegendes  $\text{CO}_2$  gut angreifen kann. Durch diese aktivierte Alkylspezies ist der *ES* für die Hydrocarboxylierung geringer als im Fall von  $N_{\text{imin}}\text{NN}_{\text{imin}}$  oder  $\text{PN}_{\text{py}}\text{P}$ . In anderen Worten ermöglicht die  $\text{CO}_2$ -Insertion für  $N_{\text{oxazol}}\text{CN}_{\text{oxazol}}(-)$  eine bessere Verteilung der hohen Elektronendichte am Rhodium, was als Triebkraft in Richtung der Carboxylierungszyklen wirkt.

## 5 Zusammenfassung

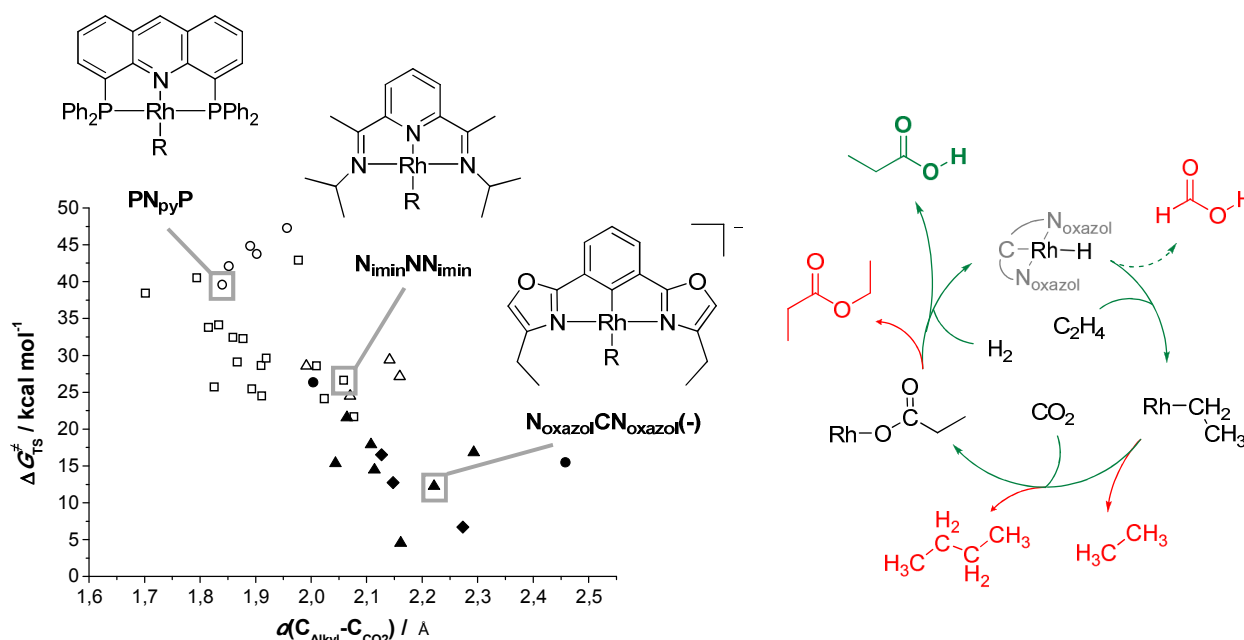
Zur rationalen Entwicklung eines Katalysators, der es ermöglicht CO<sub>2</sub> als Rohstoff zu nutzen, ist es unerlässlich Elementarschritte der Reaktion zu verstehen, Einflussfaktoren zu identifizieren und Reaktivitäten von Leitstrukturen abschätzen zu können. In diesem Rahmen wurde eine computerchemische Studie durchgeführt, die darauf abzielte die experimentell noch nicht realisierte, atomökonomische Hydrocarboxylierung von Olefinen mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu analysieren.

Im ersten Teil der Studie wurden dabei Parameter bestimmt, die die CO<sub>2</sub>-Insertion in Rh-C-Bindungen beeinflussen. Als Beispielsystem wurden dazu für 38 verschiedene Rhodium-*pincer*-Komplexe die Sequenz aus CO<sub>2</sub>-Assoziation und -Insertion mit *state-of-the-art*-DFT Methoden berechnet (Kap. 4.1.1). Dabei wurde die Struktur der entsprechenden *pincer*-Liganden systematisch variiert, um die sterische und elektronische Umgebung des Zentralmetalls in möglichst großem Umfang abzudecken. 15 der untersuchten Komplexe zeigten Insertionsbarrieren zwischen +5 und +25 kcal mol<sup>-1</sup> und befinden sich somit in einem Bereich, der für katalytische Anwendungen potenziell interessant ist (Kap. 4.1.3). Die in dieser Studie bestimmten Haupteinflussfaktoren auf die CO<sub>2</sub>-Insertion in Rh-C-Bindungen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Anionische Komplexe sind reaktiver als neutrale.
- Das zentrale Donoratom des *pincer*-Liganden in *trans*-Position zum Alkylrest zeigt einen hohen Einfluss auf die Insertion, und zwar in der Reihenfolge abnehmender Reaktivität C(-) ≈ B(-) > Si(-) > N > C > O.
- Die Donoratome der *pincer*-Komplexseitenarme in *cis*-Position erlauben die Feinabstimmung, wobei eine höhere Basizität des Donors typischerweise mit einer höheren Insertionsaktivität korreliert ist.

Die detaillierte Analyse von Geometrieigenschaften der Komplexe sowie der Ladungsverteilung und beteiligter Molekülorbitale zeigte, dass die relative Höhe der Insertionsbarrieren hauptsächlich durch die Ladung des Kohlenstoffatoms beeinflusst wird, das vom Rhodium auf das CO<sub>2</sub> übertragen wird (Kap. 4.1.3 & 4.1.4). Während der Insertion greift der durch Koordination ans Rhodiumzentrum stabilisierte Alkylrest - vereinfacht dargestellt - das elektrophile Kohlenstoffatom des CO<sub>2</sub>-Moleküls als Nukleophil an. Durch die Liganden des Rhodiumzentrums kann die Nukleophilie dieses Alkylrestes stark variiert werden, so dass ihr Einfluss letztendlich darüber entscheidet, ob die CO<sub>2</sub>-Insertion in die Rh-C-Bindung eines Komplexes stattfindet oder nicht. Interessanterweise ist eine Präkoordination des CO<sub>2</sub> an das Metall keine Voraussetzung für niedrige Energiebarrieren. Generell unterstreicht dieses Ergebnis damit die Tatsache, dass ein Katalysator zur stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> nicht das CO<sub>2</sub>-Moleküle selbst aktivieren, sondern energetisch hochliegende Intermediate bereitstellen muss, die reaktiv genug sind, um das energetisch tiefliegende CO<sub>2</sub> angreifen können.

Im zweiten Teil der computerchemischen Studie zur Wechselwirkung von  $\text{CO}_2$  mit Rhodiumalkylkomplexen wurden die zuvor erhaltenen Ergebnisse dazu genutzt, die Hydrocarboxylierung von Olefinen zu untersuchen (Kap. 4.2). Das Dreikomponentensystem aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  und Olefin führt zu einem komplexen Netzwerk aus miteinander verstrickten Reaktionszyklen. Um dieses Problem computerchemisch anzugehen, wurden sowohl ein postulierter Reaktionsmechanismus der Hydrocarboxylierung (Kap. 4.2.2) als auch komplette Katalysezyklen der fünf wahrscheinlichsten Nebenreaktionen (Kap. 4.2.4) berechnet und die Ergebnisse mit Hilfe des *Energetic Span Models* ausgewertet (Kap. 4.2.8). Als Katalysatorspezies wurden drei Rhodium-*pincer*-Komplexe eingesetzt, die im ersten Teil der Studien möglichst divergentes Verhalten in der  $\text{CO}_2$ -Insertion aufgewiesen haben, um ein breites Spektrum an Reaktivitätsmustern abzudecken (Abbildung 5.1 links). Auf diese Weise war es möglich, strukturelle Parameter zu identifizieren, die die Hydrocarboxylierung gegenüber den möglichen Nebenreaktionen begünstigen.



**Abbildung 5.1.** Zusammenfassende Darstellung der computerchemischen Studie zur Hydrocarboxylierung: Statistische Auswertung der Insertionsstudie am Beispiel der Auftragung vom  $\text{C}_{\text{Alkyl}}-\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Abstand im Übergangszustand gegen die freie Aktivierungsenthalpie (links) und ein vereinfachtes Schema zur Reaktionsnetzwerkanalyse des Komplexes **N<sub>oxazol</sub>CN<sub>oxazol</sub>(-)** (rechts).

Als Ergebnis dieser Studie wurde herausgefunden, dass die Olefinhydrierung die favorisiert ablaufende Reaktion der neutralen Komplexe **N<sub>imin</sub>NN<sub>imin</sub>** und **PN<sub>py</sub>P** darstellt. Um die Hydrocarboxylierung vor der Olefinhydrierung zu begünstigen, muss die Elektronendichte am Metall deutlich erhöht werden. Nur der anionische Komplex **N<sub>oxazol</sub>CN<sub>oxazol</sub>(-)** zeigt demzufolge eine höhere Carboxylierungs- als Hydrieraktivität (Abbildung 5.1 rechts). Anhand dieses Beispiels konnte somit zum ersten Mal gezeigt werden, dass es generell möglich ist, einen Katalysator zu entwickeln, der die Hydrocarboxylierung über die Hydrierung favorisiert ablaufen lässt. Dies dient daher als wichtiger Hinweis auf dem Weg zu einer rational entwickelten Katalysatorstruktur für die Hydrocarboxylierung von Olefinen mit  $\text{CO}_2$ .

## 6 Ausblick

Für  $Rh^I$ -Komplexe kann die vorliegende Studie als weitgehend abgeschlossen betrachtet werden. Die Untersuchungen zur  $CO_2$ -Insertion in Rh-C-Bindungen wurden mit einer Vielzahl an Liganden durchgeführt und decken ein sehr breites Spektrum elektronischer und sterischer Variabilität ab. Die Berechnung der Assoziations- und Insertionssequenz für weitere, einzelne Liganden würde daher nur bedingt neue Erkenntnisse liefern. Ähnliches gilt für den zweiten Teil der Studie. Anhand der drei untersuchten, elektronisch sehr unterschiedlichen Komplexe konnten generelle Reaktivitätsunterschiede festgestellt werden. Die Identifizierung von  $N_{oxazol}CN_{oxazol(-)}$  als einzigen Kandidat, der die Hydrocarboxylierung über die Olefinhydrierung begünstigt ablaufen lässt, gibt zudem wertvolle Hinweise für Leitstrukturen, die für experimentelle Folgestudien relevant sein können.

Es wäre jedoch sinnvoll, die Untersuchung auf andere Metalle auszuweiten. Wie zuvor beschrieben ist auch für Ru-, Ir-, Pt-, Pd- und Ni-Komplexe sowohl die Reaktivität gegenüber  $CO_2$  als auch  $H_2$  literaturbekannt. Eine Analyse entsprechender Komplexe und der Vergleich mit den hier vorgelegten Daten zu Rhodiumverbindungen werden sicherlich weitreichende Beiträge zum Verständnis der katalytischen  $CO_2$ -Nutzung leisten.

Für die Weiterentwicklung der Methodik, neuartige katalytische Reaktionen mit computerchemischen Methoden zu untersuchen, ist das *Energetic Span Model* sicherlich ein Schlüsselutensil. Hinsichtlich aussagekräftiger Voraussagen von Katalysatorleitstrukturen ist es jedoch unerlässlich dieses Werkzeug auf Basis vergleichender Daten von Theorie und Experiment zu eichen. Entsprechende Studien würden wertvolle Beiträge für die gesamte homogene Katalyse darstellen.

Ein Parameter der in DFT-Studien generell nicht vernachlässigt werden darf, ist die Wahl der verwendeten Funktionale und Basissätze. Diese haben teils drastische Einflüsse auf die berechneten Energiewerte der entsprechenden Verbindungen. In der vorliegenden Arbeit wurden Funktional und Basissatz als Kompromiss zwischen benötigten Rechenaufwand und hinreichender Genauigkeit gewählt, doch kann die Entwicklung von leistungsfähigeren Prozessoren zukünftig bessere Kompromisse zulassen. Aufgrund des exponentiellen Einflusses des *Energetic Spans* auf die Berechnung von *TOF*-Werten mit Hilfe des *ESM*, können auch kleine Energieunterschiede schon maßgeblichen Einfluss haben. Die Wahl immer besser parametrisierter Funktionale und gut abgestimmter Basissätze kann somit zukünftig die Aussagekraft vergleichbarer Studien noch weiter erhöhen.

## 7 Computerchemische Methoden

Alle DFT-Rechnungen dieser Arbeit wurden mit dem Programmpaket *Gaussian 09* durchgeführt.<sup>[152]</sup> Alle Energiewerte und Geometrien wurden dabei mit dem dispersionskorrigiertem Funktional B97-D<sup>[111]</sup> und dem *triple- $\zeta$* -Basissatz def2-TZVP<sup>[112]</sup> mit entsprechendem effektiven Kernpotenzial (ECP) für Rhodium berechnet, wobei die *automatic density-fitting approximation* (*auto*-Einstellung) des *Gaussian* Programms verwendet wurde. Frequenzrechnungen auf demselben Niveau wurden durchgeführt, um die stationären Punkte zu charakterisieren und Nullpunktsenergien zu berechnen. Die Verbindung zwischen den Übergangszuständen und den entsprechenden Minima erfolgte durch Geometrieoptimierung von minimal veränderten Übergangszustandsstrukturen unter Verwendung der *manual displacement* Funktion des *Gaussview* Programms. Alle Werte der freien Enthalpie  $\Delta G$  (korrigiert über Nullpunktsenergien, berechnet für  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ) sind in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben und stets auf die Ethylspezies **1** (im ersten Teil der Studie, Kap. 4.1) bzw. die Hydridspezies **4** (im zweiten Teil, Kap. 4.2) für die jeweiligen Komplexe normiert. Die *TOF*-Werte wurden mit Hilfe einer vereinfachten Version des AUTOOF-Programms<sup>[151]</sup> berechnet, die freundlicherweise von *A. Uhe* zur freien Verfügung bereitgestellt wurde. Die absoluten Energiewerte sowie die kartesischen Koordinaten für alle im vorliegenden Abschnitt berechneten Verbindungen sind in elektronischer Form auf einer CD dieser Arbeit beigelegt.



## Kapitel III:

# Synthese und Reaktivität Bifunktionaler Rutheniumhydridkomplexe mit Starken Lewis-Säuren im Liganden

Teile dieses Kapitels wurden bereits vorab in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht:

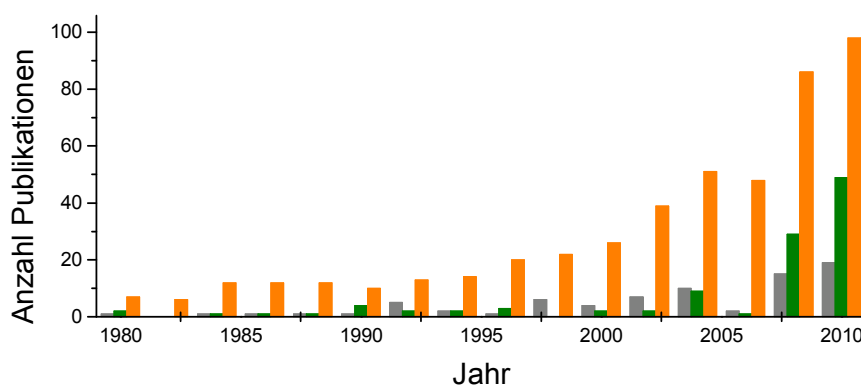
*Bifunctional Ruthenium(II) Hydride Complexes with Pendant Strong Lewis Acid Moieties: Structure, Dynamics, and Cooperativity*

T. G. Ostapowicz, C. Merckens, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2104-2107.



# 1 Einleitung

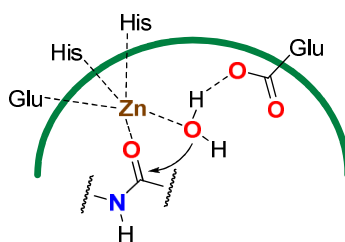
Katalysatoren arbeiten im Allgemeinen nach einem von zwei möglichen Wegen: Entweder koordiniert der Katalysator ein Substrat, wodurch dieses aktiviert wird, so dass ein zweites Substrat es selektiv angreifen kann oder der Katalysator bindet simultan beide Substrate, *intramolekularisiert* die Reaktion gewissermaßen, so dass schnell und selektiv ein Produkt gebildet wird. Dieses Prinzip stößt an seine Grenzen sobald für eine chemische Transformation beide Substrate *aktiviert* werden müssen. Dies führte zur Entwicklung von bi- bzw. multifunktionelle Katalysatoren und kooperativer Katalyse, die als rasch wachsende Teilgebiete seit Beginn dieses Jahrtausends in zahlreichen Veröffentlichungen behandelt werden (Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1.** Auftragung einer *SciFinder* Suchanfrage (Juli 2012) über die Begriffe: ■: *bifunctional catalyst*; ■: *multifunctional catalyst*; ■: *cooperative catalysis*.

Gemäß IUPAC ist der Begriff “*bifunctional catalysis*” definiert als „*catalysis by a bifunctional chemical species involving a mechanism in which both functional groups are implicated in the rate-controlling step, so that the corresponding catalytic coefficient is larger than that expected for catalysis by chemical species containing only one of these functional groups. The term should not be used to describe the concerted action of two different catalysts*”.<sup>[153]</sup> Bifunktionelle Katalyse erfordert somit ein synergetisches Zusammenwirken von zwei unterschiedlichen Katalysatorspezies für eine Art von Reaktion und ist klar zu differenzieren von *tandem-* oder *one pot* Strategien, bei denen mehrere Katalysatoren in einer Reaktionsmischung verschiedene Reaktionen sequenziell katalysieren.<sup>[154]</sup> Die Tandemsequenz, die in Kapitel I dieser Arbeit beschrieben wurde, fällt somit nicht unter den Begriff der bifunktionellen Katalyse.

Kooperative Katalyse wird in der Literatur häufig synonym verwendet zu bi- oder multifunktionaler Katalyse, ist jedoch bislang kein allgemeiner Terminus der IUPAC. Diese definiert Kooperativität nur in Rahmen der Biokatalyse für allosterische Enzyme.<sup>[153]</sup>



**Abbildung 1.2.** Schematische Darstellung des Hydrolysemechanismus von Carboxypeptidasen nach LIPSCOMB.<sup>[155]</sup>

Als ubiquitäres Prinzip der Biokatalyse spielt Bifunktionalität eine entscheidende Rolle bei der Aktivierung von Substraten in den aktiven Zentren von Enzymen. Zum Beispiel enthalten die hydrolytisch aktiven Enzyme Carboxypeptidasen ein Zinkkation in direkter Nachbarschaft zu einer deprotonierten Carboxygruppe (Abbildung 1.2). Zink wirkt in diesen Enzymen als Lewis-Säure, die das zu spaltende Peptid über das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe koordiniert. Gleichzeitig findet eine Wechselwirkung des Carboxylatrestes mit einem Wassermolekül statt, das dadurch aktiviert und zu einem nukleophilen Angriff auf die Amidgruppe befähigt wird.<sup>[155]</sup> Dieses fein abgestimmte bifunktionelle Zusammenspiel aus Aktivierung der zwei Substrate, Peptid und Wasser, sowie die gezielte Präorganisation der Reaktionsteilnehmer ermöglichen es Enzymen stabile Amidbindungen unter sehr milden Bedingungen katalytisch zu spalten. Dies ist nur ein Beispiel unter vielen, bei denen kooperative Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Enzymkomponenten zur hohen Aktivität und Selektivität von Biokatalysatoren beitragen.

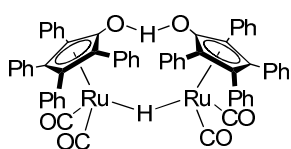
Seit jeher ist das Konzept der Bifunktionalität auch in der heterogenen Katalyse verankert. Neben sog. Vollkatalysatoren bestehen Trägerkatalysatoren in der heterogenen Katalyse aus einem porösen Trägermaterial, auf dem die katalytisch aktive Komponente - zum Beispiel ein redoxaktives Edelmetall - fein verteilt vorliegt, damit möglichst alle Atome der aktiven Komponente für ein entsprechendes Substrat zugänglich sind. Als Trägermaterial werden zumeist Aluminiumoxide, Siliziumoxide oder Zeolithe verwendet, die selbst als Säuren oder Basen fungieren können. Insofern findet man kooperatives Verhalten zwischen *support* und aktiver Komponente oder unterschiedlichen aktiven Komponenten auf dem gleichen Träger in diversen heterogen katalysierten Prozessen wie zum Beispiel beim schon lange bekannten Naphthareforming<sup>[156]</sup> oder dem Hydrocracken von Schwerbenzin<sup>[157]</sup>, aber auch in modernen Verfahren wie der Ethendimerisierung<sup>[158]</sup> oder der CO<sub>2</sub>-Nutzung<sup>[159]</sup>. Auch das Immobilisieren von homogenen Katalysatoren ist ein aktives Forschungsgebiet, bei dem kooperatives Verhalten beobachtet wird.<sup>[160]</sup>

## 2 Stand der Forschung

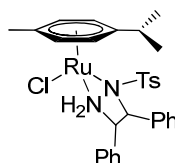
Im Gegensatz zur heterogenen Katalyse und zur Biokatalyse ist Bifunktionalität und kooperatives Verhalten in der homogenen Katalyse ein recht junges Konzept. Grundsätzlich unterscheidet man kooperative Katalysesysteme nach der Art der verschiedenen miteinander wechselwirkenden Funktionalitäten. In der homogenen Katalyse kann man weiterhin differenzieren zwischen intermolekularen Systemen, bei denen die funktionellen Gruppen durch verschiedene Moleküle repräsentiert werden und intramolekulare Systeme, in welchen mehrere funktionelle Gruppen in einem Molekül zusammenwirken, um kooperatives Verhalten zu erzeugen.<sup>[161]</sup> Dabei sind die intramolekularen Systeme vom Prinzip her näher mit den Vorbildern der Biokatalyse verwandt. So erlauben intermolekulare Systeme zwar die Aktivierung mehrerer Substrate, doch können nur intramolekulare multifunktionelle Katalysatoren auch für eine räumliche Präorganisation der Reaktanden sorgen, so dass die Diffusionswege verkürzt werden.

Für intermolekulare bifunktionelle Katalysatorsysteme wurden schon diverse Kombinationen von Funktionalitäten beschrieben, unter anderem Übergangsmetall/Übergangsmetall-<sup>[162]</sup>, Lewis-Säure/Lewis-Säure-<sup>[163]</sup>, Lewis-Säure/Brønsted-Säure<sup>[163]</sup>, Brønsted-Säure/Brønsted-Säure-<sup>[163]</sup>, N-heterozyklisches Carben (NHC)/Brønsted<sup>[164]</sup> oder Lewis-Säuren-Katalysen<sup>[165]</sup>. Die Kombinationen aus Anion/Kation<sup>[166]</sup>, Brønsted-Säure/Brønsted-Base<sup>[167]</sup> und Lewis-Säure/Lewis-Basen führen zu hocheffizienten Katalysatoren über gleichzeitige Aktivierung von Nukleophil und Elektrophil.<sup>[168]</sup> Besonders leistungsstark sind auch bifunktionelle intermolekulare Systeme, die aus Organo- und Übergangsmetallkatalyse resultieren, sog. MOCC-Systeme (für *metalorganic cooperative catalysis*).<sup>[169]</sup>

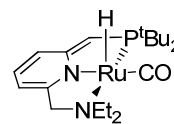
Auch unter den intramolekularen bifunktionellen Katalysatoren finden sich Beispiele für alle zuvor beschriebenen Kombinationen aus verschiedenen Funktionalitäten.<sup>[170]</sup> Der wohl prominenteste Vertreter unter den intramolekularen bifunktionellen Organokatalysatoren ist das von COREY *et al.* mitentwickelte Oxazaborolidin, das weithin auch als CBS-Katalysator bekannt ist.<sup>[171]</sup> Eine besondere Form von intramolekularem bifunktionellen Verhalten, bei dem typische Übergangsmetallreaktivität auftritt und das gleichzeitig ohne Entsprechung in intermolekularen Systemen bleibt, ist die als solche bezeichnete Metall-Ligand-Kooperation. Hier resultiert aus der Metall-Ligand-Wechselwirkung eine potenzierte Reaktivität, die weder Übergangsmetall noch Ligand alleine zeigen können. Erste funktionale Beispiele dieses Typs stammten von SHVO *et al.*<sup>[172]</sup> und NOYORI *et al.*<sup>[173]</sup>, deren Komplexe sowohl ein protisches Wasserstoffatom im Liganden als auch ein hydridischen Ligand am Ruthenium aufweisen, die beide konzertiert auf Ketone übertragen werden können und diese so zum Alkohol reduzieren (Schema 2.1).<sup>[174]</sup> Auch MILSTEIN *et al.*<sup>[175]</sup> nutzten das Prinzip der Metall-Ligand-Kooperation und baute es zu einer mächtigen und vielseitig anwendbaren Methode aus, so dass es heute Verwendung findet von der Ester-<sup>[175a]</sup> bis hin zur Amidsynthese<sup>[176]</sup>, von der photolytischen Wasserspaltung<sup>[177]</sup> bis zur CO<sub>2</sub>-Hydrierung zu Methanol<sup>[178]</sup> und vielem mehr.<sup>[179]</sup>



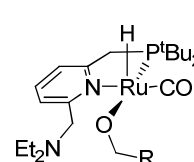
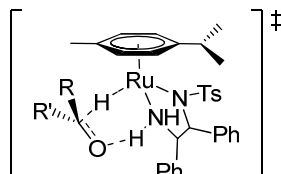
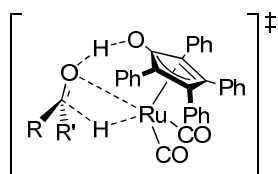
Shvo, 1986



Noyori, 1995



Milstein, 2005

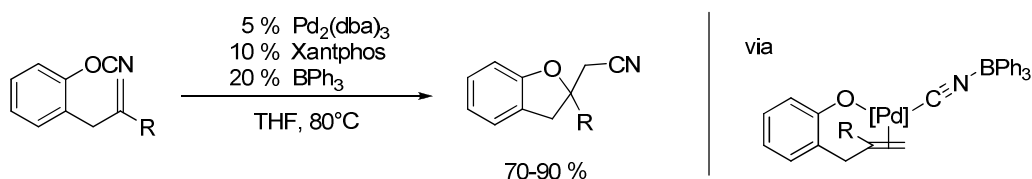


**Schema 2.1.** Typische Beispiele für Komplexe mit kooperativem Metall-Ligand-Verhalten.

In den nächsten beiden Kapiteln soll nun etwas detaillierter auf bifunktionelle Systeme eingegangen werden, die sich aus einer Kombination von Übergangsmetall und Lewis-Säure zusammensetzen, da diese von besonderer Relevanz für die vorliegende Arbeit sind. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Lewis-Säuren der 13. Gruppe. Zum Vergleich wird exemplarisch auch auf einige Übergangsmetall/Brønsted-Säure-Systeme hingewiesen.

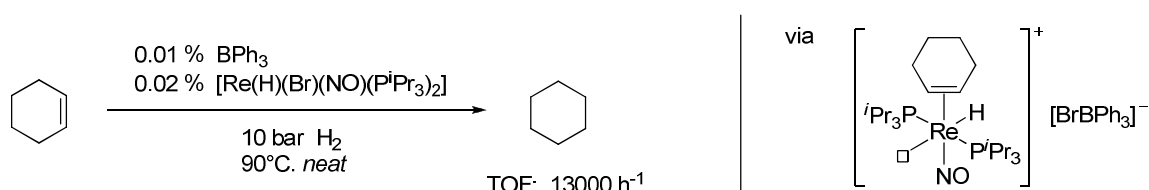
## 2.1 Intermolekulare Metall/Lewis-Säure-Systeme

Der bifunktionellen Katalyse von Übergangsmetall-/Lewis-Säure- und Übergangsmetall-/Brønsted-Säure-Paaren liegen ähnliche Mechanismen zugrunde.<sup>[169b]</sup> Die Wirkung von Brønsted-Säuren als Organokatalysatoren besteht vornehmlich in der Protonierung von Substraten mit C=X Bindung (X = O, NR, CR<sub>2</sub>) und der damit verbundenen Bildung von (chiralen) Ionenpaaren.<sup>[180]</sup> Durch die Protonierung werden die LUMOs der elektrophilen Substrate energetisch abgesenkt, wodurch nukleophile Angriffe begünstigt werden. In Kombination mit einem Übergangsmetallkatalysator, der intermediär eine hochreaktive nukleophile Spezies erzeugt, kommt es zu einer ähnlichen dualen Aktivierung von zwei Substraten wie sie zuvor für die Lewis-Säure/-Base-Katalyse erwähnt wurde.<sup>[181]</sup> Angewendet werden konnte dieses Konzept zum Beispiel von RUEPING *et al.* in der enantioselektiven Alkinylierung von  $\alpha$ -Iminoestern oder von BELLER *et al.* in der enantioselektiven Hydrierung von Iminen, mit einem Eisenkatalysator und einer chiralen Phosphorsäure als bifunktionellem Katalysatorsystem.<sup>[182]</sup>



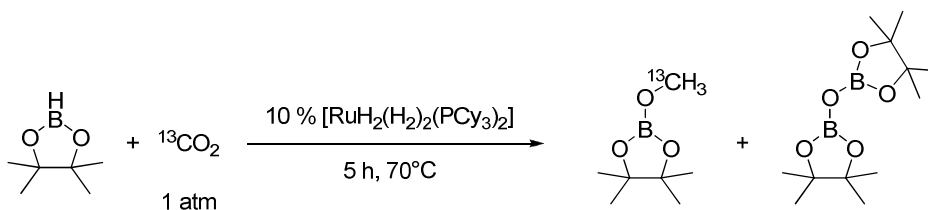
**Schema 2.2.** Intramolekulare Oxycyanierung von Alkenen mit bifunktionellem Pd/B-Katalysator nach NAKAO.<sup>[183]</sup>

Die Kombination Übergangsmetall-/Lewis-Säure kann auf die gleiche Weise wirken wie zuvor für Übergangsmetall-/Brønsted-Säure-Katalyse beschrieben. Dies konnte von HIYAMA *et al.* anhand der Alkylierung und Alkenylierung von Pyridonderivaten mittels Ni/AlMe<sub>3</sub> gezeigt werden und von NAKAO *et al.* für die intramolekulare Oxyanierung von Alkenen mittels Pd/BPh<sub>3</sub> (Schema 2.2).<sup>[183-184]</sup> Allerdings sind darüber hinaus noch weitere Reaktivitätsmuster gefunden worden. So berichten BERKE *et al.* von einem bifunktionellen Katalysatorsystem aus Trialkylboran und Rheniumhydrid, mit dem sie für die Hydrierung von unfunktionalisierten Alkenen teilweise höhere TOF-Werte erhalten als mit konventionellen Ir- und Rh-Hydrierkatalysatoren (Schema 2.3).<sup>[185]</sup> Die besondere Aktivität des Re/B-Systems führen die Autoren auf die Bildung einer hochreaktiven, fünffach koordinierten Re<sup>I</sup>-Hydridspezies zurück, die aus dem Rhenium-Präkatalysator über reversible Bromidabstraktion durch den Boran-Kokatalysator entsteht.



**Schema 2.3.** Hydrierung von Cyclohexen mit bifunktionellem Re/B-Katalysator nach BERKE.<sup>[185]</sup>

BERCAW *et al.* berichten von einer Trialkylboran-unterstützten Reduktion von CO<sub>2</sub> durch Nickel- und Rhodiumhydridkomplexe.<sup>[186]</sup> Kurze Zeit später beschrieben SABO-ETIENNE *et al.* die Boran-vermittelte CO<sub>2</sub> Reduktion mit Rutheniumhydridkomplexen (Schema 2.4).<sup>[187]</sup> Zwar wird bislang die Bor-Lewis-Säure jeweils noch stöchiometrisch eingesetzt, doch sind beides vielversprechende Ansätze zur stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> auf Basis bifunktioneller Systeme mit hohem Entwicklungspotenzial.



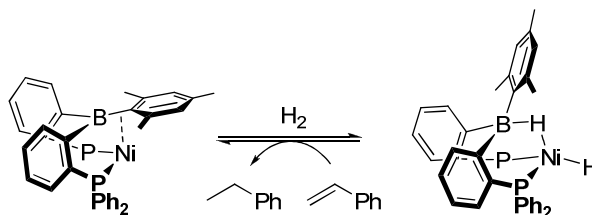
**Schema 2.4.** Katalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> unterstützt durch Pinakolboran nach SABO-ETIENNE.<sup>[187]</sup>

## 2.2 Intramolekulare Metall/Lewis-Säure-Systeme

In intramolekularen Systemen treten mitunter direkte Wechselwirkungen zwischen den Katalysatorbestandteilen auf, die für die intermolekularen Systeme nicht beobachtet werden können. Intramolekulare bifunktionelle Katalysatoren eignen sich demnach nicht nur für hochselektive Umsetzungen, sondern sind auch für mechanistische Studien im besonderen Maß geeignet.

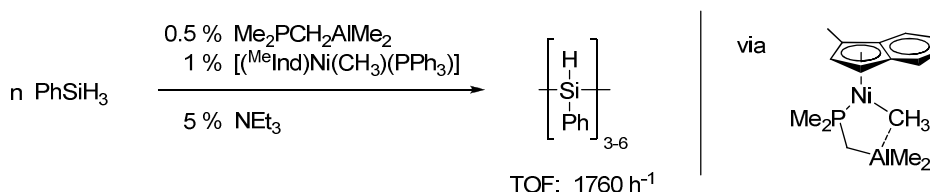
Gerade in den letzten 10 Jahren wurde intensiv an intramolekularen Übergangsmetall/Lewis-Säure-Systemen und direkter Übergangsmetall-/Lewis-Säure-Wechselwirkung geforscht.<sup>[188]</sup> In sog. Boratrankomplexen treten bindende Wechselwirkungen zwischen Bor-Lewis-Säuren im Ligandenrückgrat eines dreizähligen Phosphanliganden und elektronenreichen Edelmetallen auf.<sup>[189]</sup> Die Boraneinheit fungiert in diesen Komplexen demnach als ein Beispiel für reine  $\sigma$ -Akzeptorliganden. Dieses Prinzip konnte kürzlich auf Alan-<sup>[190]</sup>, Indium-<sup>[191]</sup> und Bismut-Lewis-Säurekomplexe<sup>[192]</sup> ausgeweitet werden. Die Dynamik derartiger Systeme ist allerdings aufgrund der fixierten Koordinationssphäre dieser amphiphilen Liganden relativ stark eingeschränkt.

Reduziert man die Anzahl der chelatisierenden Phosphanliganden in Boratrankomplexen von drei auf zwei, werden flexiblere Ligandensysteme erhalten. BRITOVSEK *et al.* entwickelten nach diesem Konzept basierend auf einem Liganden von BOURISSOU *et al.* einen Rhodium-Boratrankomplex als potenziellen bifunktionellen Katalysator für die Methylacetat-Carbonylierung.<sup>[193]</sup> PETERS *et al.* beschrieben einen strukturell sehr ähnlichen, bifunktionellen Hydrierkatalysator, der durch Metall-Boran-Kooperation Wasserstoff heterolytisch addieren und auf olefinische Substrate übertragen kann (Schema 2.5).<sup>[194]</sup> Kürzlich wurde eine analoge bifunktionelle H<sub>2</sub>-Aktivierung auch für Zirkoniumkomplexe beschrieben.<sup>[195]</sup>

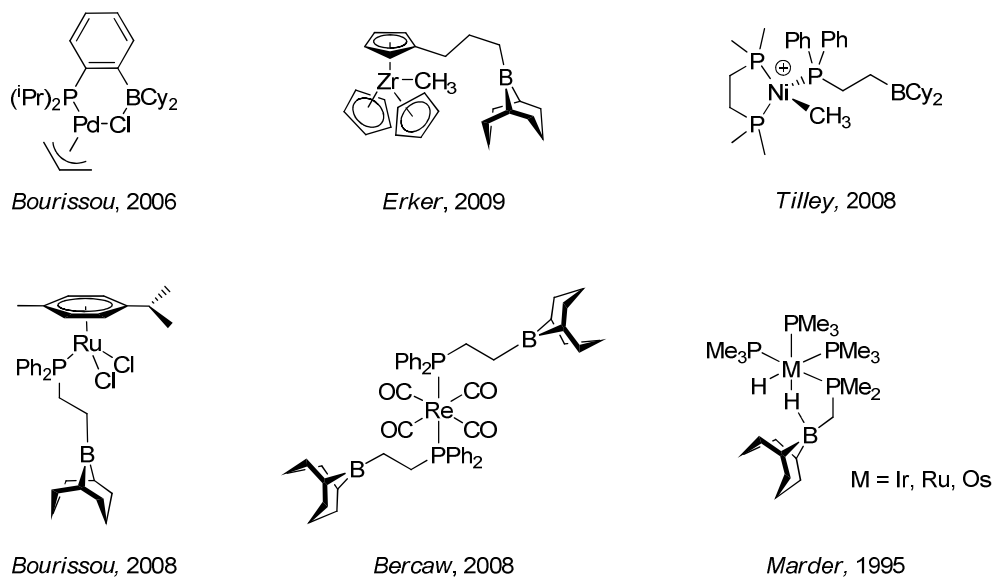


**Schema 2.5.** Nickelboratrankomplex als bifunktioneller Hydrierkatalysator nach PETERS.<sup>[194]</sup> Die Phenylsubstituenten am zweiten Phosphoratom wurden nicht dargestellt.

In einem komplementären Ansatz demonstrierten ZARGARIAN *et al.* eindrucksvoll, dass Phosphan-Alane effektive Kokatalysatoren für die nickelkatalysierte Oligomerisierung von Arylsilanen darstellen (Schema 2.6).<sup>[196]</sup> Von den Autoren wird angenommen, dass die Phosphan-Alane des Typs  $[\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{AlMe}_2]_2$  unter Katalysebedingungen als Liganden an das Nickelzentrum binden und über  $\text{Ni}\cdots\text{X}\cdots\text{Al}$ -Wechselwirkungen intermediär gebildete Nickelalkyl- und -silylspezies stabilisieren. Die postulierten bifunktionellen Nickel-Phosphan-Alan-Spezies konnten jedoch nicht isoliert und eingehend charakterisiert werden. Vergleichbare Zirkonium-<sup>[197]</sup> und Rhodiumkomplexe<sup>[198]</sup> konnten zwar isoliert und charakterisiert werden, zeigten jedoch keinerlei katalytische Aktivität.



**Schema 2.6** Katalytische dehydrierende Kupplung von Arylsilanen nach ZARGARIAN.<sup>[196]</sup>



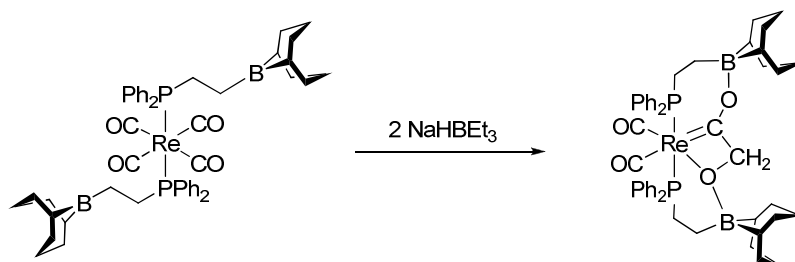
**Abbildung 2.1.** Ausgewählte Beispiele für Übergangsmetallkomplexe mit schwach Lewis-sauren Boranresten in der Ligandensphäre.

In Analogie zu Phosphan-Alanen wurden auch Phosphan-Borane als Liganden eingesetzt.<sup>[199]</sup> Eine Auswahl bifunktioneller Komplexe dieser Art ist in Abbildung 2.1 wiedergegeben. MARDER war 1990 einer der ersten, der die Reaktivität von Alkylboranen gegenüber Komplexen später Übergangsmetalle untersuchte.<sup>[200]</sup> Durch Hydroborierung von Metallalkylbindungen mit 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (H-9-BBN) unter gleichzeitiger Hydridumlagerung, gelang ihm schließlich die Synthese und kristallographische Charakterisierung von bifunktionellen Ir-<sup>[201]</sup>, Ru-<sup>[202]</sup> und Os-Hydridkomplexen<sup>[202]</sup> mit M···H···B-Wechselwirkung. KELLY *et al.* beschrieben kurze Zeit später ein Palladiumchloridkomplex mit 9BBN-Rest im Phosphanligandenrückgrat, der allerdings nur spektroskopisch zu fassen war.<sup>[203]</sup> JACOBSEN *et al.* stellten Rh-, Pt- und Pd-Komplexe vor, deren chiraler DIOP-Ligand mit einem Lewis-aziden Arylboronsäureester funktionalisiert war, mit der Intention  $\alpha$ -Amino- $\omega$ -alkene über die Aminfunktion am Bor zu koordinieren und dadurch höhere Selektivitäten in enantioselektiven Hydrierungen der Doppelbindung zu erreichen.<sup>[204]</sup> Tatsächlich konnte spektroskopisch auch eine Bor-Amin-Wechselwirkung festgestellt werden, Katalyseergebnisse mit diesen Komplexen sind jedoch nicht beschrieben worden. Versuche von FU *et al.* einen chiralen bifunktionellen Chrom/Borabenzol-Katalysator zu designen scheiterten an zu starken Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukten.<sup>[205]</sup>

BOURISSOU *et al.* charakterisierten eine ganze Reihe von Pd-<sup>[206]</sup>, Au-<sup>[206]</sup>, Ru-<sup>[207]</sup> und Cu-Komplexen<sup>[208]</sup> mit bifunktionellen Phosphan-Boran- oder Pyridin-Boran-Liganden<sup>[207b]</sup>, beschrieben jedoch kein außergewöhnliches kooperatives Verhalten. Ähnliches gilt auch für den kationischen Nickel-Phosphan-Boran-Komplex von TILLEY<sup>[209]</sup>, verschiedene Titan-<sup>[210]</sup>, Zirkonium-<sup>[210d, 211]</sup> und Hafnium-Cyclopentadienyl-Boran-Komplexe<sup>[211e]</sup> sowie einen Platinkomplex mit Bipyridyl-Boran-Liganden nach WANG<sup>[212]</sup>. Der Zirkonium-Cyclopentadienyl-Boran-Komplex von ERKER *et al.* (vgl. Abbildung 2.1) abstrahiert innerhalb von 7 Tagen bei 90°C die Zr-gebundene Methylgruppe, dabei zersetzt sich der

Komplex unter Bildung von Methyl-9-BBN und einer intramolekularen Zr-C-Bindung.<sup>[213]</sup> Die unabhängig voneinander von LANDIS<sup>[214]</sup>, ALDRIDGE<sup>[215]</sup> und BOURISSOU<sup>[216]</sup> beschriebenen mit Phosphan- und Boran-funktionalisierten Ferrocene müssen aufgrund ihrer chemischen Inertheit wohl eher als Liganden angesehen werden, anstatt als bifunktionelle Übergangsmetallkomplexe. Diese Ferrocenliganden wurden dementsprechend auch der Rh-katalysierten Hydrierung und Hydroformylierung eingesetzt.<sup>[215-216]</sup>

Eindeutige Belege für kooperatives Verhalten von bifunktionellen Übergangsmetall/Lewis-Säure-Komplexen liefern BERCAW *et al.* anhand von Rheniumcarbonylkomplexen (vgl. Abbildung 2.1). In Gegenwart starker Reduktionsmittel wie  $\text{NaHBEt}_3$  oder  $[\text{HPt}(\text{dmpe})_2][\text{PF}_6]$  kommt es in diesen Komplexen zur Lewis-Säure-unterstützten reduktiven Kupplung zweier CO-Moleküle unter Bildung einer neuen C-C-Bindung (Schema 2.7).<sup>[217]</sup> Die zwei Boranreste stabilisieren das dabei gebildete Produkt über B-O-Bindungen. In neusten Arbeiten gelang es BERCAW *et al.* ähnliche Transformationen mit Carbonylkomplexen zu realisieren, die mit Kronenethern funktionalisiert, Ca-, Sr- oder Zn-Ionen als Lewis-Säuren in direkter Nachbarschaft zum Rhenium enthielten.<sup>[218]</sup> Obwohl diese Reaktionen bislang nur stöchiometrisch möglich sind, stellen sie dennoch erfolgreiche Beispiele für intramolekulares kooperatives Verhalten zwischen Boran-Lewis-Säuren und Übergangsmetallen dar.



**Schema 2.7.** Reduktive CO-Kupplung an einem bifunktionellen Rheniumkomplex nach BERCAW.<sup>[217c]</sup>

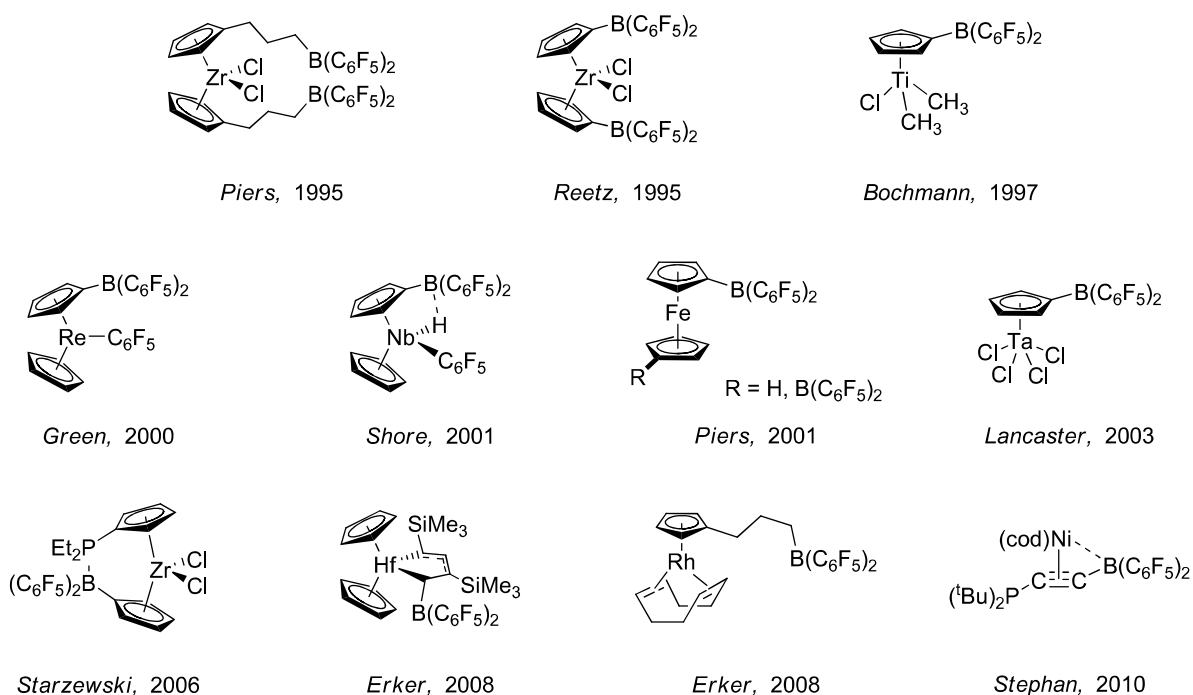
Lewis-Säuren in der Peripherie eines Metallzentrums können zwei unterschiedliche Funktionen erfüllen, um kooperatives Verhalten in der Katalyse zu erzeugen:

- 1) Durch **reversible Abstraktion** eines am Metall gebundenen Liganden kann die Lewis-Säure einen Komplex für die Katalyse aktivieren. Solange der Ligand an die Lewis-Säure bindet, besteht am Metall eine freie Koordinationsstelle, an der Substrate umgesetzt werden können; liegt kein Substrat zur Umsetzung vor, stabilisiert der zuvor abstrahierte Ligand das Metall wieder.
- 2) Als **Anker für Substrate** können Lewis-Säuren elektrophile Verbindungen wie Ketone, Imine oder Aldehyde koordinieren und gleichzeitig durch eine energetische Absenkung ihrer LUMOs für Umsetzung mit metallkoordinierten, nukleophilen Intermediaten aktivieren.

Die bisher vorgestellten Komplexe haben kein derartiges kooperatives Verhalten gezeigt. Ein Grund dafür könnte darin bestehen, dass die eingesetzten Trialkylborane zu schwach Lewis-sauer sind um effektiv Liganden vom Metall zu abstrahieren oder elektrophile Substrate zu binden. Die CHILDS-

Methode<sup>[219]</sup> zur Bestimmung von Lewis-Säurestärken gibt für  $\text{BPh}_3$  mit 0.06 nur einen sehr geringen Wert an.<sup>[220]</sup> Stärkere Lewis-Säuren geben höhere Werte auf der relativen Skala:  $\text{BCl}_3$  1.00 >  $\text{BF}_3$  0.77 >  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  0.72 >  $\text{PhB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  0.54.<sup>[221]</sup> Dieser Überlegung entsprechend zeigen Übergangsmetallkomplexe mit  $\text{L-B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  Fragmenten in der Ligandensphäre eine höhere Reaktivität, die zuletzt an einigen Beispielen vorgestellt werden soll.

Die erste Generation von bifunktionellen Übergangsmetall/Lewis-Säure Komplexen mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  Einheiten geht auf Versuche zur Entwicklung molekularer ZIEGLER-NATTA-Polymerisationskatalysatoren zurück, die nicht durch Methylaluminoxan (MAO) aktiviert werden müssen. Diese bifunktionellen Katalysatoren sollten also nach dem ersten zuvor beschriebenen Mechanismus wirken: der Aktivierung des Übergangsmetalls durch Ligandabstraktion. Für intermolekulare Systeme beschrieben MARKS *et al.* 1992, dass  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_3$  durch  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  für Polymerisationskatalysen aktiviert werden konnte.<sup>[222]</sup> Dies führte 1995 unabhängig voneinander zur Entwicklung von intramolekularen Varianten dieses bifunktionellen Systems durch PIERS<sup>[223]</sup> und REETZ<sup>[224]</sup> (Abbildung 2.2). Die katalytische Aktivität dieser Komplexe war jedoch begrenzt. Ein typischer Reaktionspfad, der zur Desaktivierung dieser Verbindungen führt, ist die Boranabspaltung mit intramolekularer Zyklisierung (Schema 2.8). In Folge dieser ersten Ergebnisse wurden bis dato etwa 30 verschiedene Zirkoniummetallocene<sup>[225]</sup> mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppen im Liganden synthetisiert, ca. 15 entsprechende Titan<sup>[225c, 225j, 226]</sup>, vier Niob<sup>[225g, 227]</sup>, drei Hafnium<sup>[225a, 228]</sup> und zwei Tantalderivate<sup>[225g]</sup> (Abbildung 2.2). Viele davon stellen aktive Olefinpolymerisationskatalysatoren dar, wenn auch bei den meisten noch geringe Mengen an MAO oder  $\text{AlR}_3$  als zusätzliche Aktivatoren benötigt werden.

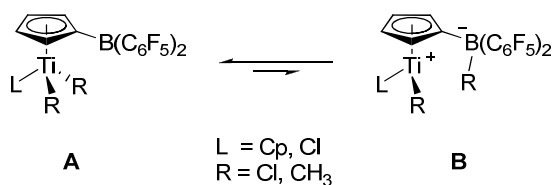


**Abbildung 2.2.** Ausgewählte Beispiele für Übergangsmetallkomplexe mit stark Lewis-sauren Borresten in der Ligandensphäre.



**Schema 2.8.** Desaktivierung von Zirkoniumborankomplexen durch internen Ringschluss nach PIERS.<sup>[223]</sup>

In verschiedenen Studien wurde die intramolekulare reversible Ligandabstraktion durch Lewis-Säurefunktionen zur Aktivierung des Übergangsmetalls untersucht. So zum Beispiel durch BOCHMANN *et al.*, die an bifunktionellen Titankomplexen spektroskopisch dynamisches Verhalten nachweisen konnten (Schema 2.9). Das Gleichgewicht der Ligandabstraktion liegt zwar deutlich auf der Seite der metallkoordinierten Spezies **A**, doch reicht der Anteil an Spezies **B** aus, um katalytische Aktivität zu initiieren. Das System aus  $[\text{Cp}^{(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2)\text{TiCl}_3]/\text{AlEt}_3$  polymerisiert effizient Ethen, wohingegen das boranfreie Pendant  $\text{CpTiCl}_3/\text{AlEt}_3$  keinerlei Aktivität aufweist.<sup>[225c]</sup>



**Schema 2.9.** Reversible Ligandabstraktion an bifunktionellen Ti-Komplexen nach BOCHMANN.<sup>[225c, 226a]</sup>

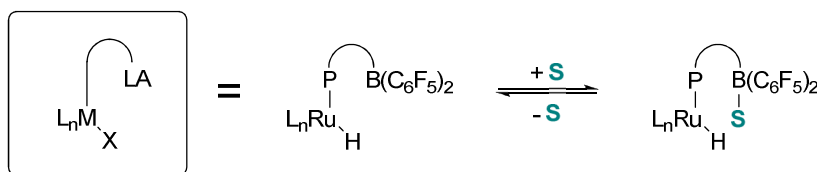
Neben den bisher beschriebenen Übergangsmetall/L-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Komplexen der frühen Übergangsmetalle gibt es in der Literatur nur wenige Beispiele für solche Verbindungen. PIERS<sup>[229]</sup> und JÄKLE<sup>[230]</sup> beschrieben drei Lewis-Säure-funktionalisierte Ferrocenderivate, von denen zwei eine unerwartete direkte B-Fe-Wechselwirkung zeigten, woraus eine verminderte Lewis-Azidität des Bors resultierte (Abbildung 2.2). STEPHAN *et al.* berichteten von einem strukturell außergewöhnlichen Nickelborankomplex, in dem das Boran als  $\sigma$ -Akzeptorligand bindet (Abbildung 2.2).<sup>[231]</sup> GREEN *et al.* studierten das Verhalten von Molybdän-, Rhenium- und Wolframhydridkomplexen gegenüber verschiedenen Lewis-Säuren des Typs R-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, wobei sie einen neuen B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierten Rheniumkomplex isolieren konnten (Abbildung 2.2).<sup>[232]</sup> Kooperatives Reaktivitätsverhalten der bifunktionellen Komplexe wurden jedoch weder bei STEPHAN noch bei GREEN beschrieben.

Die einzigen Beispiele für Übergangsmetall/L-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> Kombinationen mit typischen Katalysatoredelmetallen stammen von ERKER *et al.*, die einen Rhodium- und einen Iridium-Cp-Komplex beschreiben (Abbildung 2.2).<sup>[233]</sup> Beide zeigen, wie auch schon ein von ihnen zuvor entwickelter Zirkoniumkomplex<sup>[225i]</sup>, intramolekulare, elektrophile aromatische Substitutionen, die aus dem Angriff des Lewis-aziden Boratoms am Cp-Ring folgen.

### 3 Zielsetzung

Kooperativität stellt ein modernes und vielversprechendes Teilgebiet der homogenen Übergangsmetallkatalyse dar, das gerade für die Aktivierung kleiner Moleküle zukünftig von hohem Wert sein wird. Über das Zusammenwirken von katalytisch aktiven, späten Übergangsmetallen und Lewis-Säure-funktionalisierten Liganden ist jedoch bisher kaum etwas bekannt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher Syntheserouten und Reaktivität von bifunktionellen späten Übergangsmetall/Lewis-Säure-Komplexen untersucht werden. Im Fokus stehen dabei Rutheniumkomplexe mit stark Lewis-aziden  $B(C_6F_5)_2$ -Funktionalitäten, für die es in der Literatur bislang keine Präzedenz gibt. Hierzu sollen Strategien entwickelt werden, die Lewis-Säurefunktionalität in einem monodentaten Phosphanliganden zu verankern, um gegenüber den bisher überwiegend bekannten  $B(C_6F_5)_2$ -funktionalisierten Cyclopentadienylliganden, eine größere Flexibilität des Liganden und damit verbunden eine höhere Vielfalt an Koordinationsgeometrien der entsprechenden Komplexe zu erlauben. Mit Bezug auf geplante Reaktivitätsstudien soll das Rutheniumfragment auch reaktive Hydridliganden aufweisen, die bisher in Übergangsmetall/Lewis-Säure-Komplexen kaum untersucht wurden. Zielstruktur sind somit Rutheniumhydridkomplexe mit  $B(C_6F_5)_2$ -funktionalisierten Phosphanliganden (Schema 3.1).



**Schema 3.1.** Zielstruktur und angestrebte Reaktivitätsstudien der vorliegenden Arbeit.

Eine zentrale Frage, die nach erfolgreicher Synthese derartiger Strukturen adressiert werden soll, zielt auf die Wechselwirkung zwischen Lewis-Säure und Hydridliganden ab. Die Interaktion dieser beiden Funktionalitäten soll mit Hilfe verschiedener spektroskopischer und computerchemischer Methoden genau untersucht werden. Dazu sollen verschiedene Derivate der Komplexe synthetisiert werden, die Trends elektronischer und sterischer Einflüsse aufzeigen sollen.

Als weiteres Ziel sollen mit den neu erhaltenen Komplexen Reaktivitätsstudien durchgeführt werden, anhand derer das Verhalten der bifunktionellen Komplexe systematisch untersucht wird. Dazu soll der Einfluss der Lewis-Säurefunktionalität auf die Reaktivität der bifunktionellen Komplexe durch Vergleichsreaktionen mit unfunktionalisierten Rutheniumhydridkomplexen gegenüber chlorierten und protischen Lösungsmitteln sowie Brønsted-Säuren bestimmt werden. Die Aktivierung kleiner Moleküle soll anhand der Umsetzungen mit  $H_2$ ,  $CO_2$ , Alkenen und Alkinen nachvollzogen werden. Das zuvor diskutierte Konzept der Ankerfunktion von Lewis-Säuren in der Peripherie von Übergangsmetallen soll in Gegenwart Lewis-basischer Substrate detailliert studiert werden, so dass insgesamt ein umfassendes Bild von Struktur, Dynamik und Reaktivität der neu synthetisierten Komplexe erhalten wird.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

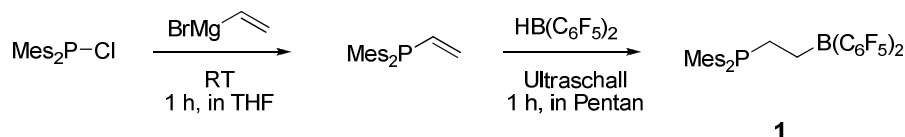
In den folgenden Kapiteln werden nach Voruntersuchungen zum Koordinationsverhalten von Boran-funktionalisierten Phosphanliganden zuerst die Synthese und vollständige Charakterisierung von drei Rutheniumhydridkomplexen mit Liganden dieser Art vorgestellt. Anschließend wird untersucht, welchen Einfluss Phosphan-Boran-Liganden auf die Reaktivität des Hydridliganden ausüben und wie solche Komplexe zur Aktivierung kleiner Moleküle eingesetzt werden können.

### 4.1 Wahl der Rutheniumausgangsverbindung

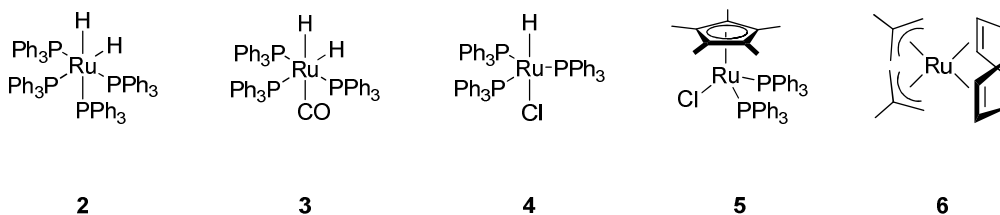
Gemäß der Zielsetzung sollen im Rahmen dieser Arbeit Rutheniumhydridkomplexe mit monodentaten Phosphanliganden untersucht werden, die in der Ligandenperipherie stark Lewis-azide Borangruppen tragen. Um das Koordinationsverhalten dieser Komplexe zu untersuchen und ein geeignetes Komplexfragment für die spätere Synthese der Komplexe zu identifizieren, wurden Substitutionsexperimente mit Phosphan-Boran-Liganden an verschiedenen Rutheniumhydridkomplexen durchgeführt. Teile der experimentellen Arbeiten zu den Substitutionsexperimenten wurden von *Christoph Malbertz* im Rahmen eines Masterforschungsprojekts unternommen.

#### 4.1.1 Untersuchung des Koordinationsverhaltens von $\text{Mes}_2\text{P}\text{B}^{\text{F}}$

Moleküle, die sowohl Phosphan- als auch Boranreste aufweisen, sind aus der Chemie von frustrierten Lewis-Säure/Lewis-Base-Paaren (FLPs) hinlänglich bekannt.<sup>[234]</sup> Die Synthese des Boran-funktionalisierten Phosphanliganden für erste Koordinationsstudien geht daher auf eine literaturbekannte Synthese von ERKER *et al.* zurück. Ausgehend von Dimesitylphosphanchlorid wird durch Umsetzen mit einem Vinyl-GRIGNARD-Reagenz Dimesitylvinylphosphan erhalten, das anschließend mit PIERS-Boran  $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  selektiv zum Liganden **1** hydroboriert wird (Schema 4.1).<sup>[235]</sup>

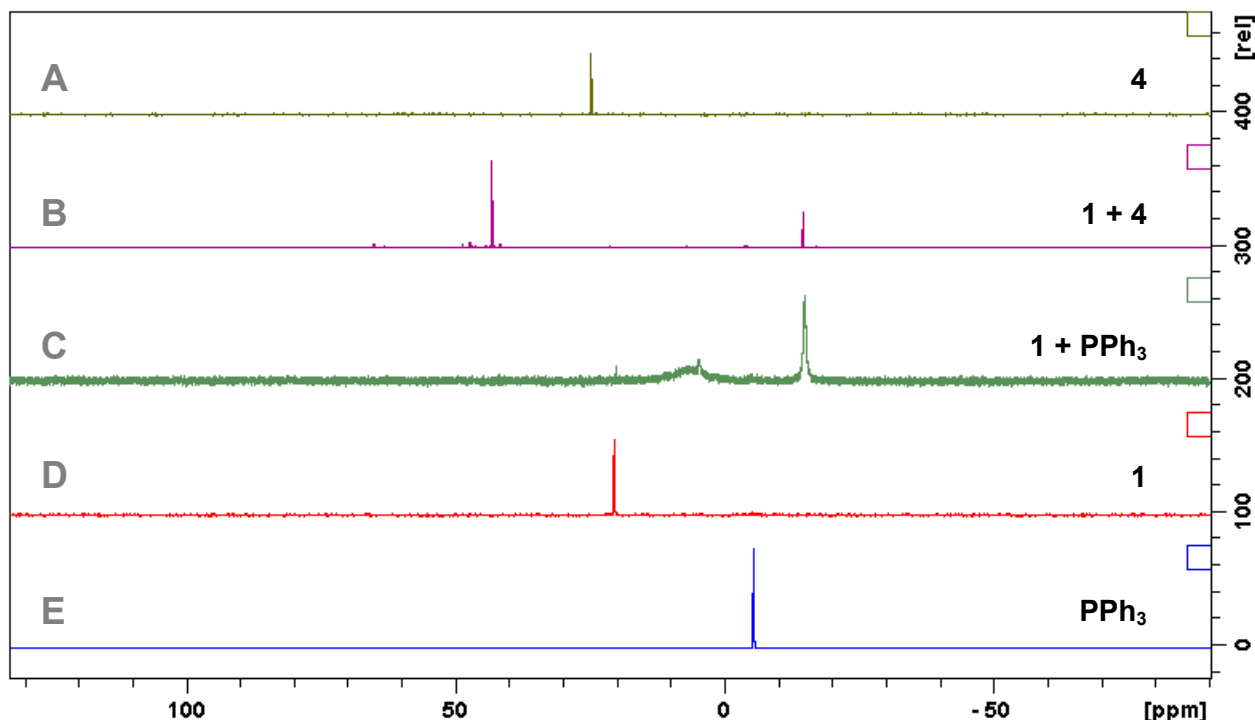


**Schema 4.1.** Synthese des Boran-funktionalisierten Phosphanliganden **1** nach ERKER.<sup>[235]</sup>



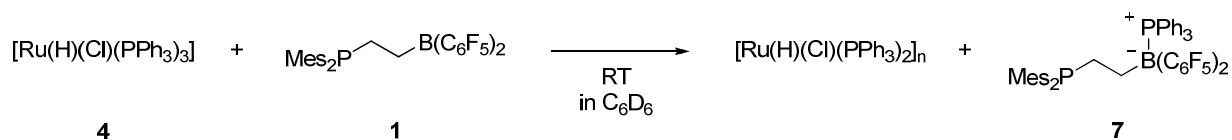
**Abbildung 4.1.** Kommerziell erhältliche Rutheniumkomplexe für Substitutionsexperimente mit **1**.

Ein ideales Komplexfragment für spätere Untersuchungen sollte neben dem Hydrid- und Phosphanliganden über eine möglichst unveränderliche Koordinationssphäre verfügen, so dass der Komplex für spektroskopische Studien stabil ist. Als kommerziell erhältliche Komplexe für Substitutionsexperimente wurden daher die in Abbildung 4.1 dargestellten fünf Rutheniumverbindungen getestet. Dabei wurden jeweils äquimolare Mengen des Phosphanliganden **1** zusammen mit einem der Komplexe **2** bis **6** in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und kernresonanzspektroskopisch vermessen. Aus dem Vergleich mit Spektren der reinen Spezies konnten dann Rückschlüsse auf die Reaktivität des Liganden gegenüber den jeweiligen Komplexen gezogen werden.



**Abbildung 4.2.** Darstellung übereinandergelegter  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren zur Bestimmung des Koordinationsverhaltens von **1** gegenüber dem Rutheniumkomplex **4**. Aufgenommen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur.

Das Vorgehen zur Auswertung der Ergebnisse soll exemplarisch anhand des Rutheniumkomplexes **4** beschrieben werden (Abbildung 4.2). Der Hydridochloridkomplex **4** gibt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal, da die drei Triphenylphosphanliganden magnetisch äquivalent sind (Spur A, Abbildung 4.2). Bei Umsetzung mit dem Phosphanliganden **1** werden zwei neue Signale bei 43.3 ppm und -14.3 ppm erhalten (Spur B), die weder dem Edukt **4** noch dem Phosphanliganden **1** (Spur D) entsprechen. Offensichtlich hat also eine Reaktion stattgefunden. Allerdings ist auffällig, dass bei der Umsetzung von **4** mit **1** kein Triphenylphosphan (Spur E) freigesetzt wurde, wie es für eine Substitutionsreaktion zu erwarten gewesen wäre. Über ein Vergleichsexperiment, bei dem der Ligand **1** mit freiem Triphenylphosphan umgesetzt wurde (Spur C), konnte das Signal bei -14.3 ppm als Addukt aus **1** und  $\text{PPh}_3$  identifiziert werden. Der Boran-funktionalisierte Ligand **1** wirkt somit eher als  $\text{PPh}_3$ -Fänger, indem er einen Liganden vom Komplex unter Bildung von **7** abstrahiert, als dass er selbst in einer Substitutionsreaktion an das Komplexfragment koordiniert (Schema 4.2).



**Schema 4.2.** Abstraktion eines PPh<sub>3</sub>-Liganden durch **1** vom Komplex **4** unter Bildung eines P-B-Adduktes **7**.

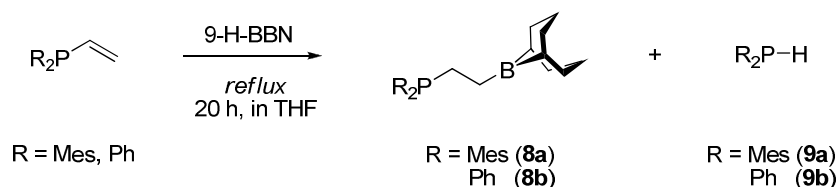
Die Bildung des Adduktes **7** konnte auch für den Dihydridkomplex **2** beobachtet werden, wohingegen die Komplexe **3**, **5** und **6** überhaupt keine Veränderung der Spektren in Gegenwart des Phosphanliganden **1** erkennen ließen. Daraus können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

1. Mit koordinativ überfrachteten Komplexen, die in Lösung im Gleichgewicht PPh<sub>3</sub> freisetzen, reagiert Ligand **1** unter Bildung eines Adduktes **7**.
2. Mit koordinativ stabilen Komplexen findet keine Reaktion statt. Voraussichtlich sind die Mesitylreste von **1** sterisch zu anspruchsvoll um Ligandensubstitutionsreaktionen einzugehen.
3. Triphenylphosphansubstitution durch den Liganden **1** ist keine geeignete Methode zur Synthese von Boran-funktionalisierten Übergangsmetallkomplexen.

Um diese Thesen zu stützen und darauf aufbauend eine geeignete Synthesestrategie für B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierte Rutheniumhydridkomplexe zu entwickeln, wurde eine zweite Substitutionsstudie mit schwächer Lewis-aziden Phosphan-Boran-Liganden durchgeführt.

#### 4.1.2 Untersuchung des Koordinationsverhaltens von P∩B

Zur Synthese von Phosphanliganden mit schwächer Lewis-aziden Boranresten wurde auf Vorarbeiten von BOURISSOU<sup>[207a]</sup> und TILLEY<sup>[209]</sup> zurückgegriffen. Erste Versuche in direkter Analogie zu Ligand **1** mesitylsubstituierte Phosphoratom am bifunktionellen Liganden einzusetzen scheiterten allerdings. Anstelle des erwarteten Hydroborierungsproduktes **8a**, wurde bei der Umsetzung von Dimesitylvinylphosphan mit H-9-BBN hauptsächlich Dimesitylphosphan **9a** isoliert. Die Reaktion funktionierte jedoch problemlos gemäß Literaturvorschrift, wenn Diphenylvinylphosphan eingesetzt wurde. Im Falle des stärker sterisch gehinderten Dimesitylvinylphosphans scheint demnach die Eigenschaft von H-9-BBN als Reduktionsmittel zu überwiegen. Substitutionsexperimente wurden daher nur mit dem weniger sterisch gehinderten Diphenylphosphanliganden **8b** unternommen.



**Schema 4.3.** Syntheseversuche bifunktioneller Phosphanliganden nach BOURISSOU<sup>[207A]</sup> und TILLEY<sup>[209]</sup>.

Neben den fünf Rutheniumkomplexen aus Abbildung 4.1 wurden für die zweite erweiterte Studie zum Koordinationsverhalten der bifunktionellen Phosphanliganden auch die vier Komplexe aus Abbildung 4.3

getestet. Das Vorgehen erfolgte wie in den ersten Substitutionsexperimenten: Es wurden NMR-Proben vorbereitet bestehend aus einer Lösung des jeweiligen Komplexes und 1.5 Äquivalenten des Phosphanliganden **8b**. Nach Messung der entsprechenden Proben wurden diese anschließend für eine Stunde im Ölbad auf 50°C erhitzt und dann erneut gemessen. Mit diesem Vorgehen sollte genauer untersucht werden, ob sich die Substitutionsreaktion durch höhere Temperaturen beeinflussen lassen.

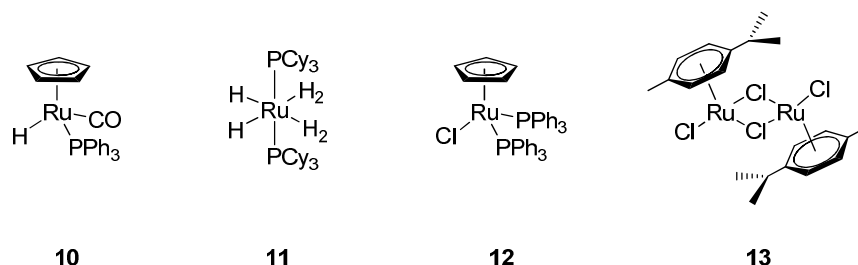


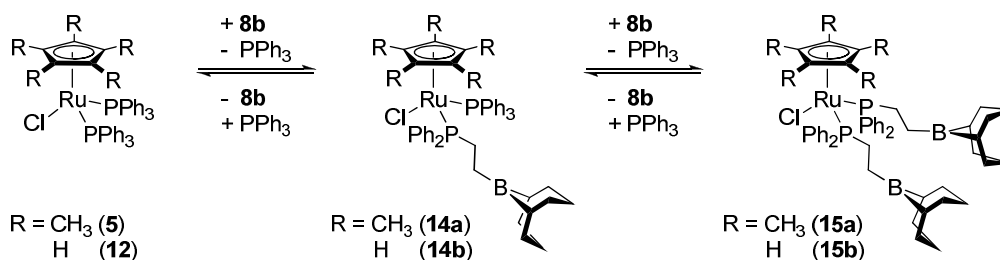
Abbildung 4.3. Rutheniumkomplexe für Substitutionsexperimente mit Ligand **8b**.

Des Weiteren wurde wie zuvor auch eine Probe hergestellt, die nur den Phosphan-Boran-Liganden **8b** und freies Triphenylphosphan enthält. Im Gegensatz zu den Beobachtungen mit Ligand **1**, konnte für diese Mischung jedoch keine Adduktbildung festgestellt werden. Dieses Ergebnis steht somit im Einklang mit der eingangs erwähnten geringeren Lewis-Azidität von 9-BBN- im Vergleich zu B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Resten.

Die Umsetzung des Phosphan-Boran-Liganden **8b** mit dem *para*-Cymol-Komplex **13** ergab im Rahmen der NMR-Studie die erwarteten Signale des literaturbekannten<sup>[207a]</sup> Rutheniumkomplexes und diente somit als Validierung der Methode (vgl. Abbildung 2.1).

Die entsprechende Umsetzung der Komplexe **2**, **3**, **4** und **11** lieferten hingegen keine definierte neue Spezies. In allen Fällen wurden laut <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren mehrere neue Verbindungen erhalten, was dafür spricht, dass es in den jeweiligen Komplexen zur statistischen Substitution von PPh<sub>3</sub> durch den eingesetzten Phosphanliganden **8b** gekommen ist. Vorrangige Selektivitäten wurden nicht beobachtet.

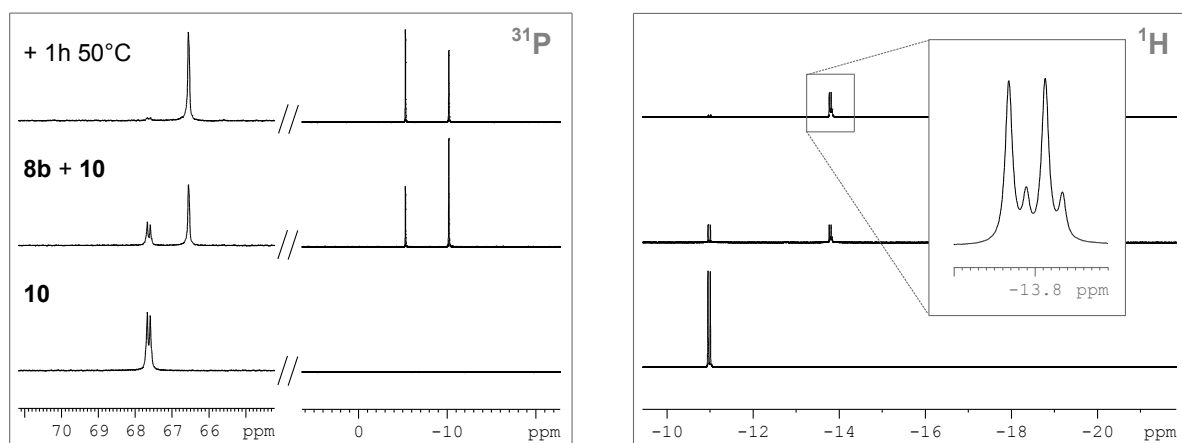
Anders im Fall des Pentamethylcyclopentadienylkomplexes (Cp\*) **5** und seines Cp-Analogons **12**. Hier führt die Umsetzung mit dem Liganden **8b** in beiden Fällen zur Bildung der monosubstituierten Spezies **14a** und **14b** (Schema 4.4). Im Unterschied zu Komplex **14a**, der direkt beim Zusammengeben von **5** und **8b** gebildet wird, entsteht der Cp-Komplex **14b** erst nach einstündigem Erwärmen auf 50°C. Weiterhin kann mit dem Cp\*-Komplex durch eine Erhöhung des Ligand:Komplex-Verhältnis auf 3:1 die vollständige Umsetzung zum bisubstituierten Komplex **15a** erreicht werden. Die Bildung des Cp-Komplexes **15b** wurde hingegen auch nach Erwärmen und bei noch höheren Ligand:Komplex-Verhältnissen nicht beobachtet. Der elektronenreichere, aber sterisch anspruchsvollere Cp\*-Ligand geht somit eher eine zweifache Substitution am Ruthenium unter Bildung von **15a** ein, während der entsprechende Cp-Komplex **12** selektiv zur monosubstituierten Spezies **14b** umgesetzt wird.



**Schema 4.4.** Konsekutive Substitution von  $\text{PPh}_3$  durch den Phosphan-Boran-Liganden **8b**.

Der Cyclopentadienylkomplex **10** enthält nur einen Triphenylphosphanliganden, der durch **8b** ausgetauscht werden kann. Der Carbonylligand bindet zu stark an das Ruthenium, als dass er durch Phosphanliganden einfach substituiert werden könnte.<sup>[236]</sup> Infolgedessen kommt es bei der Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  **10** mit dem bifunktionellen Phosphan-Boran-Liganden **8b** zur selektiven Bildung einer definierten Spezies, die schon beim Zusammengeben von **10** und **8b** einsetzt, doch erst nach dem Erwärmen der Probe auf  $50^\circ\text{C}$  quantitativ abläuft (Abbildung 4.4). Die neugebildete Spezies weist nur ein Signal im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 66.6 ppm auf, welches gegenüber der Ausgangsverbindung **10** um nur 1.1 ppm ins Hochfeld verschoben ist. Auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum kann ein neues Hydridsignal bei -13.8 ppm beobachtet werden, das gegenüber **10** ebenfalls eine Hochfeldverschiebung um etwa 3 ppm erfahren hat. Interessant bei dem Hydridsignal der neugebildeten Spezies ist das Aufspaltungsmuster. Es setzt sich aus zwei um nur 0.02 ppm gegeneinander verschobene Dubletts zusammen, die die gleiche Kopplungskonstante von 26.3 Hz aufweisen und im Integralverhältnis von 4:1 vorliegen (Abbildung 4.4 rechts). Diese nicht trivial zu erklärende Multiplizität könnte auf eine Wechselwirkung zwischen Boran und Hydrid hindeuten und würde damit ein erstes Indiz für kooperatives Verhalten darstellen.

Auf Basis der erweiterten Koordinationsstudien kann daher festgehalten werden, dass Metallspezies mit Cp oder Cp\*-Liganden zu definierten Spezies mit stabiler Ligandenkoordination führen. Nach den vielversprechenden Ergebnissen der NMR-Studie mit Komplex **10**, wurde daher dieses Komplexfragment als Leitstruktur für die Synthese bifunktioneller Rutheniumhydridkomplexe genutzt.



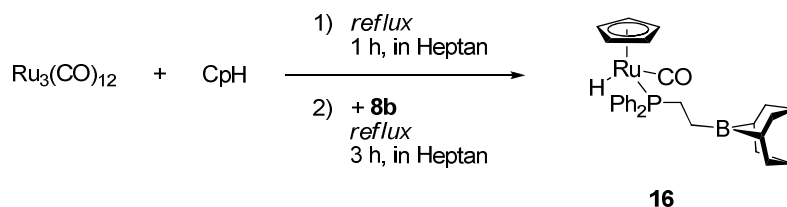
**Abbildung 4.4.** Ausschnitte aus den  $^{31}\text{P}$ - (*links*) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (*rechts*) der Reaktion von **8b** mit **10**. Aufgenommen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur.

## 4.2 Synthese bifunktionaler Rutheniumhydridkomplexe

Nachfolgend werden drei erfolgreiche Syntheserouten zum Erhalt von bifunktionalen Rutheniumhydridkomplexen sowie deren Charakterisierung vorgestellt. Anschließend sollen noch weitere Syntheseversuche vorgestellt werden, die zu ähnlichen Systemen führen.

### 4.2.1 Synthese und Charakterisierung von CpRu(H)(CO)P∩B

Aufbauend auf den Ergebnissen der spektroskopischen Studie zum Koordinationsverhalten des Phosphan-Boran-Liganden **8b** (P∩B) sollte eine Synthesestrategie für den Komplex [CpRu(H)(CO)(P∩B)] (**16**) entwickelt werden. Die Isolierung dieses Komplexes als Reinstoff durch Substitution des Triphenylphosphanliganden in **10** scheiterte daran, dass PPh<sub>3</sub> im Vergleich zum Produkt **16** ein zu ähnliches Löslichkeitsverhalten aufweist, wodurch eine Abtrennung des freigesetzten Liganden erschwert wird. Aus diesem Grund wurde auf eine Synthesestrategie von KNOX *et al.* zurückgegriffen, bei der ausgehend von Trirutheniumdodecacarbonyl und Cyclopentadienmonomer erst [CpRu(H)(CO)<sub>2</sub>] hergestellt wird, welches dann *in situ* mit einem entsprechenden Phosphanliganden versetzt wird.<sup>[237]</sup> Unter Substitution eines Carbonylliganden durch **8b** kann auf diese Weise das Produkt **16** als ockerfarbenes, sauerstoffempfindliches Pulver in 76 % Ausbeute erhalten werden (Schema 4.5). Eine Schwierigkeit bei der Synthese von **16** besteht in der schlechten Löslichkeit des Phosphan-Boran-Liganden **8b** in unpolaren Lösungsmitteln. Die Umsetzung erfolgte daher durch Zugabe von **8b** als Feststoff in einer Portion zur heißen Reaktionslösung mit [CpRu(H)(CO)<sub>2</sub>] unter striktem Sauerstoffausschluss.

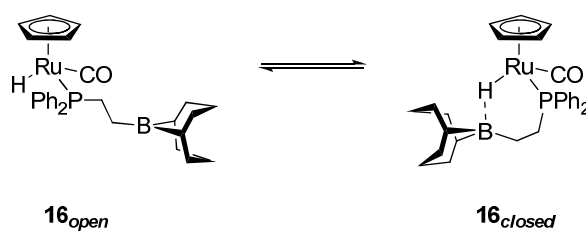


**Schema 4.5.** Synthese des bifunktionalen Rutheniumhydridkomplexes **16**.

Verbindung **16** wurde anhand von NMR-Spektroskopie näher charakterisiert. Dabei wurden die zuvor gefundenen <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Signale bestätigt (vgl. Kap. 4.1.2). Im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum von **16** wird ein breites Singulett bei 65.7 ppm erhalten (Halbwertsbreite *h*<sub>1/2</sub> ca. 900 Hz), dessen chemische Verschiebung charakteristisch für dreifach koordinierte Trialkylborane ist. Mit einem Integralverhältnis von etwa 4:1 wird jedoch noch ein zweites sehr stark verbreitertes Singulett bei -5.6 ppm beobachtet (*h*<sub>1/2</sub> ≈ 1800 Hz), bei einer typischen chemischen Verschiebung für vierfach koordinierte Borane. Wie schon im Rahmen der Koordinationsstudie, wurde auch für den Reinstoff **16** die charakteristische Aufspaltung des Hydridsignals zu zwei Dubletts bei -13.88 und -13.90 ppm im Integralverhältnis von 4:1 erhalten (vgl. Abbildung 4.4 rechts). Die Doppeldublettstruktur im Verhältnis 4:1 kann zudem unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels beobachtet werden. Auch in polaren, koordinierenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran tritt dieselbe Signalstruktur auf, auch wenn sie dort nicht so gut aufgelöst ist wie in Benzol. Diese Aufspaltung des Hydridsignals kann auf eine Wechselwirkung zwischen dem Boranrest und dem

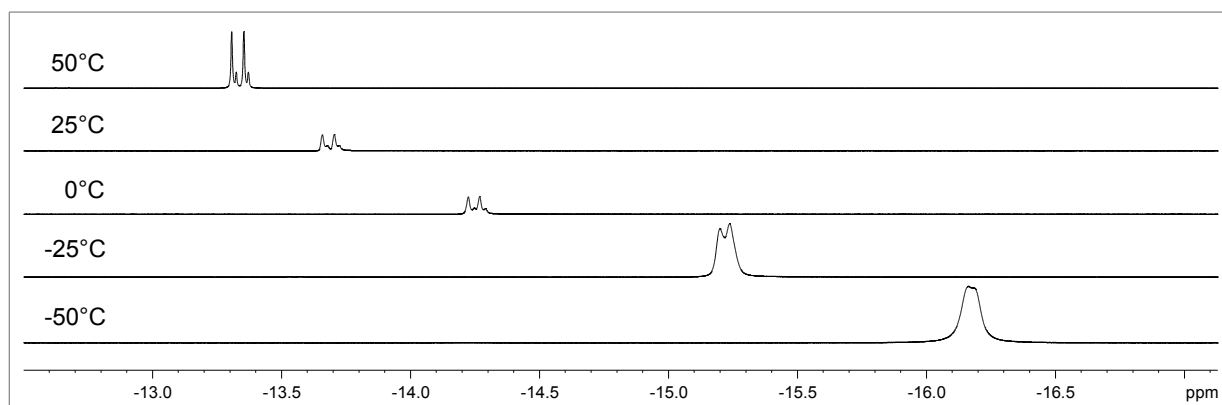
Hydridliganden zurückgeführt werden. NOESY-NMR-Experimente an dem Komplex **16**, bei denen ein Kreuzsignal zwischen dem Hydridsignal und Wasserstoffatomen des 9-BBN-Restes festgestellt werden konnte, unterstützen diese These. Das beobachtete Verhältnis von 4:1 ist dabei über den Einfluss der Bor-Isotope  $^{10}\text{B}$  und  $^{11}\text{B}$  zu erklären, die in einem natürlichen Verhältnis von 1:4 vorliegen. In der Literatur gibt es Beispiele für Isotopen-induzierte chemische Verschiebung von  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Kernen die aus Wechselwirkungen mit  $^{10/11}\text{B}$ -Atomen resultieren.<sup>[238]</sup> In  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wurde diese Verschiebung bislang noch nicht beschrieben, doch alle Indizien sprechen dafür, dass hier genau diese  $^1\Delta^{10/11}\text{B}(^1\text{H})$  Isotopen-induzierten chemischen Verschiebung vorliegt. Das Auftreten der Aufspaltung wird dabei durch die lange natürliche Relaxationszeit des Hydridliganden unterstützt.<sup>[239]</sup>

Für den einzigen bisher literaturbekannten Rutheniumkomplex, der sowohl Hydrid als auch einen 9-BBN-funktionalisierten Liganden aufweist (vgl. Abbildung 2.1), konnte dynamisches Verhalten der Boran-Hydrid-Interaktion nachgewiesen werden.<sup>[202]</sup> In dem von MARDER *et al.* beschriebenen Fall lag das Gleichgewicht dieser Wechselwirkung stark auf Seiten der zyklischen Konformation. Dies resultierte in einer Verbreiterung des Hydridsignals aufgrund der Wechselwirkung mit dem  $^{11}\text{B}$ -Quadrupolmoment.



**Schema 4.6.** Dynamisches Gleichgewicht des bifunktionellen Komplexes **16** in Lösung.

Alle bisher erläuterten Beobachtungen deuten darauf hin, dass auch im Fall von Komplex **16** ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einer offenen Form **16<sub>open</sub>** und einer zyklischen Konformation **16<sub>closed</sub>** besteht (Schema 4.6). Dieses Gleichgewicht liegt dabei eher auf Seiten von **16<sub>open</sub>**, da ansonsten ein stärker ins Hochfeld verschobenes  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal sowie ein verbreitertes Hydridsignal ohne Feinstruktur wie im Fall von MARDER *et al.* zu erwarten wären. Auch das Auftreten der  $^1\Delta^{10/11}\text{B}(^1\text{H})$  Isotopen-induzierten chemischen Verschiebung spricht für diese These, da derartige Effekte am stärksten ausfallen, wenn die entsprechenden Kerne nur schwachen miteinander wechselwirken.<sup>[240]</sup> Um diese Annahme zu untermauern, wurden Hoch- und Tieftemperatur-NMR-Studien mit Komplex **16** durchgeführt. Dabei konnte das postulierte Verhalten bestätigt werden (Abbildung 4.5): Bei  $-50^\circ\text{C}$  kommt es zur Koaleszenz des Hydridsignals. Bei dieser Temperatur liegt nur noch ein deutlich hochfeldverschobenes breites Singulett ( $h_{1/2} \approx 47$  Hz) vor, in guter Übereinstimmung mit den Erwartungen für die geschlossene Struktur **16<sub>closed</sub>**. Bei höherer Temperatur kommt es zu der bereits erwähnten Aufspaltung in zwei Dubletts, deren relatives Integralverhältnis von 4:1 sich im Bereich von  $0^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  nicht ändert. Dieses Verhalten kann thermodynamisch erklärt werden: Bei tiefer Temperatur bedingt der Enthalpieterm die Bildung von **16<sub>closed</sub>** mit der stärkeren B-H-Wechselwirkung, bei höheren Temperaturen überwiegt hingegen der Entropieterm, so dass die flexiblere Form **16<sub>open</sub>** eingenommen wird.



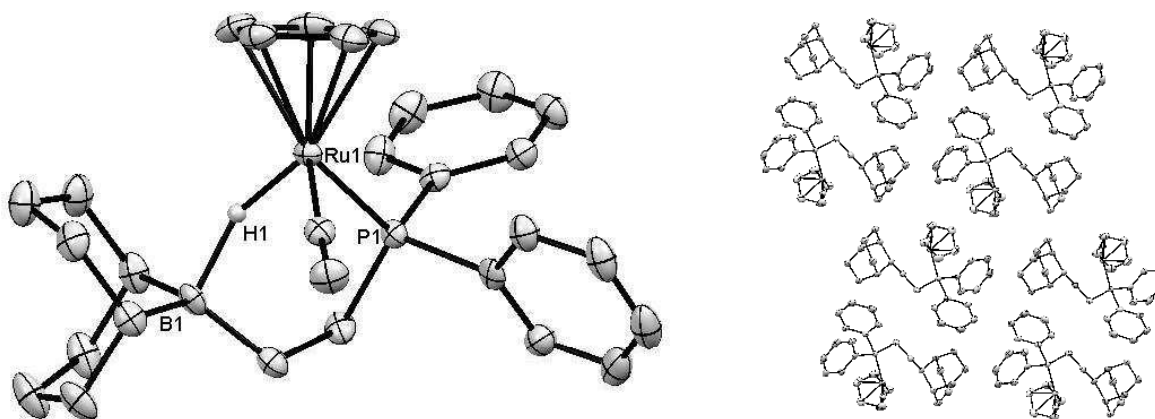
**Abbildung 4.5.** Hydridregion des temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von Komplex **16**. Aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 223 K, 248 K, 273 K und 298 K sowie in  $d_8$ -Toluol bei 323 K, jeweils mit 600 MHz.

Durch Abkühlen einer gesättigten Pentanlösung von **16** konnten Kristalle erhalten werden, die eine röntgenkristallographische Strukturaufklärung des Komplexes ermöglichten (Abbildung 4.6). Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 und die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül der Verbindung **16**. Im Kristall nimmt der Komplex eindeutig die zyklische Konformation **16<sub>closed</sub>** ein. Die Ruthenium-Hydrid-Bindungslänge  $d(\text{Ru-H})$  beträgt 154.8 pm und der Bor-Hydrid-Abstand  $d(\text{B-H}) = 162.3$  pm (Tabelle 4.5), so dass eindeutig von einer Ru-H-B-Wechselwirkung ausgegangen werden kann. Der Ruthenium-Hydrid-Abstand ist damit wesentlich kürzer als der von MARDER beschriebene Wert von 194.1 pm, der Bor-Hydrid-Wert hingegen wesentlich länger gegenüber 136.7 pm.<sup>[202]</sup> Obwohl im vorliegenden Fall Elektronendichte für die kristallographische Verfeinerung des Hydrids gefunden wurde, ist die röntgenkristallographische Bestimmung von Wasserstoffatompositionen neben Schwermetallatomen immer mit einer gewissen Ungenauigkeit behaftet.<sup>[241]</sup> Ein besserer Parameter zum Vergleich der beiden Strukturen ist somit der Ruthenium-Bor-Abstand  $d(\text{Ru}\cdots\text{B})$ , der im vorliegenden Fall zu 301.9 pm und bei MARDER *et al.* zu 299.4 pm bestimmt wurde. Die weiteren Bindungslängen und Winkel entsprechen im Wesentlichen den Erwartungen.

Weiterhin wurde der Komplex **16** auch über Infrarotspektroskopie untersucht. Dabei konnte die charakteristische Bande der CO-Streckschwingung zu  $1946\text{ cm}^{-1}$  bestimmt werden. Die Wellenzahl der Ru-H-B-Schwingungen beträgt hingegen  $1769\text{ cm}^{-1}$  und befindet sich damit in der typischen Region für B-H-Streckschwingungen in verbrückten Tetrahydroboratkomplexen mit bidentaten  $\text{BH}_4$ -Liganden.<sup>[242]</sup>

**Tabelle 4.1.** Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von Verbindung **16**.

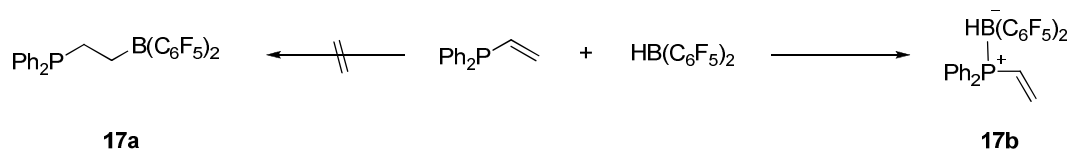
	$d / \text{pm}$		$d / \text{pm}$		$\angle / \text{Grad}$
Ru-H	158.7	$\text{C}\equiv\text{O}$	115.3	Ru-H-B	152.4
H-B	152.2	$\text{Ru}\cdots\text{B}$	301.9	Ru-C $\equiv$ O	175.9
Ru-P	227.3	$\emptyset$ Ru-C $_{\text{Cp}}$	223.8	H-Ru-P	80.9
Ru-CO	185.3	Ru-Cp $_{\text{Center}}$	188.7	H-Ru-CO	89.7



**Abbildung 4.6.** Molekülstruktur von Verbindung **16** (*links*) und Ausschnitt der Kristallpackung (*rechts*). Die Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 sind der besseren Übersicht halber nicht dargestellt.

#### 4.2.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})\text{P}\text{B}^{\text{F}}$

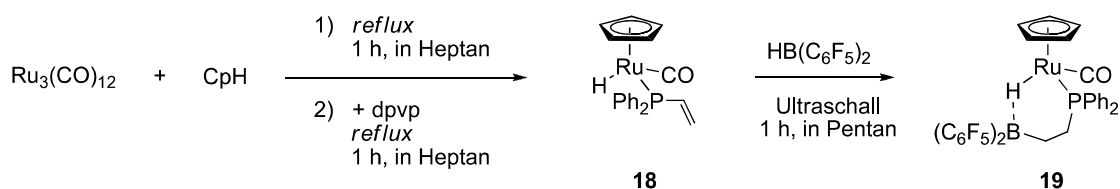
Um die zuvor angewandte Synthesestrategie auf Rutheniumhydridkomplexe mit Lewis-aziderer  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Funktionalität zu übertragen, wird ein entsprechender Phosphan-Boran-Ligand benötigt. Setzt man für die Synthese den mesitylsubstituierten Liganden **1** (vgl. Schema 4.1) ein, wird jedoch auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit kein entsprechender Rutheniumhydridkomplex als Produkt beobachtet. Stattdessen setzt vermehrt die Zersetzung des Liganden zu Dimesitylphosphan  $\text{HPMe}_2$  ein. Vermutlich ist das Phosphoratom mit den zwei Mesitylsubstituenten sterisch zu anspruchsvoll, als dass eine stabile Koordination an das Rutheniumzentrum möglich wäre. Außerdem liegt Ligand **1** gemäß Literaturangaben zumindest im Gleichgewicht in einer zyklischen Konformation mit  $\text{P}\cdots\text{B}$ -Wechselwirkung vor, die ebenfalls die Koordination behindern könnte.<sup>[235, 243]</sup> Aus diesem Grund sollte versucht werden einen sterisch weniger belasteten diphenylsubstituierten Liganden **17a** herzustellen (Schema 4.7). Bei gleichem Vorgehen wie bei der Synthese von **1** wird jedoch nur die Bildung eines Lewis-Säure-/Lewis-Base-Adduktes mit P-B-Bindung beobachtet. Die Phenylsubstituenten sind demnach zu klein, als dass die Hydroborierung des Diphenylvinylphosphans gegenüber der Adduktbildung begünstigt wäre.



**Schema 4.7.** Syntheseversuch des bifunktionellen Phosphan-Boran-Liganden **17a** und Bildung des Adduktes **17b**.

Als alternative Syntheseroute wurde daher ein sequenzielles Vorgehen gewählt, bei dem das entsprechende Vinylphosphan zuerst in den Rutheniumhydridkomplex integriert wird und die Hydroborierung der Doppelbindung am koordinierten Phosphan stattfindet. Beim Einsatz von Dimesitylvinylphosphan zur Komplexsynthese konnte jedoch erneut keine Koordination an den

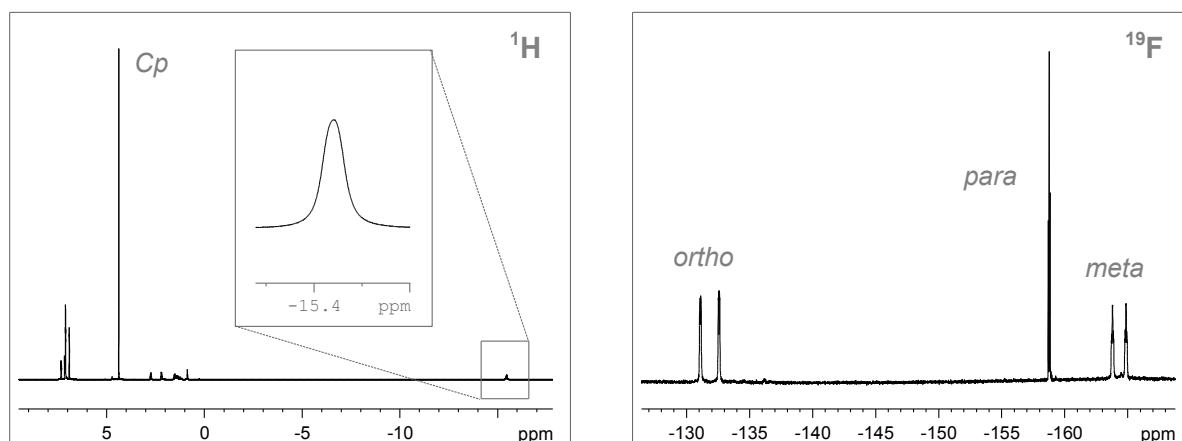
Rutheniumkomplex beobachtet werden. Die entsprechende Synthese des Rutheniumkomplexes unter Einsatz von Diphenylvinylphosphan (dpvp) gelingt jedoch problemlos (Schema 4.8). Der Vinylkomplex **18** kann als Reinstoff isoliert und charakterisiert werden. Bei der Hydroborierung von **18** mit PIER-S-Boran in *n*-Pentan fällt das Produkt **19** als sonnengelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus und kann in 87 % Ausbeute isoliert werden. Über diese zweistufige Templatsynthese ist es möglich das Phosphoratom durch Koordination an Ruthenium vor der Adduktbildung mit dem Boran zu schützen und synthetischen Zugang zu bifunktionellen B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierten Rutheniumhydridkomplexen zu erhalten.



**Schema 4.8.** Zweistufige Synthese des bifunktionellen Rutheniumhydridkomplexes **19**.

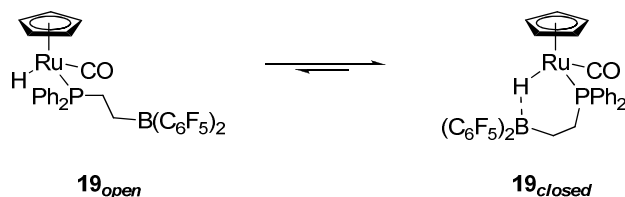
Der Vinylkomplex **18** ist bislang noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Die Identität des Komplexes konnte jedoch mittels kernresonanz- und infrarotspektroskopischer sowie massenspektrometrischer Methoden bestätigt werden. So enthält das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur ein Signal bei 61.8 ppm; das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt ein Hydridsignal bei -11.2 ppm, das aufgrund der Kopplung zum Phosphoratom zu einem Dublett aufgespalten ist (<sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 32.2 Hz) sowie ein Signal für die Protonen des Cp-Rings bei 4.7 ppm, den entsprechenden Signalen der Doppelbindung (5.6 – 6.5 ppm) und der Phenylsubstituenten. Unter -20°C liegt **18** als blassgelber Feststoff vor, der bei höheren Temperaturen langsam schmilzt und bei Raumtemperatur ein braunes Öl ergibt, welches gut in Tetrahydrofuran, Benzol oder Toluol, aber auch mäßig in unpolaren Lösungsmitteln löslich ist. Die Doppelbindung des Vinylsubstituenten in **18** eröffnet neben der hier angewandten Hydroborierung noch diverse andere Funktionalisierungsmöglichkeiten des Komplexes, die im Rahmen dieser Arbeit nicht verfolgt wurden.

Der bifunktionelle Komplex **19** weist in den Kernresonanzspektren einige interessante Charakteristika auf. Das Hydridsignal der Verbindung **19** ist gegenüber dem Vinylkomplex **18** deutlich ins Hochfeld verschoben und liegt bei -15.4 ppm als breites Singulett vor (*h*<sub>1/2</sub> ≈ 30 Hz, Abbildung 4.7 links). Zudem ergeben die vier Protonen der Ethylenbrücke des Phosphanliganden vier separate Signale im Bereich von 1.4 bis 2.8 ppm. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigt nur ein breites Singulett bei -4.2 ppm (*h*<sub>1/2</sub> ≈ 540 Hz), prototypisch für ein vierfach koordiniertes Boratom. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum des Komplexes weist hingegen fünf Signale mit gleichem Integral auf (Abbildung 4.7 rechts). Alle diese Angaben sind starke Indizien dafür, dass Komplex **19** in der geschlossenen Konformation als Metallheterozyklus vorliegt, so wie in Schema 4.8 dargestellt. Über die Wechselwirkung mit dem Boratom erhält der Kernspin des Hydridliganden einen zusätzlichen Relaxationspfad, so dass eine Verbreiterung des Signals im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum resultiert. Ferner werden die Protonen der Ethylenbrücke durch die Zyklisierung diastereotop, was eine Aufspaltung der Signale bedingt. Ähnliches gilt auch für die <sup>19</sup>F-Kerne der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Substituenten.

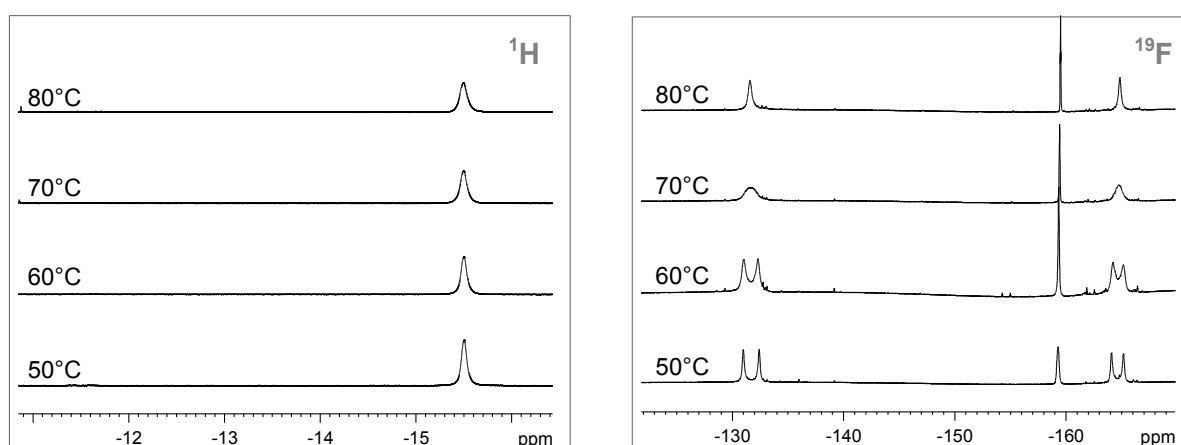


**Abbildung 4.7.** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ - (links) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (rechts) der Verbindung **19**. Aufgenommen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur bei 300 MHz.

Es stellt sich die Frage, ob in Analogie zum zuvor diskutierten Komplex **16** auch für **19** ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einer offenen  $\mathbf{19}_{open}$  und einer geschlossenen Konformation  $\mathbf{19}_{closed}$  besteht (Schema 4.9). Gemäß den zuvor diskutierten Beobachtungen liegt bei Raumtemperatur ausschließlich die zyklische Konformation  $\mathbf{19}_{closed}$  vor.



**Schema 4.9.** Dynamisches Gleichgewicht des bifunktionellen Komplexes **19** in Lösung.



**Abbildung 4.8.** Ausschnitte aus den HT- $^1\text{H}$ - (links) und HT- $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (rechts) der Verbindung **19**. Aufgenommen in  $d_8$ -Toluol bei 600 MHz.

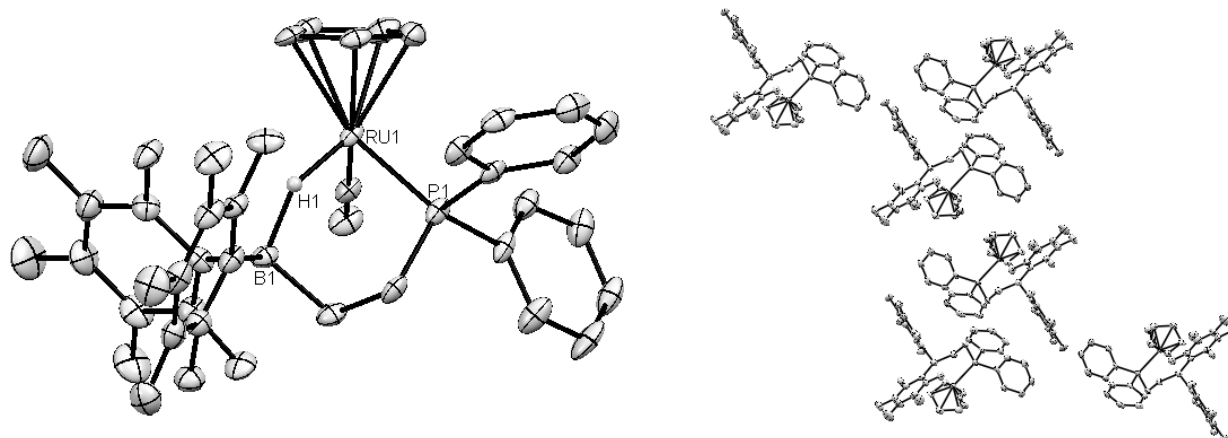
Um festzustellen, ob Komplex **19** bei höheren Temperaturen in  $\mathbf{19}_{open}$  übergeht wurde eine Hochtemperatur-NMR-Studie durchgeführt. Diese ergab im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bis zu einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  keine Aufspaltung des Hydridsignals zu einem Dublett, wie es für  $\mathbf{19}_{open}$  zu erwarten ist. Allerdings konnte in den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren bei  $70^\circ\text{C}$  Koaleszenz der fünf Signale beobachtet werden

(Abbildung 4.8). Dies ist somit ein starker Hinweis darauf, dass die Ru-H-B-Bindung bei dieser Temperatur zumindest kurzzeitig geöffnet wird, so dass die beiden (C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)-Substituenten nicht mehr diastereotop zueinander sind. Die widersprüchlichen Aussagen von <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie können dabei auf die unterschiedlich schnellen Relaxationszeiten der Kerne zurückgeführt werden.

Durch Aufheizen einer gesättigten Pentanlösung auf 80 °C und anschließendes langsames Abkühlen auf Raumtemperatur, war es möglich auch von Verbindung **19** Kristalle zu erhalten, die eine röntgenkristallographische Strukturaufklärung des Komplexes erlaubten (Abbildung 4.9). Komplex **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C 2/c, mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Zudem sind Pentanmoleküle im Kristallgitter clathriert, durch deren Fehlordnung die Kristallgüte leicht abnimmt. Auch hier liegt der Komplex im Kristall eindeutig in der zyklischen Konformation **19**<sub>closed</sub> vor. Der Ruthenium-Hydrid-Abstand  $d(\text{Ru-H})$  beträgt 160.6 pm und die Bor-Hydrid-Bindungslänge  $d(\text{B-H}) = 144.6$  pm (Tabelle 4.2). Im Vergleich zu Komplex **16** ist  $d(\text{Ru-H})$  demnach um nur etwa 2 pm länger und  $d(\text{B-H})$  um 8 pm verkürzt, was im Einklang steht mit einer stärkeren Bor-Hydrid-Wechselwirkung, wie es für die Lewis-azidere B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe zu erwarten ist.

**Tabelle 4.2.** Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von Verbindung **19**.

	$d / \text{pm}$		$d / \text{pm}$		$\angle / \text{Grad}$
Ru-H	160.6	C≡O	115.4	Ru-H-B	143.0
H-B	144.6	Ru⋯B	289.4	Ru-C≡O	176.4
Ru-P	230.8	∅ Ru-C <sub>Cp</sub>	223.6	H-Ru-P	85.5
Ru-CO	187.0	Ru-Cp <sub>Center</sub>	188.0	H-Ru-CO	94.6



**Abbildung 4.9.** Molekülstruktur von Verbindung **19** (*links*) und Ausschnitt der Kristallpackung (*rechts*). Die Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 sind der besseren Übersicht halber nicht dargestellt.

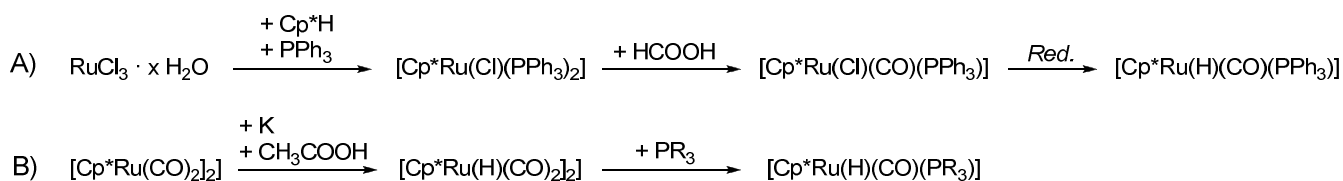
**Tabelle 4.3.** Ausgewählte Strukturparameter von literaturbekannten bifunktionellen Komplexen.

Verbindung	H-B	M-H	M···B	M-H-B	Ref.
	<i>d</i> / pm	<i>d</i> / pm	<i>d</i> / pm	∠ / Grad	
Mes <sub>2</sub> (H)P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> B(H)(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	115.8	--	--	--	[235]
[CpB(H)(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]Fe[CO] <sub>3</sub>	116.4	357.3	339.2	71	[244]
[Cp <sub>2</sub> Zr(H)(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	120.5	201.4	258.4	104	[225b]
[Cp*][Cp*B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]Zr[H][Cl]	153	201	k.A.	132	[225c]
[Ind][IndB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]Zr[H][C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ]	148.1	211.3	287.2	105	[226b]
[Cp][CpB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]Nb[H][C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ]	132.2	194.2	274.2	111	[227]

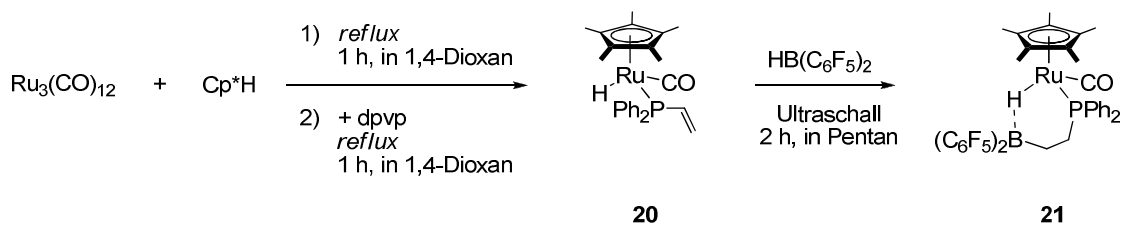
Das bifunktionelle Rutheniumhydrid **19** ist nach bestem Wissen der einzige bisher bekannte Komplex, der eine Ru-H-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Einheit aufweist. Im Vergleich mit den vier anderen literaturbekannten Komplexen, in denen bislang M-H-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Brücken gefunden wurden, fällt auf, dass die Werte von *d*(B-H) und *d*(Ru···B) für **19** mit 144.8 pm bzw. 289.4 pm im typischen Bereich dieses Strukturelements liegen (Tabelle 4.3). Ein deutlicher Unterschied besteht jedoch gegenüber Systemen des Typs H-B(R)(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, bei denen keine zusätzliche Wechselwirkung mit einem Metall vorliegt (Tabelle 4.3, Zeile 1 & 2). Dort sind die gefundenen Bor-Hydrid-Abstände mit nur 116 pm deutlich kürzer. Ein direkter Vergleich des M-H-Abstandes erscheint an dieser Stelle aufgrund der unterschiedlichen Metalle nicht sehr aufschlussreich. Außerdem sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass Metall-Hydrid-Bindungslängen, die über röntgenkristallographische Methoden bestimmt werden typischerweise um etwa 20 bis 30 pm kürzer ausfallen als die entsprechenden Abstände, die über Neutronenbeugung bestimmt werden und deswegen nur unter Vorbehalt diskutiert werden sollten.<sup>[245]</sup>

#### 4.2.3 Synthese und Charakterisierung von Cp\*Ru(H)(CO)P∩B<sup>F</sup>

Um den Einfluss des Cyclopentadienylliganden auf die Reaktivität des bifunktionellen Komplexes **19** zu untersuchen, sollte zum Vergleich ein Pentamethylcyclopentadienylderivat (Cp\*) hergestellt werden. Cp\*-Liganden zeichnen sich gegenüber Cp-Liganden durch sowohl größeren sterischen Anspruch als auch höhere Elektronendonoreigenschaften/ $\pi$ -Basizität aus. Diese Unterschiede führen zu deutlich abweichenden Reaktivitäten von Cp\*Ru- gegenüber CpRu-Komplexen.

**Schema 4.10.** Synthesemethoden für Komplexe der allgemeinen Zusammensetzung [Cp\*Ru(H)(CO)(PR<sub>3</sub>)].

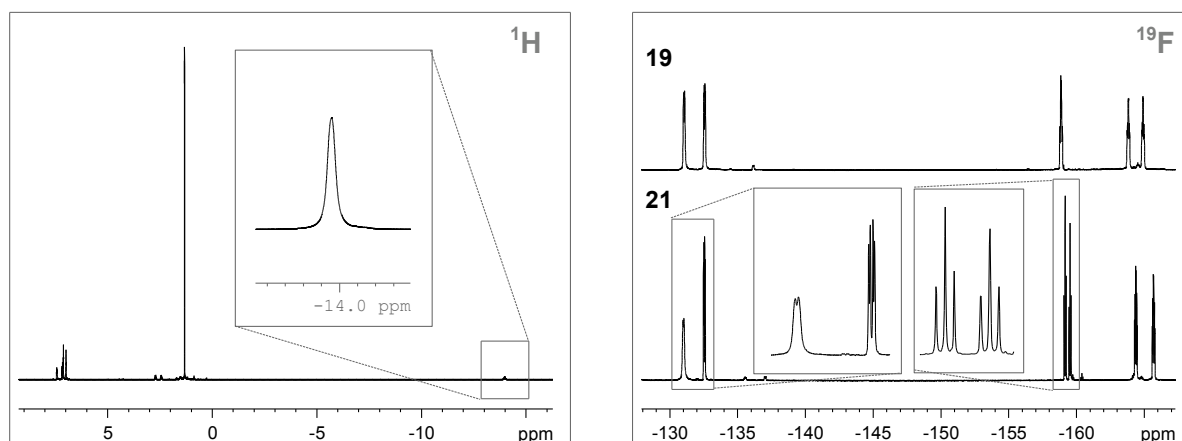
Für die Reaktion von Rutheniumcarbonylverbindungen mit Cp\*H ist seit 1979 bekannt, dass sie unter reduktiver H<sub>2</sub>-Eliminierung selektiv zur Bildung der dimeren Spezies [Cp\*Ru(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> führen.<sup>[246]</sup> Traditionell verlaufen Synthesen von Komplexen der Zusammensetzung [Cp\*Ru(H)(CO)(PR<sub>3</sub>)] daher nicht nach der gleichen Route wie zuvor für die entsprechenden Cp-Komplexe beschrieben, sondern über eine dreistufige Synthesesequenz, die in Schema 4.10 A abgebildet ist: Zuerst wird aus Rutheniumtrichlorid der *bis*-Phosphankomplex [Cp\*Ru(Cl)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] hergestellt<sup>[247]</sup>, anschließend mittels thermisch zersetzter Ameisensäure ein Phosphanligand gegen CO substituiert<sup>[248]</sup> und zuletzt Chlorid gegen Hydrid ersetzt. Für die letzte Transformation sind verschiedene Methoden gängig, zum Beispiel die Verwendung von NaBH<sub>4</sub>, LiBEt<sub>3</sub>H, LiAlH<sub>4</sub> oder NaOMe als Reduktionsmittel.<sup>[249]</sup> Erst 2009 stellten BULLOCK *et al.* einen alternativen synthetischen Zugang zu dieser Verbindungsklasse vor, bei dem das kommerziell erhältliche Dimer [Cp\*Ru(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> im ersten Schritt mit elementarem Kalium zum Hydridkomplex [Cp\*Ru(H)(CO)<sub>2</sub>] gespalten<sup>[250]</sup> und anschließend ein CO gegen den entsprechenden Phosphanliganden substituiert wird<sup>[245]</sup> (Schema 4.10 B).



**Schema 4.11.** Zweistufige Synthese des bifunktionellen Rutheniumhydridkomplexes **21**.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine neue Syntheseroute für Komplexe der Art [Cp\*Ru(H)(CO)(PR<sub>3</sub>)] entwickelt. In Anlehnung an die Synthese von [CpRu(H)(CO)(PR<sub>3</sub>)] nach KNOX<sup>[237]</sup> *et al.* konnte durch Wechsel des Lösungsmittels zu 1,4-Dioxan und Optimierung der Reaktionsbedingungen die Bildung von [Cp\*Ru(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> zurückgedrängt und die Bildung von [Cp\*Ru(H)(CO)(PR<sub>3</sub>)] begünstigt werden. Zwar entsteht noch immer der dimere Komplex als Nebenprodukt, doch kann er über eine säulenchromatografische Aufarbeitung der Reaktionslösung mit neutralem Aluminiumoxid als stationärer Phase vom Zielkomplex abgetrennt werden. Auf diese Weise war es möglich den Cp\*-Vinylkomplex **20** ausgehend von Trirutheniumdodecacarbonyl und Diphenylvinylphosphan als Reinsubstanz zu isolieren (Schema 4.11). Die Hydroborierung des Komplexes erfolgte analog zum Vorgehen bei **19** und lieferte den bifunktionellen Komplex **21** in 71 % Ausbeute als mikrokristallines gelbes Pulver.

Auch Komplex **20** liegt wie der entsprechende Cp-Komplex **18** bei Raumtemperatur als braunes Öl vor. Die spektroskopische Charakterisierung ergibt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Hydridsignal bei -10.9 ppm, aufgespalten zum Dublett (<sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 34.8 Hz). Dominiert wird das Spektrum von dem Signal der Cp\*-Protonen bei 1.7 ppm, das gegenüber dem Cp-Signal von **18** um etwa 3 ppm ins Hochfeld verschoben ist. Daneben ergeben die Doppelbindungsprotonen von **20** im Bereich von 5.5 bis 6.6 ppm gut aufgelöste *ddd*-Strukturen (J = 11.6; 14.7; 17.8 Hz).



**Abbildung 4.10.** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ - (links) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (rechts) der Verbindung **21**. Aufgenommen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur und 300 MHz.

Die NMR-Spektren des bifunktionellen  $\text{Cp}^*$ -Komplexes **21** sehen denen von **19** auf den ersten Blick hin sehr ähnlich. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird nur ein Signal bei 63.2 ppm erhalten, ebenso wie im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (-4.1 ppm). Auf den zweiten Blick unterscheiden sich die Spektren von **19** und **21** aber in wichtigen Details. So ist das Hydridsignal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **21** zwar auch ein breites Singulett, doch liegt es bei -13.9 ppm und somit relativ zu **19** um etwa 1.5 ppm ins Tieffeld verschoben (Abbildung 4.10 links). Dies deutet auf eine unverkennbare Änderung der elektronischen Umgebung des Hydridliganden aufgrund des  $\text{Cp}^*$ -Einflusses hin. Die Verschiebung zu höheren Frequenzen lässt sich auf eine Entschirmung des Hydridliganden zurückführen.

Ebenso markant sind die Unterschiede zwischen den  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **19** und **21** (Abbildung 4.10 rechts). Rein phänomenologisch zeigen beide Spektren einen Signalsatz von fünf Signalen im Integralverhältnis 1:1:1:1:1. Die Fluoratome in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung zum Bor ergeben jeweils ein Signal, da die beiden  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten zwar diastereotop, doch in sich noch frei drehbar sind. Dabei sind in Verbindung **19** die Signale der *para*-ständigen  $^{19}\text{F}$ -Atome zufällig isochron, in Verbindung **21** hingegen erkennt man zwei dicht beieinander liegende Triplets bei -159.4 und -159.1 ppm dieser Kerne. Auch die Aufspaltungsmuster der *ortho*- und *meta*- $^{19}\text{F}$ -Atome unterscheiden sich in Komplex **21** deutlich voneinander, wohingegen sie in Verbindung **19** nahezu identisch aussehen. Dies lässt sich somit eindeutig auf den Einfluss des  $\text{Cp}^*$ -Liganden zurückführen. Durch die Methylgruppen am  $\text{Cp}$ -Liganden werden die zwei Halbräume, in denen sich die beiden  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten befinden klarer differenziert. Der Substituent, der in den Halbraum ragt, in dem sich auch der  $\text{Cp}^*$ -Ring befindet, ist voraussichtlich in seiner Rotation eingeschränkt und bedingt somit eine andere Form der  $^{19}\text{F}$ -Signale.

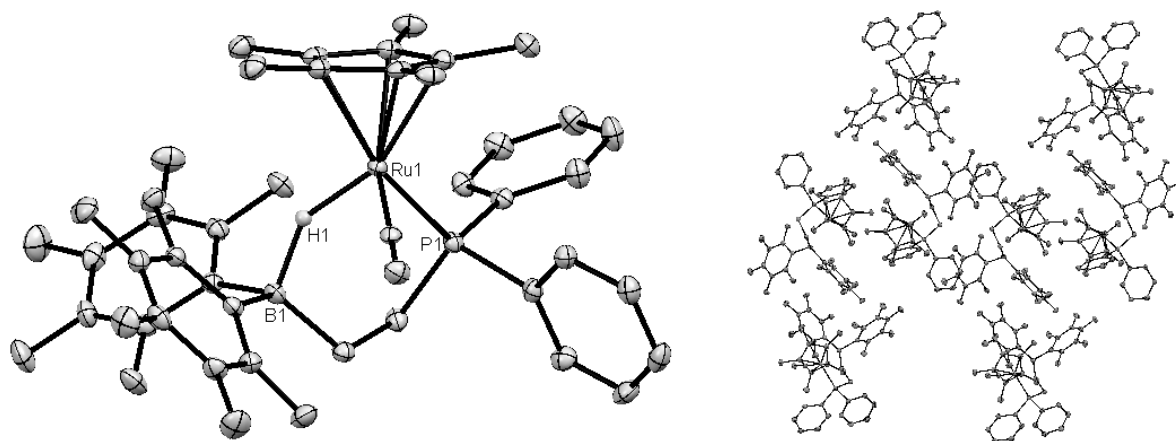
Die zuvor ausgeführten Beobachtungen zeigen erste interessante Einflüsse auf, die der  $\text{Cp}^*$ -Ligand auf den bifunktionellen Komplex **21** hat. So konnten anhand der NMR-Spektren sowohl die elektronischen als auch die sterischen Einflüsse beobachtet werden. In Übereinstimmung zum  $\text{Cp}$ -Komplex **19** scheint der  $\text{Cp}^*$ -Komplex **21** bei Raumtemperatur allerdings ebenfalls in der der zyklischen Konformation **21**<sub>closed</sub> vorzuliegen, wie eindeutig aus den NMR-Spektren abzulesen ist. Weiterhin wurden auch mit Komplex **21**

Hochtemperatur-NMR-Studien durchgeführt, um die Stabilität der Ru-H-B-Bindung im Vergleich zu Komplex **19** einzuordnen. Dabei wird ein ähnliches Verhalten beobachtet, doch tritt die Koaleszenz der  $^{19}\text{F}$ -NMR-Signale beim Cp\*-Komplex **21** erst bei  $100^\circ\text{C}$  auf und nicht wie bei **19** schon bei  $70^\circ\text{C}$ . Dieser beträchtliche Unterschied deutet darauf hin, dass die Ru-H-B-Bindung in **21** stabiler ist als in **19**.

Die zyklische Konformation von Komplex **21** konnte auch über die Molekülstruktur verifiziert werden. Durch langsames Abkühlen einer heißen, übersättigten Pentanlösung, war es möglich von Verbindung **21** Kristalle zu erhalten, die eine röntgenkristallographische Strukturaufklärung des Komplexes erlaubten (Abbildung 4.11). Das bifunktionelle Rutheniumhydrid **21** kristallisiert demnach in der monoklinen Raumgruppe  $P 2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Der Ruthenium-Hydrid-Abstand  $d(\text{Ru-H})$  beträgt  $167.9\text{ pm}$  (Tabelle 4.4) und ist damit etwas länger, entspricht aber im Rahmen der Messmethode dem Abstand in Verbindung **19** ( $160.6\text{ pm}$ ). Der Wert für  $d(\text{B-H})$  liegt mit  $141.5\text{ pm}$  etwas unter dem entsprechenden Wert von **19** ( $144.6\text{ pm}$ ), was insgesamt andeutet, dass das Hydrid etwas stärker an das Bor bindet und etwas schwächer ans Ruthenium. Diese Beobachtung lässt sich über den Cp\*-Liganden erklären, der einerseits mehr Elektronendichte als ein Cp-Ligand zum Ruthenium doniert, unter Verlängerung der Ru-H-Bindung, andererseits aufgrund des sterischen Einflusses eine Abstoßung der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Substituenten bedingt, so dass insgesamt in eine leichte Verlängerung des  $\text{Ru}\cdots\text{B}$ -Abstandes auf  $292.2\text{ pm}$  resultiert. Zudem führt der Cp\*-Ligand zu einer vollkommen anderen Packung der Moleküle im Kristall. Im Allgemeinen stimmen die Strukturen von **19** und **21** aber weitestgehend überein.

**Tabelle 4.4.** Ausgewählte Strukturparameter der Molekülstruktur von Verbindung **21**.

	$d / \text{pm}$		$d / \text{pm}$		$\angle / \text{Grad}$
Ru-H	167.9	C $\equiv$ O	114.9	Ru-H-B	141.5
H-B	141.5	Ru $\cdots$ B	292.2	Ru-C $\equiv$ O	174.4
Ru-P	232.4	$\emptyset$ Ru-C $_{\text{Cp}}$	223.8	H-Ru-P	86.4
Ru-CO	186.0	Ru-Cp $_{\text{Center}}$	187.5	H-Ru-CO	91.3



**Abbildung 4.11.** Molekülstruktur von Verbindung **21** (*links*) und Ausschnitt der Kristallpackung (*rechts*). Die Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 sind der besseren Übersicht halber nicht dargestellt.

#### 4.2.4 Vergleich der bifunktionellen Rutheniumhydridkomplexe

Ein offensichtlicher Unterschied zwischen Komplex **16**, der mit einem schwach Lewis-aziden Boranrest funktionalisiert ist und den Komplexen **19** und **21** mit stärker Lewis-aziden  $B(C_6F_5)_2$ -Gruppen besteht darin, dass **16** in Lösung überwiegend in der offenen Konformation  $16_{open}$  vorliegt wohingegen **19** und **21** die metallazyklische Konformation einnehmen. Im Festkörper nehmen jedoch alle drei Verbindungen die geschlossene Konformation ein, was darauf schließen lässt, dass die zyklische Form der Komplexe eine etwas niedrigere Enthalpie aufweist als die offene.

Um ein genaues Verständnis der Bindungssituation zwischen Lewis-Säure und Ru-H-Bindung zu erhalten, wurden die Kristallstrukturen mit dichtefunktionaltheoretischen Methoden (DFT) optimiert. Dazu wurde das von GRIMME auf Dispersionswechselwirkungen parametrisierte Funktional B97-D verwendet.<sup>[111]</sup> Einige Parameter der computerchemisch optimierten Strukturen von **16**, **19** und **21** sind in Tabelle 4.5 aufgelistet. Beim Vergleich der Werte fällt auf, dass die kristallographisch bestimmten Ru-H-Abstände stets um 5 bis 9 pm kürzer ausfallen als die berechneten Werte, die B-H-Bindungslängen hingegen jeweils um 1 bis 6 pm länger sind. Bei den Bindungswinkeln passen Messung und Berechnung gut zusammen. Interessant ist aber, dass die Rechnungen den kristallographisch beobachteten Trend bestätigen: Mit zunehmender Lewis-Säurestärke und Basizität des Hydrids nimmt der Ru-H-Abstand von **16** über **19** zu **21** stetig zu und der B-H-Abstand kontinuierlich ab.

**Tabelle 4.5.** Vergleich von kristallografisch und rechnerisch bestimmten Strukturparametern.

	<b>16</b>		<b>19</b>		<b>21</b>	
	X-Ray	DFT	X-Ray	DFT	X-Ray	DFT
	<i>d</i> / pm	<i>d</i> / pm	<i>d</i> / pm	<i>d</i> / pm	<i>d</i> / pm	<i>d</i> / pm
Ru-H	158.7	163.8	160.6	169.7	167.9	173.6
H-B	152.2	151.1	144.6	138.7	141.5	138.3
C≡O	115.3	116.4	115.4	116.1	114.9	116.3
	∠ / Grad	∠ / Grad	∠ / Grad	∠ / Grad	∠ / Grad	∠ / Grad
Ru-H-B	152.4	151.8	143.0	143.4	141.5	141.7
H-Ru-P	80.9	83.7	85.5	85.5	86.4	85.2
H-Ru-CO	89.7	89.4	94.6	92.5	91.3	91.0

Rechnungen auf dem def2-TZVP Niveau mit B97-D in der Gasphase

Nach dieser Beobachtung stellt sich die Frage, ob der Trend fortgesetzt werden kann, wenn die Substituenten am Cp-Liganden noch größer werden bzw. ob es ab einem gewissen Zeitpunkt zur Bindungsspaltung der Ru-H-B-Brücke kommt. Um dem nachzugehen wurden ausgehend von der Molekülstruktur von **21** noch drei weitere Derivate mit *iso*-Propyl-, Phenyl- und *tert*-Butyl-Gruppen am

Cyclopentadienylliganden computerchemisch berechnet (Abbildung 4.12). Dabei stellte sich heraus, dass zwar die Ru-H-Bindung für das *iso*-Propyl und das *tert*-Butyl-Derivat ebenfalls zunimmt, doch dass sich der Trend für die B-H-Bindungslänge nicht fortsetzt. Ausgehend von **21** steigt die B-H-Bindungslänge stetig an und erreicht mit dem *tert*-Butyl-substituierten Derivat **tBu-21** ein Maximum von 145.9 pm bei gleichzeitigem Ru-H-Abstand von 184.8 pm. Auffällig dabei ist, dass sich die Ru-H-Bindung relativ zum Wert von **19** um 9 % gestreckt hat, die B-H-Bindung jedoch nur um 5 %. Dies kann als Indiz dafür angesehen werden, dass die B-H-Bindung stärker ausfällt als die Ru-H-Bindung, was wiederum die Frage aufwirft, ob es möglich ist, das Hydrid durch die Lewis-Säure vollständig vom Ruthenium zu abstrahieren.

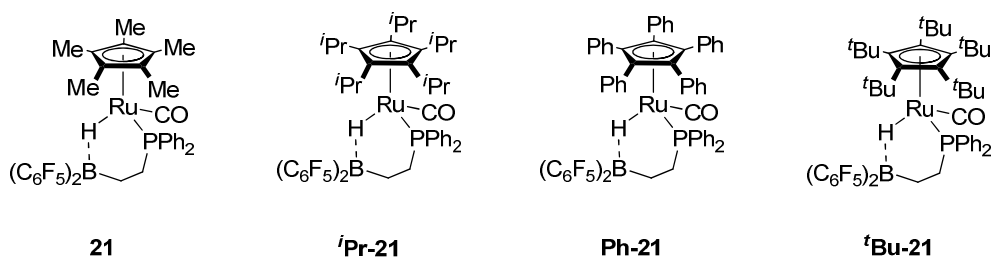


Abbildung 4.12. Computerchemisch berechnete Derivate des bifunktionellen Komplexes **21**.

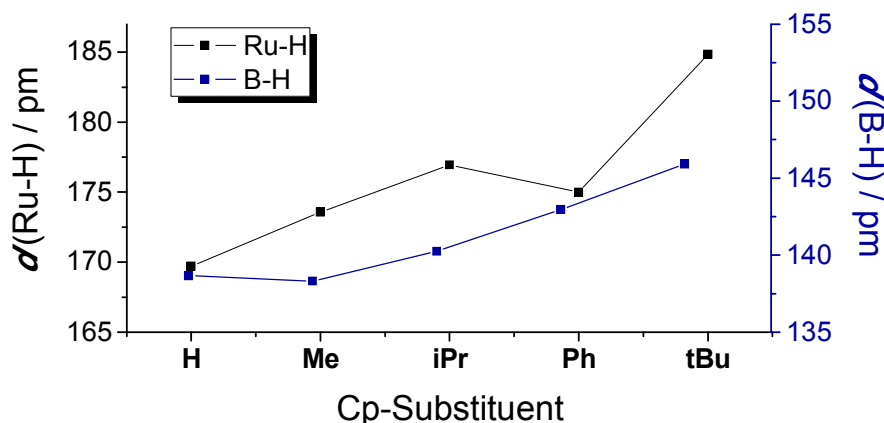
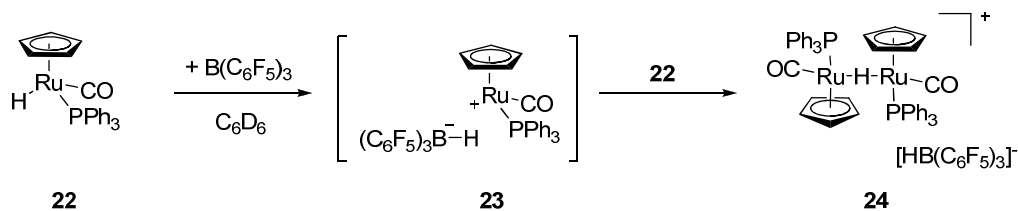


Abbildung 4.13. Graphische Auftragung computerchemisch berechneter Ru-H- und B-H-Bindungslängen.

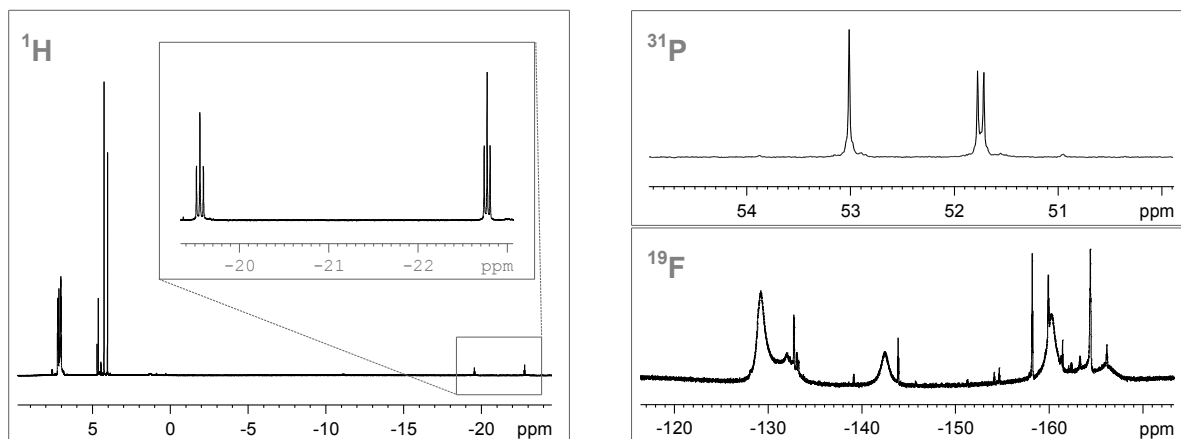
In der Literatur sind nur wenige Beispiele beschrieben, bei denen Hydridliganden von Übergangsmetallkomplexen durch Lewis-Säuren abstrahiert wurden.<sup>A</sup> In den meisten der Fälle erfolgte die Hydridübertragung auf die starke Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , die das entsprechende Hydridion von  $\text{Zr}$ -<sup>[222a, 251]</sup>,  $\text{Ti}$ -<sup>[252]</sup> oder  $\text{Nb}$ -Komplexen<sup>[253]</sup> abstrahiert. Von BULLOCK *et al.* wurde untersucht inwiefern Hydridionen von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]$ -Fragmenten auf Tritylkationen übertragen werden können.<sup>[250]</sup> Dabei fanden sie heraus, dass das Hydrid der Ru-H-Bindung zwar sehr schnell abstrahiert werden kann (von den Autoren mit dem Terminus *high hydricity* bedacht), die Ru-H-Bindung aber auch als Nukleophil reagiert, indem sie mit einem zweiten  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})(\text{H})]$ -Fragment dimerisiert. Bei allen bisher in der Literatur beschriebenen Systemen zur Hydridabstraktion handelt es sich aber um intermolekulare Systeme.

<sup>A</sup> Abgesehen von Protonierungen, bei denen das Proton selbst als Lewis-Säure betrachtet werden kann!

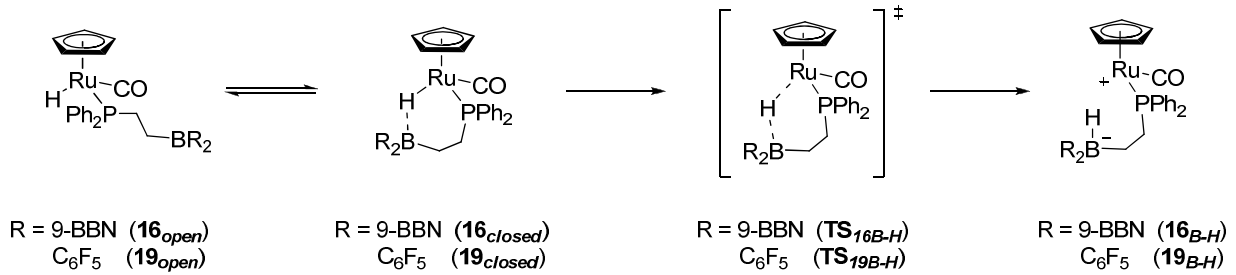


**Schema 4.12.** Hydridabstraktion von **22** mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  unter Bildung der dimeren Spezies **24**.

In einem Vergleichsexperiment an Komplex **22** sollte der Frage nachgegangen werden, inwieweit es möglich ist, durch starke Lewis-Säuren Hydridliganden aus den vorliegenden Rutheniumhydridkomplexen zu abstrahieren. Dazu wurden in NMR-Untersuchungen äquimolare Mengen an Rutheniumhydrid **22** und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  zusammengegeben (Schema 4.12). Das resultierende  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum weist jeweils im Integralverhältnis von 5:4 zwei neue Cp-Signale bei 4.04 und 4.26 ppm sowie zwei neue Hydridsignale bei -19.56 und -22.77 ppm auf, die zu Triplets aufgespalten sind ( $^2J_{\text{HP}} = 15.6$  bzw. 13.3 Hz, Abbildung 4.14 links). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum werden zwei neue Signale bei 53.0 und 51.7 ppm erhalten, wobei letzteres zum Dublett aufgespalten ist ( $J = 19.6$  Hz, Abbildung 4.14 rechts). Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei -24.6 ppm und im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum können zwei Sätze á drei stark verbreiteter Signale beobachtet werden. Über einen Vergleich der spektroskopischen Daten mit Literaturwerten konnte das Produkt eindeutig als das dimere Kation **24** identifiziert werden, das dort auf anderem Weg erhalten wurde.<sup>[254]</sup> Ein stark verbreitetes Quartett im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 3.88 ppm ( $^1J_{\text{HB}} = 87$  Hz) belegt zudem die Bildung des Anions  $[\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ .<sup>[255]</sup> Dabei liegt **24** in Abhängigkeit der Koordination an den Rutheniumzentren als Paar zweier diastereomerer Komplexe vor, die das Auftreten der zwei beobachteten Signalsätze erklären. Mit der starken Lewis-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  kann somit der Hydridligand aus **22** vollständig abstrahiert werden und das koordinativ ungesättigte Produkt **23** stabilisiert sich durch Dimerisierung mit einem weiteren Molekül **22**, ähnlich wie es für  $\text{Cp}^*\text{Ru}$ -Komplexe beschrieben wurde.<sup>[250]</sup> Wird die gleiche Reaktion mit nur einem halben Äquivalent  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  durchgeführt, werden dieselben Spezies im selben Verhältnis zueinander gebildet, unter unvollständigem Umsatz. In koordinierenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran wird die Reaktion hingegen vollständig unterdrückt. Ebenso findet keine Reaktion statt, wenn H-9-BBN anstelle von  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  eingesetzt wird.

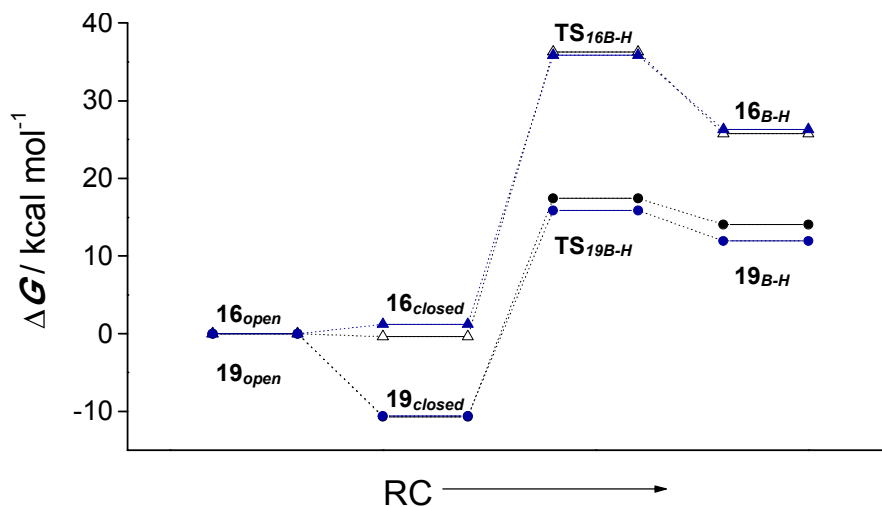


**Abbildung 4.14.** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ - (links),  $^{31}\text{P}$ - (rechts oben) und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren (rechts unten) der Umsetzung von **22** mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ . Aufgenommen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei Raumtemperatur und 400 MHz.



**Schema 4.13.** Computerchemisch berechnete Reaktionssequenz zur Hydridabstraktion durch die Lewis-Säure.

Um zu untersuchen, ob auch mit den vorliegenden bifunktionellen Komplexen eine intramolekulare Hydridabstraktion möglich ist, wurde die Sequenz des Hydridübertrags von Ruthenium auf Bor für die Komplexe **16** und **19** computerchemisch berechnet (Schema 4.13). Für Verbindung **16** mit dem schwach Lewis-aziden 9-BBN-Rest ergab diese Berechnung im Einklang mit den zuvor beschriebenen NMR-spektroskopisch gewonnenen Ergebnissen (vgl. Abbildung 4.5), dass das vorgelagerte Gleichgewicht zwischen **16<sub>open</sub>** und **16<sub>closed</sub>** nahezu thermoneutral ist (Abbildung 4.15). **16<sub>closed</sub>** ist gegenüber **16<sub>open</sub>** gemäß Gasphasenrechnung nur um  $-0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  begünstigt, im Lösungsmittel Methanol sogar um  $+1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  benachteiligt. Für die sich anschließende Hydridabstraktion wäre mit dem Übergangszustand **TS<sub>16B-H</sub>** jedoch eine Energiebarriere von  $+36.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $+35.9$  im Lösungsmittel) zu überwinden. Anders im Fall des  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -funktionalisierten Komplexes **19**. Dort ist **19<sub>closed</sub>** gegenüber **19<sub>open</sub>** um  $-10.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $-10.6$ ) energetisch begünstigt, was sich ebenfalls mit den spektroskopischen Beobachtungen deckt. Für **19** liegt auch der Übergangszustand **TS<sub>19B-H</sub>** nur  $+28.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $+26.5$ ) über dem Niveau von **19<sub>closed</sub>**. Aus kinetischer Sicht wäre eine Hydridabstraktion für **19** somit durchaus möglich. Sowohl für **16** als auch für **19** wird jedoch die makroskopische Beobachtung der resultierenden Spezies **16<sub>B-H</sub>** und **19<sub>B-H</sub>** aus thermodynamischen Gründen scheitern: Beide Reaktionen verlaufen stark endergon, **19<sub>B-H</sub>** liegt  $+24.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $+22.5$ ) über dem Niveau von **19<sub>closed</sub>** und **16<sub>B-H</sub>**  $+26.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  ( $+25.1$ ) über **16<sub>closed</sub>**. Nur über Abfangexperimente könnten **16<sub>B-H</sub>** und **19<sub>B-H</sub>** indirekt nachzuweisen sein.



**Abbildung 4.15.** Energieprofil der intramolekularen Hydridabstraktion für die Komplexe **16** (Δ) und **19** (○) in der Gasphase und im Lösungsmittel Methanol (**16** ▲, **19** ●). Berechnet mit B97-D / def2-TZVP.

**Tabelle 4.6.** Vergleich von experimentell bestimmten und berechneten IR-Banden für **16** und **19**.

	<b>16</b>			<b>19</b>		
	Beob.	<b>16<sub>open</sub></b>	<b>16<sub>closed</sub></b>	Beob.	<b>19<sub>open</sub></b>	<b>19<sub>closed</sub></b>
	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$
$\nu(\text{CO})$	1948	1927	1947	1985	1935	1971
$\nu(\text{RuH})$	1767	1987	1802	--	1991	1751

Rechnungen auf dem def2-TZVP Niveau mit B97-D in der Gasphase

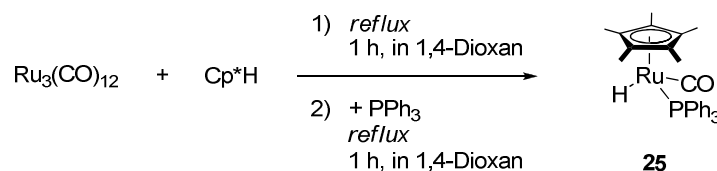
Abschließend soll noch ein interessanter Aspekt diskutiert werden, der bei der Gegenüberstellung der IR-Spektren der drei bifunktionellen Rutheniumkomplexe auffällt. Und zwar kann die Festkörperkonformation der Verbindungen über einen Vergleich der CO-Banden mit berechneten Spektren der Komplexe erhalten werden. Die drei Komplexe weisen im ATR-IR-Spektrum experimentell bestimmte, intensive Banden für die C≡O-Streckschwingung bei  $1948 \text{ cm}^{-1}$  (**16**),  $1985 \text{ cm}^{-1}$  (**19**) bzw.  $1951 \text{ cm}^{-1}$  (**21**) auf. Vergleicht man diese nun mit berechneten IR-Spektren sowohl der offenen als auch der zyklischen Konformation der Komplexe, erkennt man eine deutliche Übereinstimmung mit den CO-Bandenlagen von **16<sub>closed</sub>** ( $1947 \text{ cm}^{-1}$ ), **19<sub>closed</sub>** ( $1971 \text{ cm}^{-1}$ ) und **21<sub>closed</sub>** ( $1950 \text{ cm}^{-1}$ ) (Tabelle 4.6). So ist es möglich die Konformation der Komplexe im Festkörper eindeutig über den Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten IR-Daten zu bestimmen, ohne dass Kristallstrukturanalysen notwendig sind.

Weiterhin fällt auf, dass die Wellenzahlen der experimentell bestimmten CO-Schwingung von **16** ( $1948 \text{ cm}^{-1}$ ) und **21** ( $1951 \text{ cm}^{-1}$ ) untereinander sehr ähnlich sind, sich jedoch deutlich von dem Wert für **19** ( $1985 \text{ cm}^{-1}$ ) unterscheiden. Derselbe Trend wird auch in den Verschiebungen für das Carbonylkohlenstoffatom in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Verbindungen gefunden. Dort beobachtet man die entsprechenden Signale für **16** und **21** jeweils bei 206.0 ppm und das für **19** bei 202.8 ppm. Der  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -funktionalisierte Cp-Komplex **19** nimmt hier gegenüber **16** und **21** eine Sonderstellung ein, die auf eine abweichende elektronische Struktur dieser Spezies hindeutet. Korrelationen zu röntgenkristallographisch oder computerchemisch bestimmten Bindungslängen konnten jedoch nicht festgestellt werden.

#### 4.2.5 Weitere Syntheseversuche

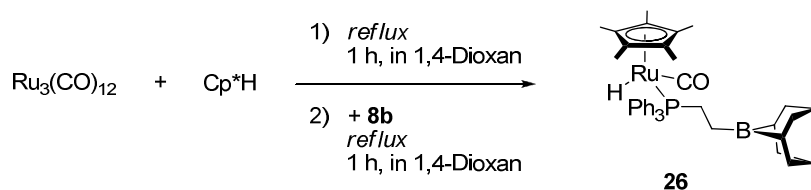
In diesem Unterkapitel werden noch weitere Synthesen vorgestellt, die im Rahmen des Projekts durchgeführt wurden, jedoch nicht zu bifunktionellen Komplexen geführt haben oder Varianten der bisher diskutierten Syntheserouten darstellen.

Als Vergleichsstandards für Reaktivitätsstudien an den bifunktionellen Komplexen **16**, **19** und **21** wurden die literaturbekannteren<sup>[237, 248]</sup> Triphenylphosphankomplexe  $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  **22** und  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  **25** hergestellt. Die Synthese von **22** erfolgte dabei in direkter Anlehnung an die Literaturvorschrift von KNOX *et al.*<sup>[237]</sup> Für die Synthese des Analogons **25** wurde die in dieser Arbeit neu vorgestellte Syntheseroute für Cp\*-Hydridkomplexe verwendet (Schema 4.14).



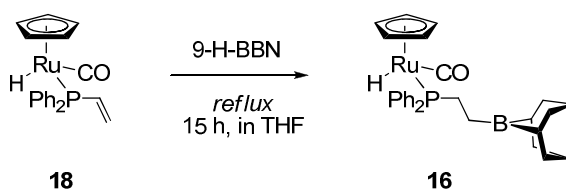
**Schema 4.14.** Synthese des Triphenylphosphankomplexes **25**.

Nach derselben Methode wurde ausgehend von Trirutheniumdodecacarbonyl und Pentamethylcyclopentadien versucht das Cp\*-Analogon zu **16** mit schwach Lewis-azider 9-BBN-Funktionalität zu synthetisieren (Schema 4.15). Dabei wurde eine neue Spezies erhalten, die gemäß <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Verbindung **26** entspricht. Auch diese Spezies weist ein Hydridsignal bei -13.1 ppm auf, das die charakteristische Aufspaltung zu zwei Dubletts (<sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 28.0 Hz) im Integralverhältnis von etwa 4:1 zeigt, die auch schon für den Cp-Komplex **16** beobachtet wurde. Allerdings verläuft die Umsetzung zu **26** nicht quantitativ, so dass nach der Reaktion noch Reste des Phosphan-Boran-Liganden **8b** und des intermediär gebildeten Komplexes [Cp\*Ru(H)(CO)<sub>2</sub>] vorliegen. Eine chromatografische Aufreinigung des Produktes wie im Fall des Vinylkomplexes **20** war für den Boran-funktionalisierten Komplex **26** jedoch nicht zersetzungsfrei möglich. Da **26** jedoch aufgrund der nur schwach Lewis-aziden Boranfunktionalität nicht der Zielstruktur dieser Arbeit entsprach, wurden keine weiteren Syntheserouten getestet um den Komplex als Reinsubstanz zu isolieren.

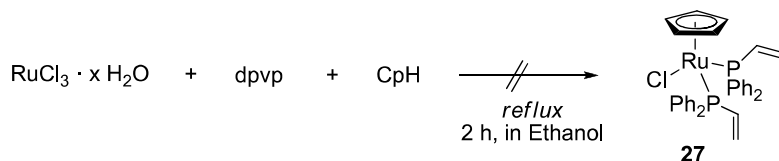


**Schema 4.15.** Syntheseversuch des 9-BBN-funktionalisierten Komplexes **26**.

In Analogie zur Umsetzung des Cp-Vinylkomplexes **18** mit PIERs-Boran HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zur Synthese von **19** wurde außerdem versucht den 9-BBN-funktionalisierten Komplex **16** durch Hydroborierung von **18** herzustellen (Schema 4.16). Dazu wurde **18** für 15 h mit dem Dimer H-9-BBN in Tetrahydrofuran unter Rückfluss gekocht. Auch nach dieser Methode konnte **16** isoliert und anhand der NMR-Spektren identifiziert werden. Allerdings war die Umsetzung zu **18** nicht vollständig und der auf diese Weise erhaltene Komplex **16** wies in geringen Mengen noch weitere unidentifizierte Nebenprodukte auf, die nach der zuvor beschriebenen Synthesemethode für **16** nicht beobachtet wurden.

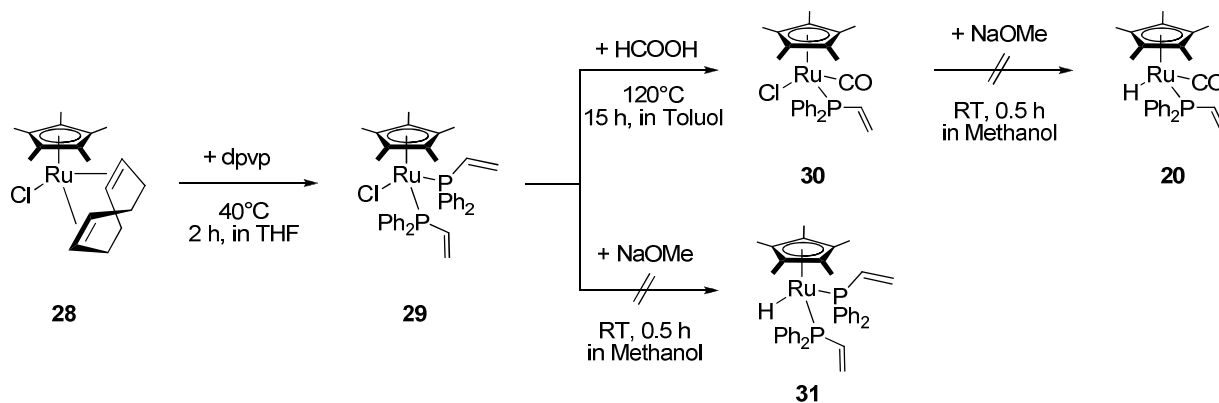


**Schema 4.16.** Syntheseroute für den 9-BBN-funktionalisierten Komplex **16** ausgehend von **18**.



**Schema 4.17.** Syntheseversuch für den *bis*-Vinylphosphankomplex **27**.

Nach Erhalt der *mono*-Boran-funktionalisierten, Komplexe **16**, **19** und **21** sollte ferner versucht werden, analoge *bis*-Boran-funktionalisierte Verbindungen herzustellen. Für Rutheniumkomplexe des Typs  $[\text{CpRu}(\text{X})(\text{PR}_3)_2]$  geht die klassische Route von Ruthenium(III)chlorid aus, das in Ethanol mit Cyclopentadien und einem entsprechenden Phosphanliganden umgesetzt wird.<sup>[256]</sup> In der vorliegenden Arbeit konnte diese Synthese für Komplexe mit Triphenylphosphanliganden reproduziert werden. Die Umsetzung unter identischen Bedingungen mit Diphenylvinylphosphan als Ligand lieferte jedoch stets ein undefiniertes Gemisch aus mindestens fünf verschiedenen Cp-Spezies und sieben Hauptsignalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Schema 4.17). Die alternative Route zum Erhalt von **27** durch Ligandenaustausch<sup>[247]</sup> am Komplex  $[\text{CpRu}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$  scheiterte hingegen an der Abtrennung des Liganden, da **27** und  $\text{PPh}_3$  sehr ähnliche Löslichkeitseigenschaften aufweisen. Auf eine weiterführende Methodenentwicklung zur Synthese von **25** wurde daher an dieser Stelle verzichtet.

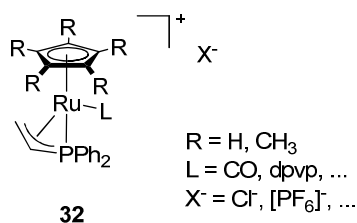


**Schema 4.18.** Syntheserouten ausgehend vom Cp\*-Komplex **28**.

Für *bis*-Boran-funktionalisierte Rutheniumkomplexe mit Cp\*-Liganden wurde der kommerziell erhältliche cod-Komplex **28** als Ausgangsverbindung gewählt (Schema 4.18). Für diese Verbindung ist in der Literatur die Umsetzung zum Triphenylphosphankomplex  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$  beschrieben, die im Rahmen dieser Arbeit reproduziert und ohne Probleme auf Diphenylvinylphosphanliganden übertragen werden konnte.<sup>[257]</sup> So war es möglich den bisher nicht in der Literatur beschriebenen Komplex **29** als gelben pulverförmigen Feststoff zu isolieren und spektroskopisch zu charakterisieren. Ausgehend von **29** kann einerseits eine alternative Syntheseroute für den Vinylkomplex **20** eingeschlagen werden oder der Chlorid- gegen einen Hydridliganden ausgetauscht werden, um anschließend die Doppelbindungen des Komplexes zu hydroborieren. Die Substitution eines Diphenylvinylphosphanliganden in Komplex **29** durch CO erfolgte in Anlehnung an Literaturvorschriften<sup>[248]</sup> für ähnliche Rutheniumkomplexe über die

thermische Zersetzung von Ameisensäure zu CO, so dass der Carbonylkomplex **30** isoliert und erstmalig spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Ein Chlorid-Hydrid-Austausch<sup>[249, 256]</sup> führte jedoch sowohl ausgehend von **29** als auch von **30** zu ähnlich undefinierten Produktgemischen wie beim zuvor beschriebenen Syntheseversuch von **27**.

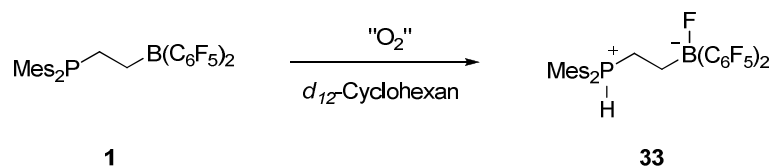
Diese Experimente werfen die Frage auf, warum in einigen Reaktionen Triphenylphosphan problemlos gegen Diphenylvinylphosphan ausgetauscht werden kann und in anderen nicht. Bei Betrachtung der Versuchsbedingungen fällt auf, dass alle Umsetzungen, die mit dpvp nicht funktionierten, in sehr polaren, protischen Lösungsmitteln stattgefunden haben. Alle Synthesen, die erfolgreich waren, wurden hingegen in weniger polaren, nicht protischen Lösungsmitteln durchgeführt. Dazu haben VINCENTI *et al.* festgestellt, dass Komplexe des Typs [CpRu(Cl)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] beim Lösen in sehr polaren Lösungsmitteln dazu neigen, Chloridliganden abzuspalten und stattdessen Solvensmoleküle S unter Bildung von Ionenpaare [CpRu(S)(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl zu koordinieren.<sup>[247]</sup> Diese Information ist essentiell zum Verständnis der zuvor beschriebenen Reaktivitätsmuster. Denn im Gegensatz zu vielen anderen Monophosphanliganden besitzt Diphenylvinylphosphan die Möglichkeit seine Haptizität zu wechseln. Nur über das Phosphoratom koordiniert, liegt dpvp als  $\eta^1$ -Ligand vor. Wird jedoch in polaren Lösungsmitteln ein Chloridligand abgespalten, entsteht eine freie Koordinationsstelle und dpvp kann als  $\eta^3$ -Ligand binden, in Form kationischer Phosphaallylkomplexe **32** (Abbildung 4.16).<sup>[258]</sup> Dieser zusätzliche Bindungsmodus eröffnet neue Reaktionspfade und führt dazu, dass die zuvor beschriebenen Reaktionen mit dpvp unselektiver ablaufen als mit PPh<sub>3</sub>-Liganden.



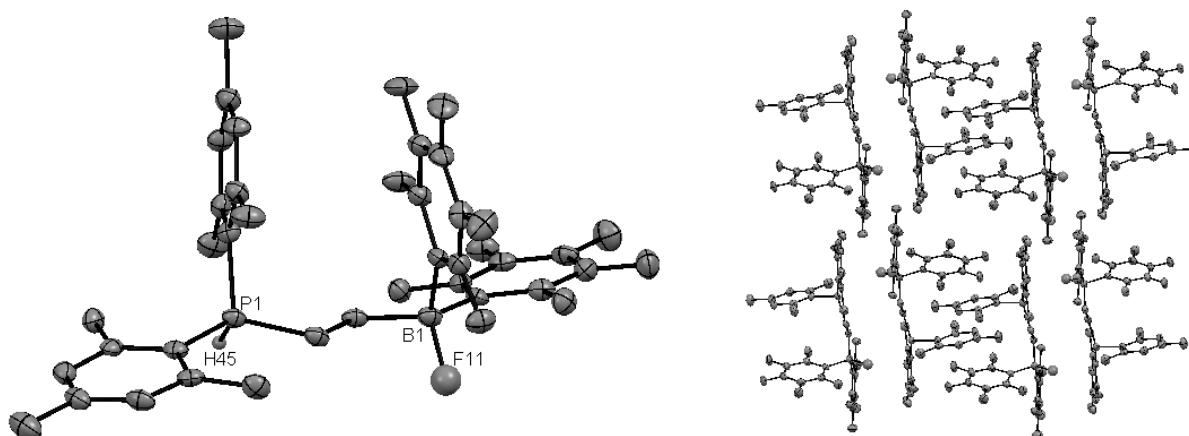
**Abbildung 4.16.** Allgemeine Struktur eines Cp-Rutheniumkomplexes mit Phosphaallylliganden.

Zuletzt soll noch das Produkt einer Reaktion vorgestellt werden, die im Rahmen der Synthese des Phosphan-Boran-Liganden **1** beobachtet wurde. Wurde eine klare Cyclohexanlösung von **1** in einem mit Schraubdeckel verschlossenen Gefäß für einige Tage stengelassen, führte dies zur Bildung von feinen farblosen Nadeln am Boden des Gefäßes. Eine Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle ergab, dass es zur Bildung eines HF-Adduktes von **1** mit der Struktur **33** gekommen ist (Abbildung 4.17). Produkt **33** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 mit zwei Molekülen in jeder Elementarzelle und drei eingeschlossenen Cyclohexanmolekülen. Lässt man die entsprechende Lösung von **1** in demselben Gefäß wie zuvor für dieselbe Zeit in der *glovebox* stehen, findet keine Umsetzung statt. Daraus kann geschlossen werden, dass für die Umsetzung Luftsauerstoff von Nöten ist. Es könnte somit durch Undichtigkeiten im Deckel des Gefäßes zu einer oxidativen Zersetzung von **1** unter Freisetzung von Spuren HF-Gases

gekommen sein, die sofort von weiteren Molekülen **1** in Form des Addukts **33** gebunden wurden (Schema 4.19). Weiterführende mechanistische Untersuchungen hierzu wurden jedoch nicht durchgeführt.



**Schema 4.19.** Möglicher Weg der Zersetzung von **1** zum HF-Addukt **33**.



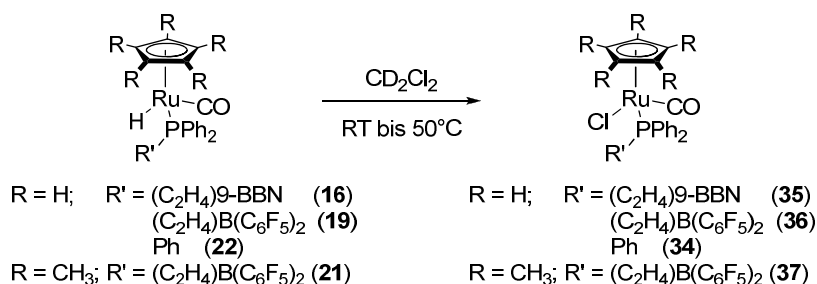
**Abbildung 4.17.** Molekülstruktur von Verbindung **33** (*links*) und Ausschnitt der Kristallpackung (*rechts*). Die Wasserstoffatome mit Ausnahme von H45 sind der besseren Übersicht halber nicht dargestellt.

### 4.3 Reaktivität der bifunktionellen Rutheniumhydridkomplexe

Nach der Beschreibung von Synthese und Charakterisierung der bifunktionellen Komplexe **16**, **19** und **21** sollen in diesem Kapitel typische Reaktivitätsmuster der Verbindungen diskutiert und Unterschiede zwischen den verschiedenen funktionalisierten Komplexen untersucht werden. In den ersten drei Abschnitten wird in Vergleichsstudien die Reaktivität der Hydridliganden gegenüber H-Cl- und H-D-Austausch sowie deren Protonierung betrachtet. Abschließend wird in vier Kapiteln die Reaktivität der bifunktionellen Komplexe hinsichtlich der Aktivierung kleiner Moleküle erörtert.

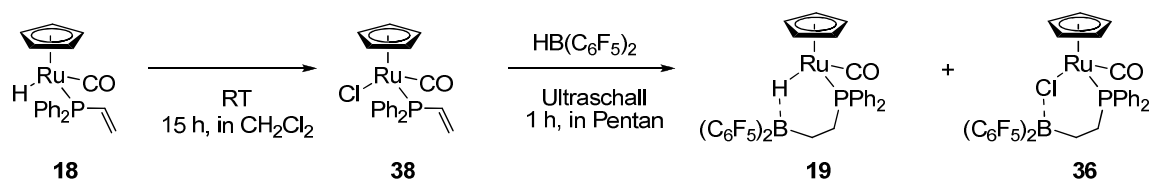
#### 4.3.1 H-Cl-Austausch in chlorierten Lösungsmitteln

Für verschiedene Metallhydridkomplexe ist bekannt, dass sie in chlorierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform einem Hydrid-Chlorid-Austausch unterliegen.<sup>[259]</sup> Im speziellen Fall von Cyclopentadienylkomplexen ist dieser Austausch sogar als Synthesemethode für die entsprechenden Chloridkomplexe genutzt worden.<sup>[237]</sup>



**Schema 4.20.** Untersuchung des H-Cl-Austausches an funktionalisierten Rutheniumhydridkomplexen.

Um das Verhalten der bifunktionellen Komplexe **16**, **19** und **21** gegenüber einem H-Cl-Austausch zu untersuchen, wurden sie in deuteriertem Dichlormethan gelöst und der Reaktionsfortschritt per NMR-Spektroskopie verfolgt (Schema 4.20). Als Vergleichssubstanz wurde der unfunktionalisierte Triphenylphosphankomplex **22** auf dieselbe Weise behandelt. Dabei zeigte **22** nach 1.5 h bei Raumtemperatur 20 % Umsatz zum Chloridkomplex **34** und war nach 6 h vollständig abreagiert. Der 9-BBN-funktionalisierte Komplex **16** wies in den Spektren nach 21 h bei Raumtemperatur erst 5 % Umsatz zum Chloridkomplex **35** auf. Nachdem die Reaktionslösung jedoch für 2 h auf 50°C erwärmt wurde, reagierte auch **16** vollständig zu **35**. Anders im Fall der B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierten Komplexe **19** und **21**. Hier konnte auch nach 24 h bei Raumtemperatur und zweistündigem Erhitzen auf 50°C kein Anzeichen für die Bildung der chlorierten Spezies **36** und **37** gefunden werden. Der H-Cl-Austausch ist somit durch die Lewis-Säurefunktionalisierung deutlich verlangsamt bzw. unterdrückt worden. Durch die Ausbildung der Ru-H-B-Brücke ist das Hydrid gegen den Austausch geschützt, im Gegensatz zu unfunktionalisierten Rutheniumhydridkomplexen.

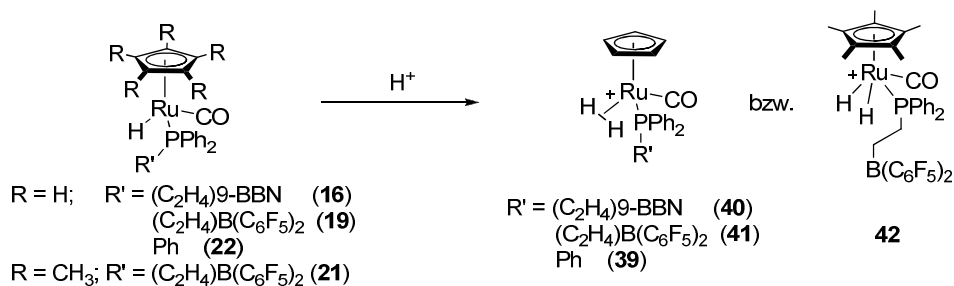


**Schema 4.21.** Syntheseversuch des funktionalisierten Chloridkomplexes **36** durch H-Cl-Austausch an **18**.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte ein Versuch unternommen werden den funktionalisierten Chloridkomplex **36** auf anderem Wege herzustellen. Dazu wurde der entsprechende Vinylkomplex **18** für 15 h bei Raumtemperatur in Dichlormethan rühren gelassen, was zur quantitativen Bildung des chlorierten Vinylkomplexes **38** führte. Die sich anschließende Hydroborierung von **38** mit PIERs-Boran verlief jedoch höchst unselektiv. Zwar enthielt das Reaktionsgemisch nach der Umsetzung ein Hauptprodukt, das gemäß NMR-Spektren dem chlorierten Komplex **36** entsprechen könnte, doch wurde auch zu etwa 20 % der Hydridkomplex **19** gebildet. Offensichtlich wirkt PIERs-Boran unter den gegebenen Bedingungen als Reduktionsmittel, so dass **38** anteilig zum Hydridkomplex **18** reduziert und erst dann hydroboriert wird.

#### 4.3.2 Protonierung durch Brønsted-Säuren

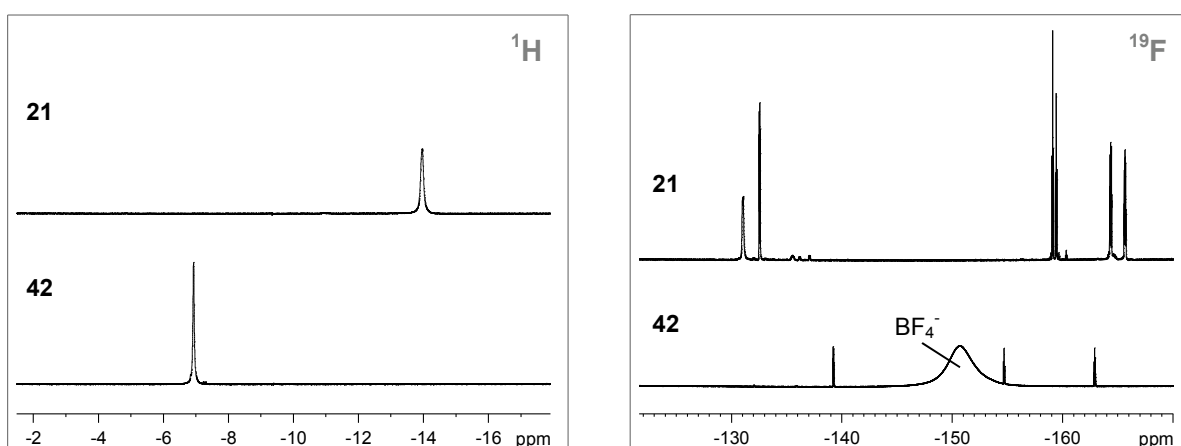
Hydridliganden verfügen über eine gewisse Basizität, die in den vorliegenden bifunktionellen Komplexen eine Wechselwirkung mit den Lewis-Säureresten bedingt. Im Folgenden sollte untersucht werden, wie diese Wechselwirkung in einer Konkurrenzsituation mit Brønsted-Säuren beeinflusst wird. Im Allgemeinen können durch Protonierung von Übergangsmetallhydridkomplexen entsprechende nichtklassische Hydride mit *side-on* gebundenem H<sub>2</sub>-Liganden erhalten werden.<sup>[260]</sup> Insbesondere für Rutheniumkomplexe sind diverse Studien unternommen worden, um zu untersuchen inwiefern sich Liganden auf die Bildung solch kationischer H<sub>2</sub>-Komplexe auswirken.<sup>[261]</sup>



**Schema 4.22.** Protonierung der Hydridkomplexe mit Brønsted-Säuren.

Im Fall der neuen bifunktionellen Rutheniumhydride besteht nun insbesondere ein Interesse daran herauszufinden, ob die Komplexe mit Ru-H-B-Bindungen von einer externen Säure protoniert werden können und inwiefern sich eine Protonierung auf die Hydrid-Bor-Bindung auswirkt. Dazu wurden die Komplexe **16**, **19** und **21** sowie der Vergleichskomplex **22** mit verschiedenen Brønsted-Säuren umgesetzt und die Produkte dieser Reaktion spektroskopisch analysiert (Schema 4.22). Bei der Umsetzung der Komplexe mit HBF<sub>4</sub> in Anlehnung an Vorschriften<sup>[262]</sup> von HEINEKEY *et al.* wurde gemäß der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in allen Fällen vollständiger Umsatz der Edukte beobachtet. Stets entsteht auch nur eine neue

Hydridspezies im Bereich von -7 bis -8 ppm, die in Übereinstimmung mit Literaturangaben als breites Singulett vorliegt (Abbildung 4.18 *links*). Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Protonierung der Hydridkomplexe unabhängig von der Stärke der Lewis-Säurefunktion in den bifunktionellen Komplexen zu den entsprechenden Protonierungsprodukten führt. Analoge Beobachtungen wurden auch für die Protonierung mit HBTA gemacht, so dass die Bildung der Komplexe weitgehend unabhängig vom jeweiligen Gegenion stattfindet. Die Protonierungsprodukte **41** und **42** der  $B(C_6F_5)_2$ -funktionalisierten Komplex **19** und **21** weisen im  $^{19}F$ -NMR-Spektrum einen Satz von nur drei Signalen auf (Abbildung 4.18 *rechts*). Es ist also davon auszugehen, dass keine Bor-Hydrid-Wechselwirkung mehr besteht, da die beiden  $(C_6F_5)$ -Gruppen nicht mehr diastereotop sind. Diese These wird auch durch die  $^{11}B$ -NMR-Spektren der protonierten Verbindungen gestützt, deren Signale bei 13.3 ppm bzw. 17.2 ppm auf dreifach koordinierte Borreste hindeuten.



**Abbildung 4.18.** Ausschnitte aus den  $^1H$ - (*links*) und  $^{19}F$ -NMR-Spektren (*rechts*) der Verbindungen **21** und **42**. Aufgenommen in  $CD_2Cl_2$  bei Raumtemperatur und 600 MHz.

Das Protonierungsverhalten der Komplexe bei sehr tiefen Temperaturen ist unterschiedlich. Werden Lösungen der Hydridkomplexe bei  $-50^\circ C$  mit einem zehnfachen Überschuss an  $HBf_4$  zusammengegeben, so werden für den unfunktionalisierten Komplex **22** und den 9-BBN-Komplex **16** direkt die Protonierungsprodukte **39** und **40** beobachtet. Die  $B(C_6F_5)_2$ -funktionalisierten Komplexe **19** und **21** liegen unter diesen Bedingungen allerdings noch vollkommen unprotoniert vor. Erst wenn das Reaktionsgemisch für 30 min auf  $0^\circ C$  behandelt wird, kommt es zur vollständigen Bildung von **41** und **42**. Die Bindung des starken Lewis-Säurerestes an den Hydridliganden verringert somit deutlich dessen Basizität, so dass die Energiebarriere für die Protonübertragung erst bei höheren Temperaturen überschritten wird.

Eine gängige Methode zur Unterscheidung ob nichtklassische Hydridkomplexe oder klassische Dihydridkomplexe vorliegen besteht in der Bestimmung der T1-Relaxationszeiten von den  $^1H$ -NMR-Signalen der Hydridliganden. Dazu wurden Dichlormethanolösungen der Komplexe **16**, **19**, **21** und **22** bei  $-78^\circ C$  mit  $HBf_4$ -Lösung versetzt und bei  $-50^\circ C$  kernresonanzspektroskopisch vermessen. So niedrige Temperaturen sind notwendig, damit die Komplexe stabil bleiben und nicht unter  $H_2$ -Abspaltung oligomerisieren. Außerdem findet bei so niedrigen Temperaturen kein H-Cl-Austausch der Hydridliganden

statt. Zum Vergleich wurden unter denselben Bedingungen auch die Ausgangsverbindungen untersucht. Die auf diese Weise bestimmten T1-Zeiten sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

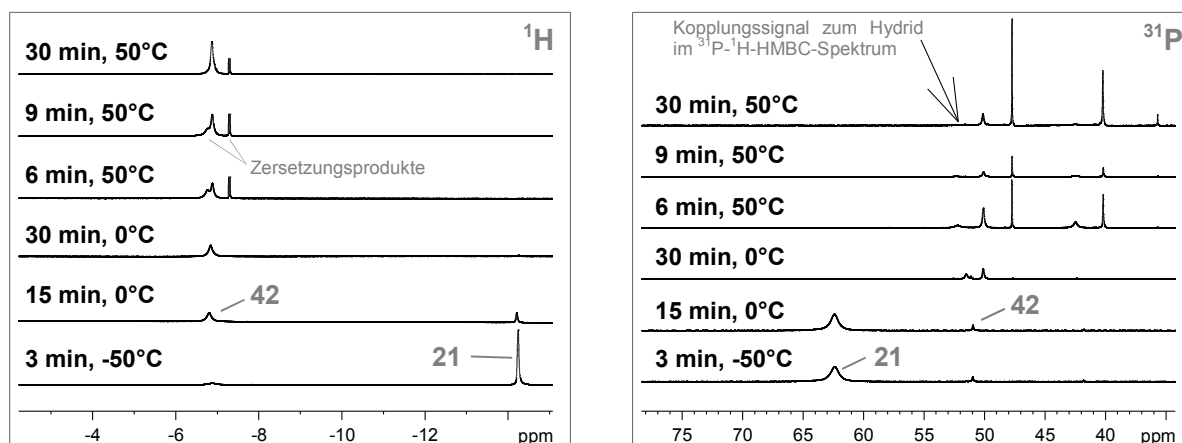
**Tabelle 4.7.** T1-Relaxationszeiten für die bifunktionelle Ruthenium-Hydridkomplexe und deren Protonierungsprodukte.

neutral		kationisch	
	T1		T1
	/ ms		/ ms
<b>22</b>	669	<b>39</b>	15
<b>16</b>	443	<b>40</b>	15
<b>19</b>	205	<b>41</b>	25
<b>21</b>	230	<b>42</b>	808

Die T1-Relaxationszeiten der neutralen Komplexe weisen einen stetigen Trend auf. Der unfunktionalisierte Vergleichskomplex [CpRu(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] **22** zeigt eine T1-Zeit von 669 ms, in einem typischen Bereich für klassische Hydridliganden.<sup>[263]</sup> Mit zunehmender Lewis-Säurestärke der funktionalisierten Komplexe beobachtet man eine Abnahme der Relaxationszeit. So weist der 9-BBN-Komplex **16** eine T1-Zeit von 443 ms auf, die B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierten Komplexe mit Ru-H-B-Bindung **19** und **21** nur noch 205 ms bzw. 230 ms. Dieser Trend kann auf die Bor-Hydrid-Wechselwirkung zurückgeführt werden. Über das Quadrupolmoment des <sup>11</sup>B-Atoms und die zusätzlich möglich Dipol-Dipol-Wechselwirkung stehen weitere Relaxationspfade für die Kernspins des Hydridliganden zur Verfügung, so dass deren T1-Zeiten gegenüber unfunktionalisierten Komplexen verkürzt sind. Je stärker die Wechselwirkung, desto kürzer auch die Relaxationszeit.

Ein gegenläufiger Trend kann für die protonierten Komplexe festgestellt werden. Die sehr kurzen T1-Zeiten der Verbindungen **39**, **40** und **41** weisen eindeutig auf das Vorliegen von nichtklassischen H<sub>2</sub>-Liganden hin.<sup>[261]</sup> Dabei fällt auf, dass für **39** und **40** dieselbe T1-Zeit von 15 ms bestimmt wurde, was darauf schließen lässt, dass keinerlei Wechselwirkung zwischen dem H<sub>2</sub>-Liganden und dem 9-BBN-Rest stattfinden. Doch auch im Komplex **41** deutet die T1-Zeit maximal eine sehr geringe Wechselwirkung an.

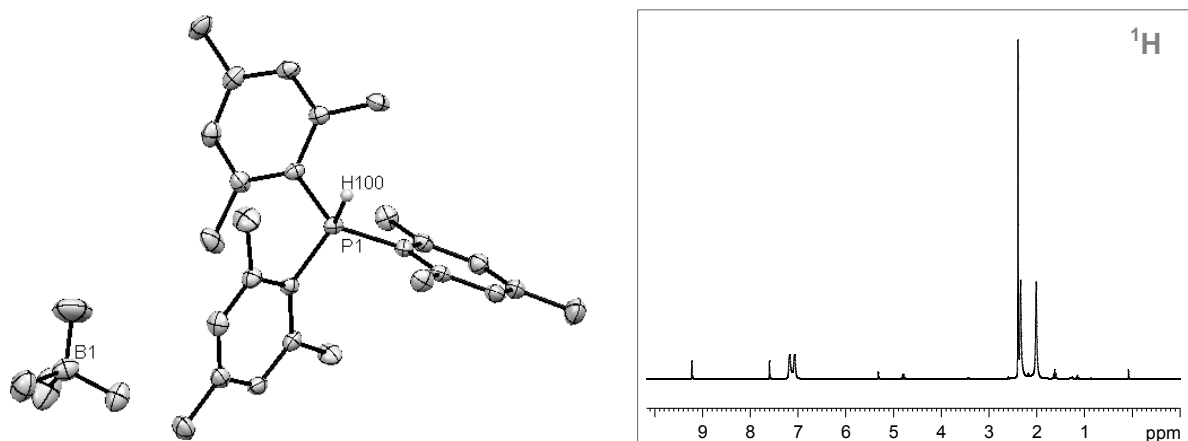
Vollkommen anderes Verhalten zeigt der protonierte Cp\*-Komplexes **42**. Dieser weist eine extrem lange T1-Zeit von 808 ms auf, die das Vorliegen von klassischen Hydridliganden anzeigt. In der Literatur sind über Protonierung erhaltene Cp\*Ru-Dihydridkomplexe beschrieben, die aus den entsprechenden nichtklassischen Hydridkomplexen hervorgehen.<sup>[264]</sup> Demnach liegt auch der bifunktionelle Komplex **42** als kationischer Komplex mit zwei klassischen Hydridliganden vor. Das Auftreten des entsprechenden H<sub>2</sub>-Komplexes konnte für den Cp\*-Komplex **21** allerdings auch in einem zeitaufgelösten NMR-Experiment bei unterschiedlichen Temperaturen nicht nachgewiesen werden. Vielmehr kam es direkt zur Bildung des klassischen Dihydrids, das sich bei höheren Temperaturen zersetzte (Abbildung 4.19).



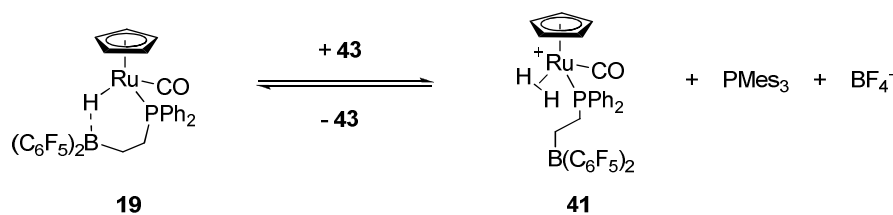
**Abbildung 4.19.** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ - (links) und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren (rechts) der Verbindungen **21** und **42**. Aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 600 MHz.

Gemäß Literatur ist bekannt, dass die Protonierung der Cyclopentadienylrutheniumhydride reversibel verläuft.<sup>[262]</sup> Dies konnte auch im vorliegenden Fall für die Komplexe **16**, **19** und **21** bestätigt werden. So ließen sich alle drei Komplexe durch Zugabe von Phosphanliganden wieder in die klassischen Hydride überführen. Dabei fiel allerdings auf, dass äquimolare Mengen nicht ausreichen um die  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -funktionalisierten Komplexe quantitativ zu deprotonieren, so dass entsprechende Phosphoniumsalze auch ausreichen müssten um **19** und **21** im Gleichgewicht zu protonieren.

Die Protonierung durch Phosphoniumsalze weist einen interessanten Nebenaspekt auf. Da durch die Protonierung von **19** oder **21** gemäß NMR-Spektren die Ru-H-B-Bindung geöffnet wird, liegt anschließend in Lösung die freie Lewis-Säure vor. Werden nun Phosphoniumsalze als Protonendonoren verwendet, liegt nach der Protonenübertragung ein Phosphan vor, so dass *in situ* ein Lewis-Säure-/Lewis-Base-Paar generiert wird. Um diesen Umstand genauer zu untersuchen wurde durch Reaktion von  $\text{PMes}_3$  mit  $\text{HBF}_4$  in Diethylether, gezielt das bislang nicht beschriebene Phosphoniumsalz  $[\text{HPMes}_3]\text{BF}_4$  **43** hergestellt und charakterisiert (Abbildung 4.20).



**Abbildung 4.20.** Molekülstruktur (links) und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (rechts) des Phosphoniumsalzes **43**. NMR-Spektrum aufgenommen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemperatur und 300 MHz.

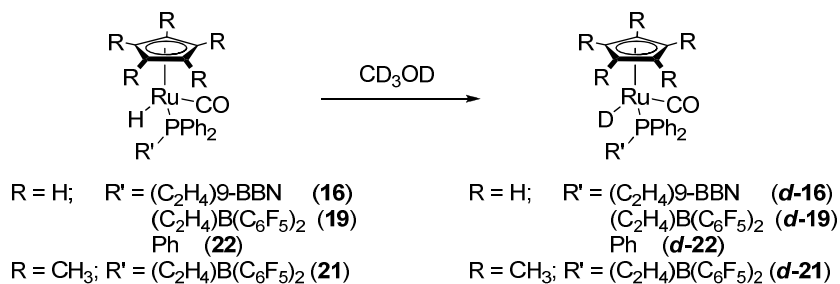


**Schema 4.23.** Gleichgewicht zur Protonierung von **19** durch das Phosphoniumsalz **43**.

Das schwach Brønsted-saure Salz **43** wurde verwendet, um die Protonierung der Hydridkomplexe genauer zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dass sich der 9-BBN-funktionalisierte Komplex **16** sowie der unfunktionalisierte Vergleichskomplex **22** auch bei einem hohen Überschuss von **43** nicht in das entsprechende nichtklassische Hydrid überführen ließen. Spektroskopisch konnte nur das Signal der Ausgangsverbindungen beobachtet werden. Auch der  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -funktionalisierte  $\text{Cp}^*$ -Komplex **21** zeigte keine Anzeichen dafür, dass eine Protonierung durch  $[\text{HPMe}_3]\text{BF}_4$  möglich ist. Im Unterschied dazu konnte der analoge  $\text{Cp}$ -Komplex **19** durch **43** im Gleichgewicht in das nichtklassische Hydrid **41** überführt werden (Schema 4.23). Die Lage des Gleichgewichts ist dabei in empfindlicher Weise abhängig von der Wahl des Lösungsmittels, der Temperatur, der Konzentration und dem Verhältnis von Phosphoniumsalz zu Ausgangskomplex. So beträgt das Integralverhältnis zwischen den Signalen von nichtklassischem zu klassischem Hydrid in einem äquimolaren Gemisch aus **19** und **43** in Benzol etwa 1:10. Wird das Verhältnis von **19** zu **43** auf eins zu fünf erhöht, erhält man ein Produktverhältnis von 1:5. Dieselben Versuche in Dichlormethan ergeben hingegen jeweils ein Verhältnis von 1:12. Die Löslichkeit von **43** in organischen Lösungsmitteln ist dabei sehr gering, so dass stets Suspensionen vorliegen. In allen Fällen wurde aber protoniertes Produkt **41** im Reaktionsgemisch nachgewiesen. Die  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -funktionalisierten Hydridkomplexe **19** und **21** scheinen somit unterschiedliche Basizitäten aufzuweisen, da sich **19** durch die schwache Säure **43** protonieren lässt, wohingegen **21** nicht angegriffen wird. Versuche, in denen Gemische aus **19** und **43** auf charakteristisches Lewis-Säure-/Lewis-Base- oder FLP-Verhalten hin untersucht wurden, blieben allerdings erfolglos. Das vorliegende Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewicht beeinflusst demnach die Lewis-Säure-Funktionalität zu stark, als dass diese für Reaktionen mit dem im Reaktionsgemisch vorliegenden Phosphan zu Verfügung stünde.

### 4.3.3 H-D-Austausch in deuterierten protischen Lösungsmitteln

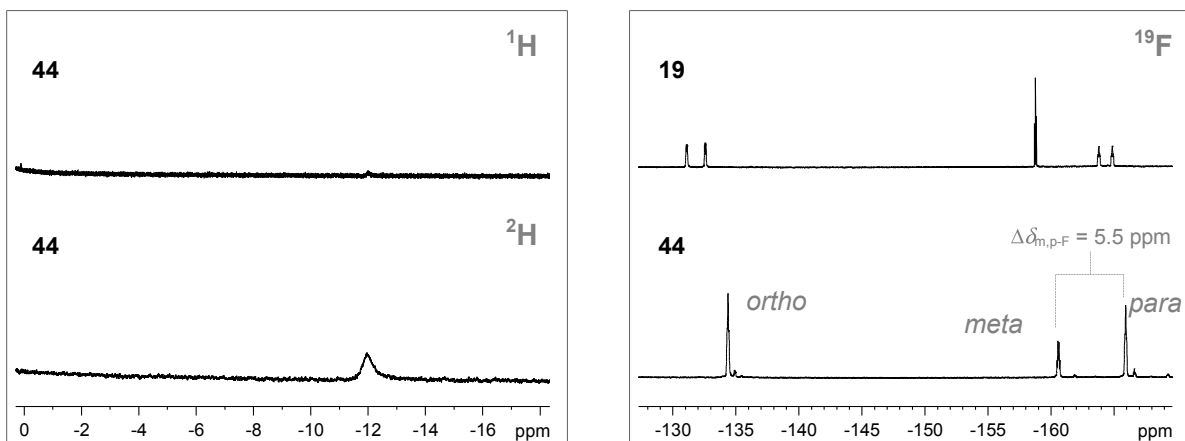
Es ist bekannt, dass Hydridkomplexe von Übergangsmetallen in Gegenwart von  $\text{D}_2\text{O}$  oder deuterierten Alkoholen H-D-Austauschreaktionen eingehen können, so dass entsprechende Deuteridkomplexe gebildet werden.<sup>[265]</sup> Um zu untersuchen inwiefern sich die Gegenwart der Lewis-Säurefunktion auf solche H-D-Austauschreaktionen auswirken, wurden auch die bifunktionellen Komplexe **16**, **19** und **21** mit deuteriertem Methanol umgesetzt. Als Vergleichssubstanz diente dabei erneut der unfunktionalisierte Hydridkomplex **22**.



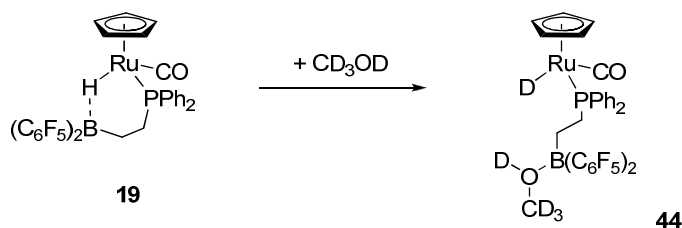
**Schema 4.24.** H-D-Austausch unter Einfluss von deuteriertem Methanol.

Der unfunktionalisierte Hydridkomplex **22** wie auch der 9-BBN-Komplex **16** sind in reinem Methanol nur sehr schlecht löslich. Die Komplexe wurden daher in Benzol gelöst und mit etwa dem dreifachen Volumen an deuteriertem Methanol versetzt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, dass in **22** der H-D-Austausch innerhalb von 20 h nahezu quantitativ abläuft. Für **16** brauchte die vollständige Umsetzung zum Deuteridkomplex **d-16** ca. 2 Wochen und damit deutlich länger. Auch der bifunktionelle Cp\*-Komplex **21** ist sehr schlecht löslich in Methanol und anderen Alkoholen. Zwar kann der Komplex in Benzol gelöst werden, fällt aber bei Zugabe geringer Mengen von Methanol wieder aus. Ein H-D-Austausch konnte daher für **21** in keinem der Versuche nachgewiesen werden.

Ganz anders im Fall des B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierten Cp-Komplexes **19**. Nach kurzer Zeit ist der Komplex vollständig in reinem Methanol löslich und zeigt sofortigen H-D-Austausch. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der methanolischen Lösung von **19** weist kein Hydridsignal mehr auf. Das <sup>2</sup>H-NMR-Spektrum der entsprechenden Lösung zeigt dagegen ein breites Hydridsignal bei -11.9 ppm und nicht wie für **19** zu erwarten bei -15.4 ppm (Abbildung 4.21 links). Auch das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum der methanolischen Lösung zeigt unerwartetes Verhalten. Wie zuvor erläutert enthält das entsprechende Spektrum von **19** in unpolaren Lösungsmitteln wie Benzol einen Satz aus fünf Signalen (vgl. Abbildung 4.7). Das Spektrum der methanolischen Lösung von **19** zeigt jedoch nur drei Signale bei -134.1 ppm, -159.9 ppm und -165.4 ppm und zwar im Verhältnis 2:1:2 (Abbildung 4.21 rechts).



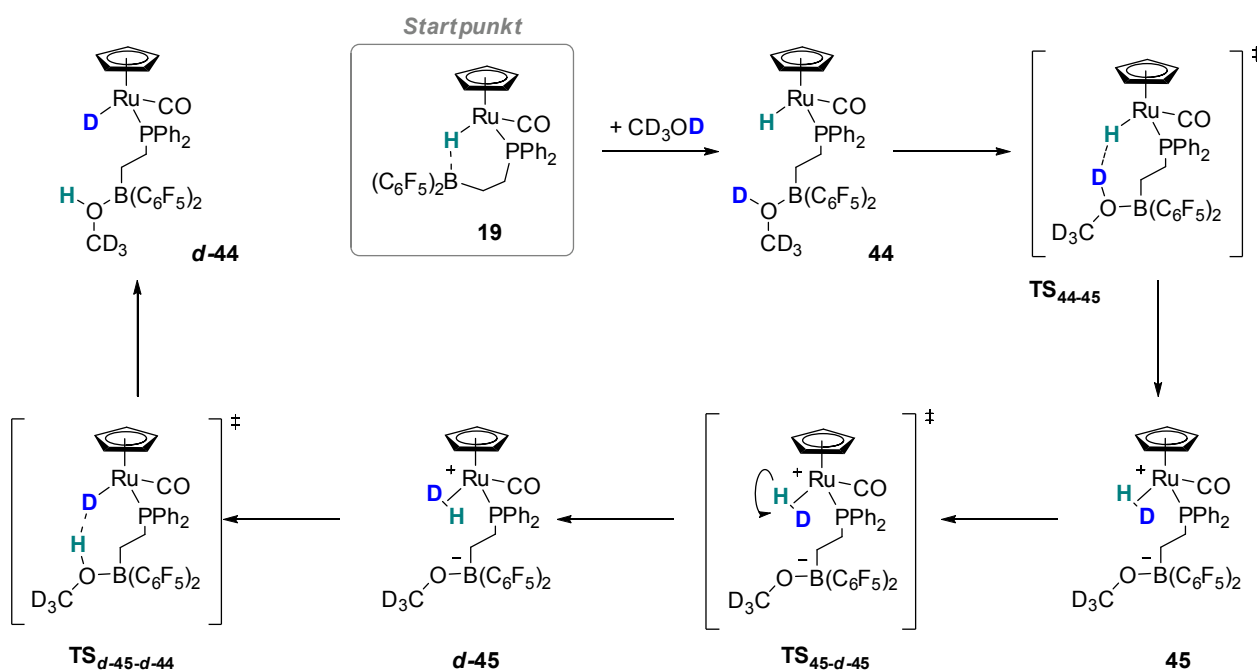
**Abbildung 4.21.** Ausschnitte aus den <sup>1</sup>H-/<sup>2</sup>H- (links) und <sup>19</sup>F-NMR-Spektren (rechts) der Verbindungen **19** und **44**. Aufgenommen in CD<sub>3</sub>OD bei Raumtemperatur und 600 MHz.



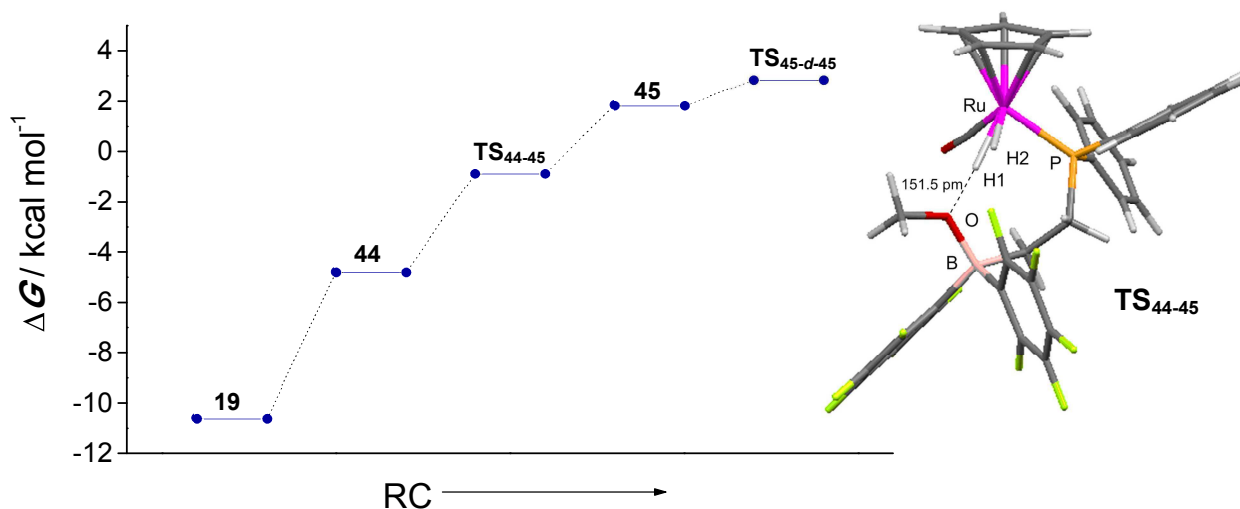
**Schema 4.25.** Methanol-Adduktbildung des Komplexes **19**.

Die NMR-Spektren der methanolischen Lösung von **19** sprechen dafür, dass es zu einer Adduktbildung unter Öffnung der Ru-H-B-Brücke gekommen ist (Schema 4.25). In diesem Methanol-Adduktkomplex **44** entspricht die chemische Verschiebung des Hydrid- bzw. Deuteridsignals eher der Verschiebung des Hydridsignals im unfunktionalisierten Rutheniumhydrid **22** (-11.6 ppm), da keine Bor-Hydrid-Wechselwirkung mehr vorliegt, die eine Tieffeldverschiebung bedingt. Aufgrund der Wasserstoffbrückenbindungen, die in dem protischen Lösungsmittel zustande kommen, ist das Deuteridsignal von **44** verbreitert und nicht zum Dublett aufgespalten. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von **44** liegt bei 4.8 ppm, in Einklang mit einer schwachen Koordination des Alkohols. Eindeutig sind außerdem die  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren: Durch die Adduktbildung wird der Metallzyklus von **19** wie im Fall der protonierten Produkte gebrochen, so dass die beiden  $(\text{C}_6\text{F}_5)$ -Gruppen nicht mehr diastereotop sind. Es resultiert nur ein Satz von drei Signalen für die in *ortho*-, *meta*- und *para*-Stellung zum Bor gebundenen Fluoratome. Der geringe Abstand zwischen den  $^{19}\text{F}$ -Signalen der *meta*- und *para*-ständigen Fluoratome  $\Delta\delta_{m,p-F} = 5.5$  ppm ist ein weiteres Indiz dafür, dass das Boratom vierfach koordiniert als neutrales Addukt vorliegt.<sup>[266]</sup>

Die Adduktbildung von **19** mit Methanol führt direkt zu einer plausiblen mechanistischen Erklärung des rasanten H-D-Austausches an diesem Komplex. Durch die Koordination des Methanolkemiküls an die Lewis-Säurefunktion wird es azidifiziert und kann den Hydridliganden protonieren (Schema 4.26). Dabei wird der zwitterionische Komplex **39** mit einem nichtklassischen Hydridliganden gebildet. Rotation des HD-Restes und anschließende Deprotonierung führen schließlich zum H-D-Austausch und somit zur Bildung des Deuteridkomplexes **44**. Dieser Mechanismus wurde über DFT-Methoden unter Berücksichtigung von Methanol als Solvens berechnet. Als Resultat dieser Berechnungen wurden sehr geringe Energiebarrieren gefunden (Abbildung 4.22), in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten, schnell ablaufenden H-D-Austausch an **19**. Mit nur  $+5.8$  kcal mol $^{-1}$  besteht die höchste Barriere in dieser Sequenz in der Bildung des Adduktkomplexes **44** selbst, die durch den großen Überschuss des Lösungsmittels Methanol thermodynamisch begünstigt ist. Der Übergangszustand für die Protonierung des Hydrids **TS**<sub>44,39</sub> verläuft mit nur  $+3.93$  kcal mol $^{-1}$  nahezu barrierefrei.



**Schema 4.26.** Mechanismus des H-D-Austausches an **19** über die Bildung des Methanol-Adduktes **44**.



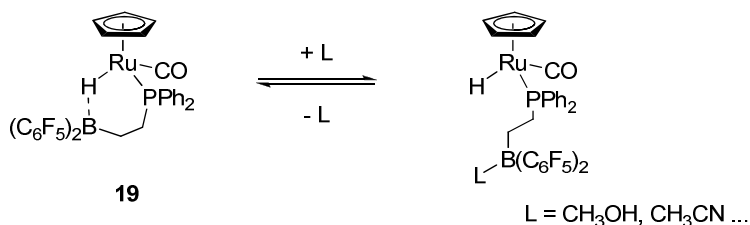
**Abbildung 4.22.** Energieprofil der intramolekularen Protonierungssequenz **19** → **45** und grafische Darstellung des Übergangszustandes **TS<sub>44-45</sub>**. Gerechnet im Lösungsmittel Methanol mit B97-D / def2-TZVP.

#### 4.3.4 Adduktbildung mit Lewis-Basen

Der Cyclopentadienylkomplex **19** zeigt in Methanol eine Öffnung der Ru-H-B-Brücke unter gleichzeitiger Koordination des Alkohols. Anders betrachtet erhält man auf diese Weise ein aktiviertes Alkoholmolekül, dessen Azidität durch die Koordination an eine Lewis-Säure gesteigert wird, in direkter Nähe zu einem Metallhydrid. Um die Einteilung von Kapitel 2.2 aufzugreifen, fungiert die Lewis-Säurefunktion hier somit als aktivierender Anker für etwaige Substrate und nicht zur reversiblen Ligandabstraktion.

In der Literatur sind nur wenige Beispiele für derartiges Verhalten von intramolekularen Übergangsmetall/Lewis-Säure-Paaren bekannt. Zwar sind in einigen Fällen Adduktkomplexe von  $B(C_6F_5)_2$ -funktionalisierten Metallkomplexen beschrieben worden, doch in kaum einem hat vorher eine nachweisbare intramolekulare Ligand-Lewis-Säure Wechselwirkung bestanden.<sup>[225h, 225n, 229a, 233b]</sup> Nur SHORE *et al.* beschrieben einen Niobkomplex, dessen Nb-H-B-Wechselwirkung durch Koordination von THF oder Pyridin beeinflusst wird.<sup>[227]</sup> LANCASTER *et al.* konnten zeigen, dass einige Zirkonium- und Titankomplex mit M-Cl- $B(C_6F_5)_2$ -Bindung in Pyridinlösung Adduktkomplexe ergeben.<sup>[225g]</sup> Interessanterweise öffnete sich in beiden Fällen die M-X-B-Bindung auf Seiten des Bors, nicht auf Seiten des Metalls, was zu einer zwitterionischen Spezies führt. Um diese Fragestellung auf diese Arbeit zu übertragen, wurde Komplex **19** mit unterschiedlichen Lewis-Basen umgesetzt und die Produkte spektroskopisch analysiert (Tabelle 4.8).

**Tabelle 4.8.** Vergleich spektroskopischer Daten unterschiedlicher Lewis-Basenaddukte von **19**.



L	Nr.	Hydrid / ppm	<sup>31</sup> P / ppm	<sup>11</sup> B / ppm	<i>o</i> - <sup>19</sup> F / ppm	<i>p</i> - <sup>19</sup> F / ppm	<i>m</i> - <sup>19</sup> F / ppm	$\Delta\delta_{m,p-F}$
CH <sub>3</sub> OH	<b>44</b>	-11.92	64.3	3.6	-134.7	-161.3	-166.6	5.3
CH <sub>3</sub> CN	<b>46</b>	-11.98	64.3	-6.7	-135.2	-160.2	-165.8	5.6
PhEtOH	<b>47</b>	-11.19	64.7	1.3	-133.1	-161.7	-164.4	2.7
THF	<b>48</b>	-11.90	65.2	-3.7	-134.7	-161.0	-166.0	5.0
Pyrrolidin	<b>49</b>	-11.95	64.6	-3.6	-131.1	-159.7	-164.7	5.0
NEt <sub>3</sub>	<b>50</b>	-11.62	64.5	-0.9	-135.3	-161.2	-164.8	3.6
1-Me-imidazol	<b>51</b>	-11.17	65.2	-4.5	-133.0	-158.6	-163.7	5.1

Für sehr verschiedene Lewis-Basen konnte dabei Adduktbildung beobachtet werden (Tabelle 4.8). Alle Lewis-Basenaddukte von Komplex **19** weisen charakteristische spektroskopische Gemeinsamkeiten auf. So konnte in allen Fällen ein relativ zu **19** tieffeldverschobenes Hydridsignal bei -11 bis -12 ppm beobachtet werden, das in nicht-protischen Lösungsmitteln zum Dublett aufgespalten ist. Die <sup>31</sup>P-NMR-Signale der Adduktkomplexe sind gegenüber **19** um etwa 2 ppm ins Hochfeld verschoben. Außerdem weisen alle Adduktkomplexe nur drei Signale im <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum auf und nicht fünf wie in **19** aufgrund der diastereotopen ( $C_6F_5$ )-Gruppen. In allen Fällen sind auch die  $\Delta\delta_{m,p-F}$  Werte sehr klein, in

Einklang mit einer neutralen vierfach koordinierten  $B(C_6F_5)_2$ -Spezies. Die  $^{11}B$ -NMR-Signale zeigen interessante Charakteristika für die koordinierten Lewis-Basen. So haben die Addukte von Alkoholen  $^{11}B$ -NMR-Signale größer Null, stärkere Lewis-Basen wie Acetonitril dagegen Werte deutlich kleiner Null. Die zyklischen Lewis-Basen Tetrahydrofuran und Pyrrolidin zeigen sehr ähnliche  $^{11}B$ -Werte von -3.7 bzw. -3.6 ppm. Triethylamin weist mit -0.9 ppm eine Verschiebung des  $^{11}B$ -Signals zwischen denen der zyklischen Lewis-Basen und den Alkoholaddukten auf. In den  $^{19}F$ -NMR-Spektren besitzt es einen geringen Wert für  $\Delta\delta_{m,p-F}$  von 3.6 als klarer Indikator für die Adduktbildung mit  $NEt_3$ -Koordination.

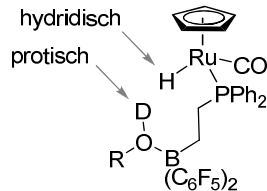
Zur Bildung der Addukt Komplexe kommt es jedoch nur, wenn die Lewis-Basen im großen Überschuss vorliegen. In allen zuvor beschriebenen Fällen wurde die Lewis-Base als Lösungsmittel eingesetzt. Wird jedoch zum Beispiel einer benzolischen Lösung von **19** ein *nur* hundertfacher Überschuss an Methanol zugesetzt, sind in den NMR-Spektren keine Anzeichen von Adduktbildung zu erkennen. Ebenso verhält es sich für die anderen Lewis-Basen. Offensichtlich ist die Adduktbildung thermodynamisch gegenüber der geschlossenen Form **19<sub>closed</sub>** nicht begünstigt und kann daher nur im Gleichgewicht vorliegen. Dies ist vermutlich auch der Grund, warum für Lewis-Basen, die Lösungen von **19** als Feststoffe zugesetzt werden keine Adduktbildung stattfindet. So wurden verschiedene Imine und Isocyanate getestet für die jedoch auch bei zehnfachem Überschuss der Lewis-Base keine Koordination nachgewiesen wurde.

Interessant ist weiterhin, dass die Adduktbildung mit fast allen Lewis-Basen aus Tabelle 4.8 reversibel verläuft. Obwohl in einer methanolischen Lösung von **19** ausschließlich das Addukt **44** vorliegt, erhält man nach Entfernen des Lösungsmittels bei reduziertem Druck quantitativ **19** zurück. Aus demselben Grund war es auch nicht möglich Addukt Komplexe als Reinsubstanzen zu isolieren, sondern nur spektroskopisch in Lösung zu beobachten. Auch dies deutet darauf hin, dass die Addukt Komplexe nur im Gleichgewicht gebildet werden. Sobald weniger Lewis-Basenmoleküle in der Lösung vorliegen greift das Hydrid als interne Lewis-Base am Boranrest an, unter Rückbildung der Ausgangsverbindung **19**. Einzige Ausnahme für dieses Verhalten bietet der Addukt Komplex **51** mit 1-Methylimidazol als Lewis-Base. Diese Verbindung ist in Übereinstimmung mit literaturbekannten Systemen auch im Vakuum stabil.<sup>[233b]</sup>

Diese Untersuchungen zeigen, dass der bifunktionelle Komplex **19** ein dynamisches Verhalten aufweist, bei dem die Lewis-Säurefunktionalität als Anker für die Koordination und Aktivierung kleiner Moleküle in direkter Nähe zur Rutheniumhydridfunktionalität genutzt werden kann. Selbst wenn Adduktbildung bei geringeren Lewis-Basenkonzentrationen nicht spektroskopisch beobachtet werden kann, so ist doch davon auszugehen, dass die entsprechenden Spezies im Gleichgewicht gebildet werden, was als Voraussetzung für etwaige bifunktionelle katalytische Anwendungen ausreichen würde. Das beobachtete Verhalten von **19** stellt somit einen vielversprechenden Ausgangspunkt dar für die bifunktionelle Aktivierung kleiner Moleküle.

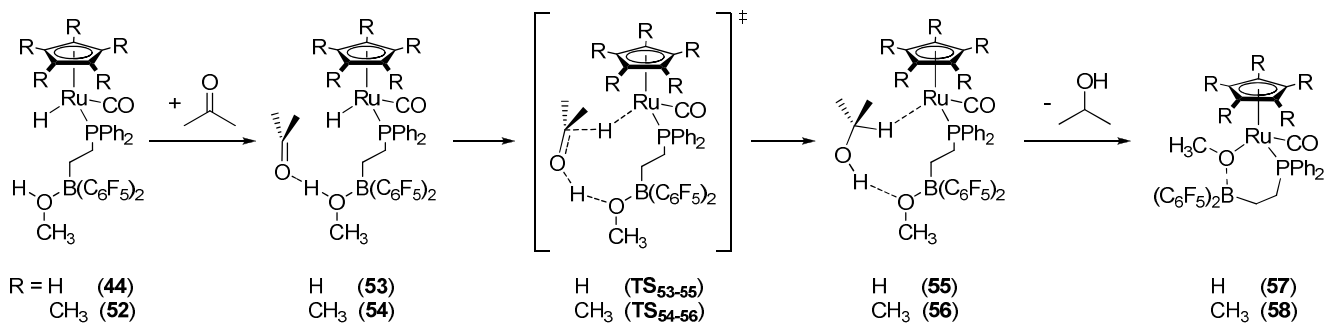
Wie in den vorigen Abschnitten gezeigt wurde, bildet das  $B(C_6F_5)_2$ -funktionalisierten Rutheniumhydrid **19** Lewis-Basenaddukte mit Alkoholen. Durch die Koordination der Alkoholmoleküle an die  $B(C_6F_5)_2$ -Gruppe der Komplexe werden sie einerseits in der Nähe des Metallhydrids fixiert, andererseits aber auch

azidifiziert. Auf diese Weise wird in den Komplexen eine neue Art von Bifunktionalität generiert: Im Komplex befinden sich jetzt ein hydridisches und ein protisches Wasserstoffatom in direkter Nachbarschaft zueinander (Abbildung 4.23). Die Art der Bifunktionalität ist der des SHVO- und des NOYORI-Komplexes sehr ähnlich (vgl. Schema 2.1).<sup>[172, 174b]</sup> Diese beiden Komplexe stellen potente Katalysatoren für Wasserstofftransferreaktionen dar, so dass es nahe liegt derartige Reaktivität auch für das Methanoladdukt **44** genauer zu untersuchen.



**Abbildung 4.23.** Bifunktionalität in Alkoholaddukten des Komplexes **19**.

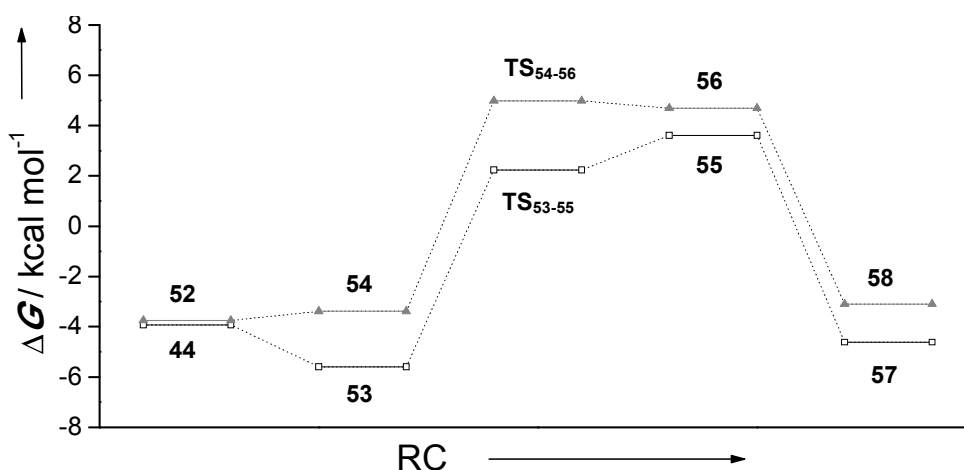
Ein typisches Aktivitätsmuster für SHVO- und NOYORI-Katalysator ist die konzertierte Übertragung von Proton und Hydrid auf organische Carbonylverbindungen sowie die darauffolgende Regeneration des Ursprungskomplexes über Diwasserstoff oder andere H<sub>2</sub>-Donoren. In Anlehnung an die Wasserstoffübertragung von SHVO- und NOYORI-Katalysator wird auch für die hier beobachteten Alkoholaddukte ein Mechanismus für den Wasserstofftransfer auf Aceton als Modellsubstrat vorgeschlagen (Schema 4.27). Ausgehend vom Methanoladdukt kommt es darin zur Assoziation des Ketons, gefolgt vom konzertierten Wasserstofftransfer und der abschließenden Dissoziation des reduzierten Produktes. Diese Sequenz wurde mit Hilfe von DFT-Methoden für die Methanoladdukte der Komplexe **19** und **21** berechnet. Das Addukt **52** wurde dabei zum Vergleich in die Betrachtung miteinbezogen, obwohl die entsprechende Verbindung aufgrund der geringen Löslichkeit von **21** in Methanol experimentell nicht nachzuweisen war.



**Schema 4.27.** Reaktionssequenz zum bifunktionellen Wasserstofftransfer der Addukte von **19** auf Aceton.

Ein vollständiges Reaktionsprofil der computerchemischen Betrachtung der Wasserstofftransfersequenz ist in Abbildung 4.24 wiedergegeben. Dabei lagert sich Aceton anfangs über eine Wasserstoffbrückenbindung ausschließlich an den Alkoholrest an ( $d(\text{O} \cdots \text{H}) = 1.553 \text{ \AA}$  für **53** bzw.  $1.560 \text{ \AA}$  für **54**), ohne dass eine Wechselwirkung mit dem Hydrid beobachtet wird. Erst im

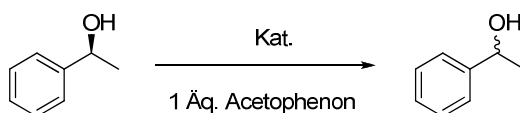
Übergangszustand nähert sich das Kohlenstoffatom der Carbonylverbindung dem Hydridliganden und es kommt zum simultanen Wasserstofftransfer in einer zyklischen Anordnung. Die Aktivierungsbarriere für den Wasserstofftransfer beträgt  $+7.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  im Fall des Cp-Derivates (**TS**<sub>53-55</sub>) und  $+8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  für das Cp\*-Analogon (**TS**<sub>54-56</sub>), so dass diese Reaktion theoretisch schon bei Raumtemperatur ablaufen sollte. Den Abschluss der Sequenz bildet die Dissoziation des Produktmoleküls 2-Propanol unter Bildung der stabilen, zyklischen Spezies **57** und **58**. In einem vollständigen Katalysezyklus für Transferhydrierungen müsste dieselbe Sequenz zur Regenerierung der Ausgangsverbindungen anschließend unter Einbezug eines Wasserstoffdonors rückwärts ablaufen.



**Abbildung 4.24.** Energieprofile der Reaktionssequenz aus Schema 4.27 zur bifunktionellen Wasserstoffübertragung. (Gasphase, B97-D / def2-TZVP)

Als Ergänzung der computerchemischen Untersuchung wurde exemplarisch für den Cp\*-Komplex auch eine Reaktionssequenz mit Acetophenon als Substrat berechnet. Dazu wurde der Übergangszustand **TS**<sub>54-56</sub> sowie die dazugehörigen Minima erneut mit Acetophenon anstelle von Aceton optimiert. Im Gegensatz zu Aceton kann Acetophenon in unterschiedlichen Anordnungen an den Komplex assoziiert sein. Je nach relativer Orientierung des Acetophenonmoleküls zum Komplex wurden Aktivierungsenergien von  $+8.8$  bis  $+10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt. Auch diese Werte erlauben die Transformation schon bei Umgebungstemperatur.

Nach den vielversprechenden computerchemischen Ergebnissen soll die Wasserstofftransferaktivität der bifunktionellen Alkoholaddukte auch experimentell untersucht werden. Dazu wurde die katalytische Aktivität in der Razemisierung von (*S*)-Phenylethanol betrachtet, da dies eine typische Benchmark-Reaktion in diesem Teilgebiet der homogenen Katalyse darstellt. Die Razemisierung erfolgt dabei stets unter Beigabe eines Äquivalents der entsprechenden Carbonylverbindung als Akzeptormolekül für die Wasserstofftransferreaktion (Tabelle 4.9).<sup>[267]</sup>

**Tabelle 4.9.** Ausgewählte Ergebnisse der katalytischen Razemisierung von (*S*)-Phenylethanol mit **19**, **21**, **22** und **25**.

Kat.	Lösm.	Temp. / °C	ee Prod. / %	Kat.	Lösm.	Temp. / °C	ee Prod. / %
<b>19</b>	Methanol	70	98	<b>21</b>	Methanol	70	96
<b>19</b>	2-Propanol	70	97	<b>21</b>	2-Propanol	70	58
<b>19</b>	<i>tert</i> -Butanol	70	98	<b>21</b>	<i>tert</i> -Butanol	70	45
<b>19</b>	<i>neat</i>	70	96	<b>21</b>	<i>neat</i>	70	23
<b>19</b>	<i>neat</i>	25	96	<b>21</b>	<i>neat</i>	25	87
<b>22</b>	<i>neat</i>	25	99	<b>25</b>	<i>neat</i>	70	15
<b>22<sup>a</sup></b>	<i>neat</i>	25	97	<b>25<sup>a</sup></b>	<i>neat</i>	70	49

Bedingungen: Die Reaktionen wurden im 1.0 mmol Maßstab durchgeführt, mit 2 mol % des entsprechenden Komplexes, 1.0 Äquivalenten Acetophenon und unter Argonatmosphäre. Der Enantiomerenüberschuss *ee* wurde gaschromatografisch mit chiralen Säulen bestimmt. *a* : Reaktion unter Zusatz von 2 mol % B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

Die Katalyseversuche mit den bifunktionellen Komplexen **19** und **21** wurden in direkter Anlehnung an die Katalysebedingungen zur Razemisierung von (*S*)-Phenylethanol mit dem SHVO-Katalysator unternommen. Dabei zeigte das Methanoladdukt von Cp-Komplex **19** keinerlei katalytische Aktivität (Tabelle 4.9). Nach 24 Stunden bei 70 °C lag das enantiomerenrein eingesetzt Edukt noch mit einem Enantiomerenüberschuss (*ee*) von etwa 98 % in der Reaktionslösung vor. Auch der Wechsel des Lösungsmittels von Methanol auf 2-Propanol oder *tert*-Butanol brachte keine Veränderung. Wurde die Reaktion ohne Lösungsmittel durchgeführt betrug der *ee* des Produktgemisches noch immer 96 %. Auch für den analogen Cp\*-Komplex **21** wurde in Methanol keine Razemisierung von (*S*)-Phenylethanol beobachtet. In diesem Fall ergab der Wechsel des Lösungsmittels und damit vermutlich auch der Wechsel des Adduktkomplexes von Methanol zu 2-Propanol bzw. *tert*-Butanol jedoch eine Abnahme des *ee*-Wertes auf 58 bzw. 45 %. Wurde Komplex **21** ohne Lösungsmittel in der Reaktion eingesetzt konnten *ee*-Werte von 23 % erreicht werden. In weiteren Experimenten konnte der Razemisierungsgrad über eine Erhöhung der Katalysatorbeladung und über die Verlängerung der Reaktionszeit noch gesteigert werden. So erhält man nach 48 Stunden mit 2 mol % Katalysator **21** ohne Lösungsmittel einen Enantiomerenüberschuss von nur noch 16 %, so dass der Cp\*-Komplex **21** eine zum SHVO-Katalysator vergleichbare Razemisierungsaktivität aufweist.<sup>[267]</sup>

In mehreren Blindversuchen wurde weiterhin untersucht, inwiefern bifunktionelles Verhalten für die Razemisierungsaktivität von Komplex **21** verantwortlich ist. Dabei stellte sich heraus, dass auch der unfunktionalisierte Cp\*-Triphenylphosphankomplex **25** eine hohe katalytische Aktivität aufweist (vgl.

Tabelle 4.9). Im Gegensatz zu dem Cp-Analogon **22**, das die Razemisierung von (*S*)-Phenylethanol nicht unterstützt, weist das Produktgemisch beim Einsatz von Komplex **25** nach 24 h bei 70 °C nur noch einen *ee* von 15 % auf. Beigabe katalytischer Mengen der externen Lewis-Säure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> zur Reaktion von **25** führte zudem zu einer drastischen Abnahme der Razemisierungsleistung, so dass in diesen Versuchen nur *ee*-Werte von 49 % erreicht werden konnten.

Auch spektroskopische Studien an **19** und **21** lassen keine eindeutige Aussage darüber zu, ob bifunktionelles Verhalten für die katalytische Aktivität von **21** verantwortlich ist. So konnte zwar in NMR-Experimenten mit dem Cp-Komplex **19** die Bildung des (*S*)-Phenylethanoladduktes nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 4.8), das als aktive Spezies angenommen wird, doch zeigte dieses Addukt wie zuvor diskutiert keinerlei Razemisierungsaktivität. In vergleichbaren Experimenten mit Komplex **21** konnte hingegen keine Adduktbildung mit Phenylethanol nachgewiesen werden. Auch die direkte spektroskopische Analyse eines Katalyseansatzes von Komplex **21** in *d*<sub>8</sub>-Toluol weist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kein Hydridsignal und im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nur eine neue Spezies bei etwa -9.2 ppm auf, die eher freigesetztem Ligand als einem Adduktkomplex zuzuschreiben ist. Es bleibt demnach unklar, ob der Komplex unter Katalysebedingungen nur anteilig Addukte bildet, die katalytisch aktiv und nicht spektroskopisch nachweisbar sind, oder ob ein Zersetzungsprodukt von **21** die Razemisierung von (*S*)-Phenylethanol katalysiert.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass das Auftreten von Lewis-Basenaddukten bei den vorliegenden bifunktionellen Komplexen faszinierende Anwendungsmöglichkeiten eröffnet. Die in dieser Studie näher untersuchten Alkoholaddukte weisen dabei eine neue Form der Bifunktionalität auf, die aus dem gleichzeitigen Auftreten von protischen und hydridischen Wasserstoffresten resultiert und damit bekannten Wasserstofftransferkatalysatoren strukturell ähneln. Erste computerchemische Berechnungen deuten an, dass der kooperative Wasserstofftransfer auch für die vorliegenden Systeme möglich sein sollte. Experimentelle Untersuchungen dazu, konnten dies allerdings bislang nicht belegen. Um diese Frage abschließend zu klären sind weitgreifende theoretische und experimentelle Analysen des Systems erforderlich, die im Rahmen dieser Studie nicht durchgeführt wurden.

#### 4.3.5 Reaktivität gegenüber H<sub>2</sub>

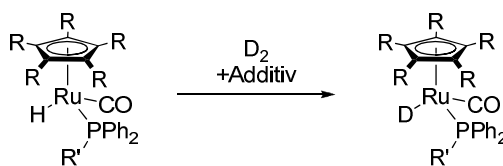
Die beobachtete Bildung von H<sub>2</sub>-Komplexen unter sauren Bedingungen und die aufgrund computerchemischer Rechnungen postulierte Aktivität bei Wasserstofftransferreaktionen werfen die Frage auf, wie sich die vorliegenden bifunktionellen Rutheniumhydridkomplexe gegenüber Diwasserstoff verhalten. Dazu sollte untersucht werden, ob die B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe die Komplexe befähigt H<sub>2</sub> in besonderer Weise zu aktivieren. Spezielles Augenmerk lag dabei auf der heterolytischen H<sub>2</sub>-Spaltung durch kooperative Aktivierung von Lewis-Säure und Lewis-Base.<sup>[234]</sup>

Um das entsprechende Verhalten zu untersuchen wurde der bifunktionelle Komplex **19** zusammen mit äquimolaren Mengen der sterisch anspruchsvollen Lewis-Base PMes<sub>3</sub> für mehrere Stunden unter

H<sub>2</sub>-Atmosphäre rühren gelassen. Unabhängig davon ob bei Umgebungsdruck oder 60 bar gearbeitet wurde, konnte dabei jedoch die Bildung eines Wasserstoffadduktes nach Vorbild der FLP-Chemie spektroskopisch nicht beobachtet werden. Stets lag Komplex **19** nach der Reaktion noch unverändert vor. Demnach ist die Ru-H-Bindung zu stark, als dass ausreichend freie Boranreste in Lösung vorliegen, an denen die H<sub>2</sub>-Spaltung stattfinden kann. Daher wurde anstelle von PMes<sub>3</sub> die schwache Säure [HPMes<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> **43** zugesetzt wurde, mit der Intention durch die anteilige Protonierung des Hydrids ausreichend Boranreste freizusetzen (vgl. Kap. 4.3.2). Doch auch diese Versuche ergaben keine spektroskopischen Hinweise dafür, dass es zur heterolytischen H<sub>2</sub>-Aktivierung kommen kann.

Da in den ersten Versuchen keine stöchiometrische H<sub>2</sub>-Aktivierung an der Boranfunktionalität der Komplexe beobachtet werden konnte, wurde zur Untersuchung des Verhaltens der Komplexe gegenüber Wasserstoff auf sensitivere Deuterierungsexperimente mit D<sub>2</sub> zurückgegriffen. Dazu wurden Lösungen der Komplexe unter 1 bar D<sub>2</sub> für drei Stunden rühren gelassen und anschließend mittels <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie untersucht (Tabelle 4.10). In weiteren Experimenten wurden den Lösungen auch entsprechend äquimolare Mengen an PMes<sub>3</sub> bzw. [HPMes<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> **43** zugesetzt, um deren Einfluss auf die Reaktivität der Komplexe zu bestimmen.

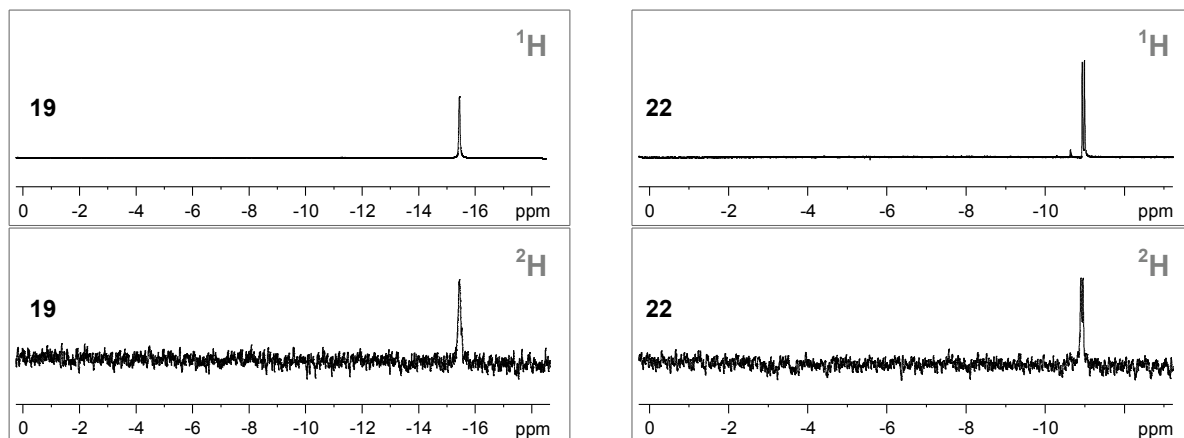
**Tabelle 4.10.** Tabelle zum Hydrid-Deuterid-Austausch mit D<sub>2</sub>-Gas und verschiedenen Additiven. H-D-Austausch findet gemäß <sup>2</sup>H-NMR-Spektreum (+) bzw. findet nicht statt (-).



		+ D <sub>2</sub>	+ D <sub>2</sub> + PMes <sub>3</sub>	+ D <sub>2</sub> + [HPMes <sub>3</sub> ]BF <sub>4</sub>
[CpRu(H)(CO)(P∩B)]	<b>16</b>	zersetzt	zersetzt	zersetzt
[CpRu(H)(CO)(P∩B <sup>F</sup> )]	<b>19</b>	+	-	+
[Cp <sup>*</sup> Ru(H)(CO)(P∩B <sup>F</sup> )]	<b>21</b>	+	+	-
[CpRu(H)(CO)(PPh <sub>3</sub> )]	<b>22</b>	+	+	-

Mit dieser Methode kann sehr sensitiv festgestellt werden, in welcher Form die jeweiligen Komplexe mit Wasserstoff interagieren. Dabei konnte anhand des <sup>2</sup>H-NMR-Spektrums für die B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierten Komplex **19** und **21** ein selektiver H-D-Austausch des Hydridliganden unter D<sub>2</sub>-Atmosphäre beobachtet werden (Abbildung 4.25 links). Dieser verläuft jedoch nicht quantitativ, so dass im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum noch das Hydridsignal auftritt. Andere Protonen in den Komplexen wurden nicht substituiert. In Blindversuchen ohne D<sub>2</sub>-Atmosphäre wurde erwartungsgemäß kein Deuteridsignal erhalten. Jedoch ist dieses Verhalten nicht spezifisch für die bifunktionellen Komplexe. Auch für den unfunktionalisierten Triphenylphosphankomplex **22** wurde der selektive H-D-Austausch des

Hydridliganden beobachtet (Abbildung 4.25 *rechts*). Der 9-BBN-funktionalisierte Komplex **16** zeigte auch in wiederholten Versuchen keine Anzeichen für das Vorliegen eines Deuteridliganden. Vielmehr konnten nach allen Reaktionen deutliche Hinweise auf Zersetzung des Komplexes beobachtet werden.



**Abbildung 4.25.** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ - (*oben*) und  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren (*unten*) der Verbindungen **19** (*links*) und **22** (*rechts*). Aufgenommen in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw.  $\text{C}_6\text{H}_6$  bei Raumtemperatur und 600 MHz.

Wurde der Reaktionslösung Trimesitylphosphan zugesetzt, zeigten nur noch der bifunktionelle  $\text{Cp}^*$ -Komplex **21** und der unfunktionalisierte Komplex **22** H-D-Austausch am Hydrid (Tabelle 4.10). Komplex **19** enthielt nach der Reaktion kein Deuteridsignal im  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum. Bei Einsatz von  $[\text{HPMe}_3]\text{BF}_4$  als Additiv konnte hingegen nur für **19** der H-D-Austausch des Hydrids nachgewiesen werden. Das schwach Brønsted-saure Salz  $[\text{HPMe}_3]\text{BF}_4$  **43** destabilisiert die Komplexe eher, als dass es die Reaktivität erhöht. Bei der Umsetzung von  $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  **22** mit  $\text{D}_2$  und **43** kommt es zur quantitativen Bildung des Dimers  $[\text{CpRu}(\mu\text{-H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]_2$  unter Abspaltung von  $\text{H}_2$ .

Die Deuterierungsexperimente lassen somit keinen eindeutigen Trend erkennen und waren insgesamt auch nur schwer reproduzierbar. Aufgrund der Verwendung von  $\text{D}_2$ -Balloons ist vollkommen wasser- und sauerstofffreies Arbeiten nicht einfach möglich. Es kann jedoch festgehalten werden, dass sowohl die  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -funktionalisierten Komplexe **19** und **21** als auch der unfunktionalisierte Komplex **22** ein ähnliches H-D-Austauschverhalten unter  $\text{D}_2$ -Atmosphäre aufweisen. Die Ru-H-B-Brücke scheint demnach nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Austauschreaktion zu haben.

In der Literatur wurden bereits Beispiele für H-D-Austauschreaktionen unter  $\text{D}_2$ -Atmosphäre an Rutheniumhydridkomplexen beschrieben.<sup>[265c, 268]</sup> Postulierte Mechanismen verlaufen dabei entweder über eine Sequenz aus oxidativer Addition und reduktiver Eliminierung oder  $\sigma$ -Bindungsmetathesen.

#### 4.3.6 Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub>

Metallhydride sind im Allgemeinen sehr reaktive Verbindungen. Neben den bereits diskutierten Substitutionsreaktionen sind hauptsächlich Insertionen in die M-H-Bindung typisch und stellen essentielle Elementarschritte in einer Vielzahl von metallkatalysierten Transformationen dar. Insertionen von CO<sub>2</sub> in Ruthenium-Hydrid-Bindungen bilden einen zentralen Schritt der katalytischen CO<sub>2</sub>-Hydrierung.<sup>[269]</sup> Dabei werden Formiatkomplexe gebildet, die anschließend unter Rückbildung des ursprünglichen Hydridkomplexes und Freisetzung von Ameisensäure hydrogenolytisch gespalten werden.

Um den Einfluss der Lewis-Säurefunktionalität auf die CO<sub>2</sub>-Insertion in Ru-H-Bindungen zu untersuchen wurde der B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierte Komplex **19** unter verschiedensten Bedingungen mit CO<sub>2</sub> umgesetzt. Doch weder beim Durchströmen von Lösungen des Komplexes mit CO<sub>2</sub>-Gas noch bei Verwendung von CO<sub>2</sub>-Drücken bis 50 bar konnten spektroskopisch Insertionsprodukte nachgewiesen werden. Unabhängig davon ob CO<sub>2</sub> in Form von Trockeneis zugegeben wurde oder die Umsetzung bei 80°C stattfand, wurde im Reaktionsgemisch hauptsächlich die Ausgangsverbindung **19** gefunden, zusammen mit undefinierten Zersetzungsprodukten, die schon in anderen Versuchen zuvor als einander überlagernde Hydridsignale bei etwa -11 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auftraten. Auch der Einsatz von PMes<sub>3</sub> in Analogie zur CO<sub>2</sub>-Aktivierung in der FLP-Chemie ergab keine selektive Umsetzung.<sup>[270]</sup> Versuche den Komplex **19** zuvor zu protonieren und den dabei gebildeten H<sub>2</sub>-Liganden durch CO<sub>2</sub> zu substituieren, wie für einige Rh-Komplexe beschrieben<sup>[120c]</sup>, schlugen ebenfalls fehl. Unabhängig davon, ob zur Protonierung HBF<sub>4</sub> oder [HPMes<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> verwendet wurde, konnte nach der Reaktion mit CO<sub>2</sub> keine Veränderung der Spektren zu Versuchen ohne CO<sub>2</sub> festgestellt werden. Vergleichsexperimente, die mit dem Triphenylphosphankomplex **22** unter identischen Bedingungen durchgeführt wurden, ließen ebenfalls keine Anzeichen für eine Reaktivität gegenüber CO<sub>2</sub> erkennen.

Um der experimentell beobachteten Reaktionsträgheit der Komplexe **19** und **22** gegenüber CO<sub>2</sub> nachzugehen, wurde die Sequenz der CO<sub>2</sub>-Insertion in die Ru-H-Bindung für **19** mit computerchemischen Methoden berechnet (Abbildung 4.26). Dabei stellte sich heraus, dass für die Insertion in die Metall-Hydrid-Bindung selbst nur eine geringe Energiebarriere von etwa +6 kcal mol<sup>-1</sup> zu überwinden ist. Problematisch ist jedoch, dass dafür zuerst die Öffnung der Ru-H-B-Bindung erfolgen muss, die etwa +11 kcal mol<sup>-1</sup> benötigt und für die Präkoordination des CO<sub>2</sub>-Moleküls an die Lewis-Säure weitere +26 kcal mol<sup>-1</sup> anfallen. Ausgehend von **19**<sub>closed</sub> ergibt sich daher eine sehr hohe Gesamtbarriere von etwa +43 kcal mol<sup>-1</sup>. Zudem bildet sich als Produkt der Insertion ein energetisch ungünstiger achtgliedriger Heterozyklus aus, der zwar zu einem günstigeren sechsgliedrigen Zyklus relaxieren kann, doch liegt auch dieser noch etwa +24 kcal mol<sup>-1</sup> über dem Niveau von **19**<sub>closed</sub>, so dass die ganze Insertionssequenz endergon verläuft. Die computerchemischen Rechnungen bestätigen und erklären somit die experimentell beobachtete Reaktionsträgheit von CO<sub>2</sub> hinsichtlich einer Insertion in die Ru-H-Bindung von Komplex **19**.

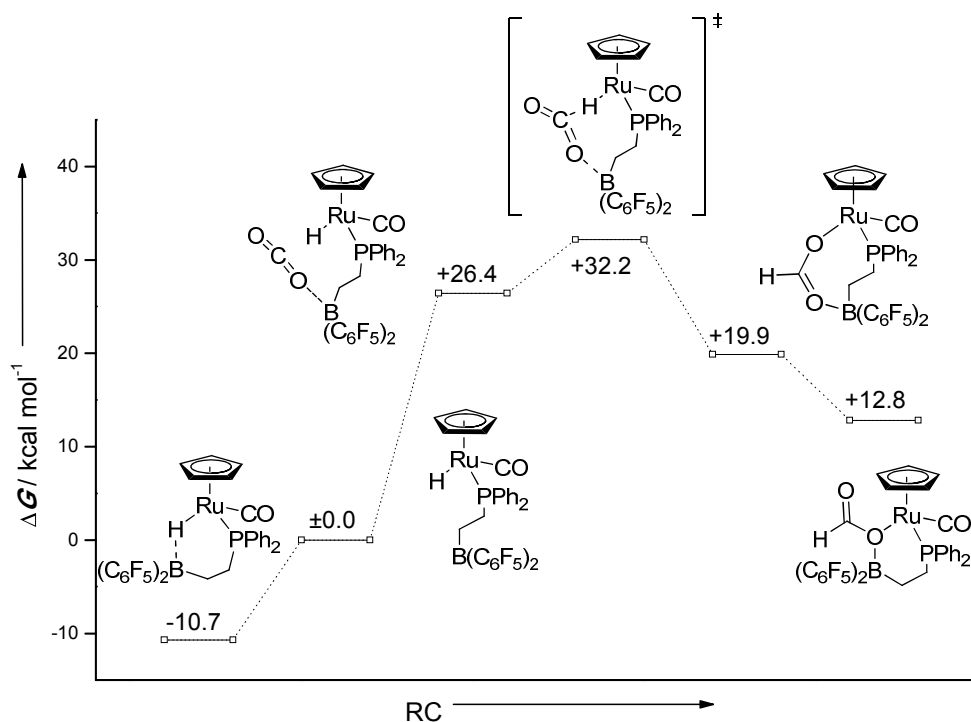


Abbildung 4.26. Computerchemische Berechnung zur CO<sub>2</sub>-Insertion in die Ru-H-Bindung von Komplex 19. (Gasphase, B97-D/def2-TZVP).

### 4.3.7 Reaktivität gegenüber Alkenen und Alkinen

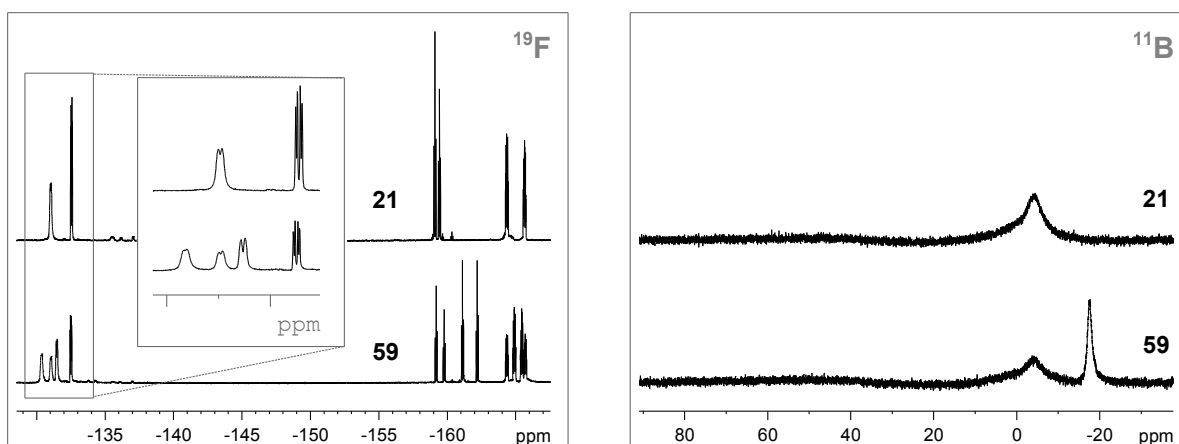
In Analogie zur Insertion von CO<sub>2</sub>, stellt die Insertion von Alkenen und Alkinen in Ru-H-Bindungen einen wichtigen Elementarschritt in der homogenkatalytischen Hydrierung und verwandten Reaktionen dieser Verbindungen dar.<sup>[271]</sup> Aus diesem Grund sollte auch das Verhalten der bifunktionellen Hydridkomplexe 16, 19 und 21 hinsichtlich ihrer Insertionsaktivität gegenüber diesen ungesättigten Kohlenwasserstoffen untersucht werden.

Gegenüber nicht aktivierten Alkenen wie 1-Hexen wurde dabei für keinen der Komplexe eine Umsetzung beobachtet. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen der Reaktionen von 16, 19 und 21 ergaben keine neuen Produkte, selbst nach längerem Aufheizen der Lösung nicht. Mit der Absicht die aus der FLP-Chemie bekannte Reaktivität von starken Lewis-Säuren auf die vorliegenden Komplexe 19 und 21 zu übertragen, wurden auch Versuche unternommen, bei denen der Reaktionsmischung Tri-*tert*-butylphosphan P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub> zugesetzt wurde.<sup>[272]</sup> Doch auch dies führte nicht zu selektiven Bildung von Additions- oder Interstionsprodukten. Im Fall des Cp-Komplexes 19 findet sogar anteilig eine Substitution des Phosphan-Boran-Liganden statt. Gegenüber nicht aktivierten aromatischen Systemen zeigen die Komplexe ebenfalls keine Reaktivität, so dass diese problemlos als Lösungsmittel verwendet werden können.

Um die Reaktivität der Komplexe 19 und 21 gegenüber terminalen Alkinen zu untersuchen, wurden beide Komplexe in Phenylacetylen gelöst und die Lösungen spektroskopisch analysiert. Dabei zeigte der B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierte Cp-Komplexe 19 keinerlei Veränderungen. Die Spektren der <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P-, <sup>11</sup>B- und

$^{19}\text{F}$ -Kerne stellen eine reine Überlagerung der Eduktspektren dar. Auch diesem System wurden in Analogie zur FLP-Chemie Lewis-basische Phosphane zugesetzt. Dabei sind hier zwei unterschiedliche Aktivierungsmethoden für Alkine beschrieben: Mit sterisch anspruchsvollen, sehr basischen Phosphanen wie  $\text{P}^t\text{Bu}_3$  kann Phenylacetylen deprotoniert werden, so dass sich Acetylenalze als FLPs bilden. Mit weniger basischen Phosphanen wie  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  oder selbst  $\text{PPh}_3$  kann eine Addition des FLPs an die Dreifachbindung stattfinden unter Bildung von zwitterionischen Molekülen.<sup>[273]</sup> Für Komplex **19** führte jedoch weder der Einsatz von  $\text{P}^t\text{Bu}_3$ , noch von  $\text{PMes}_3$ ,  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  oder  $\text{PPh}_3$  zu einer Reaktion gegenüber Phenylacetylen.

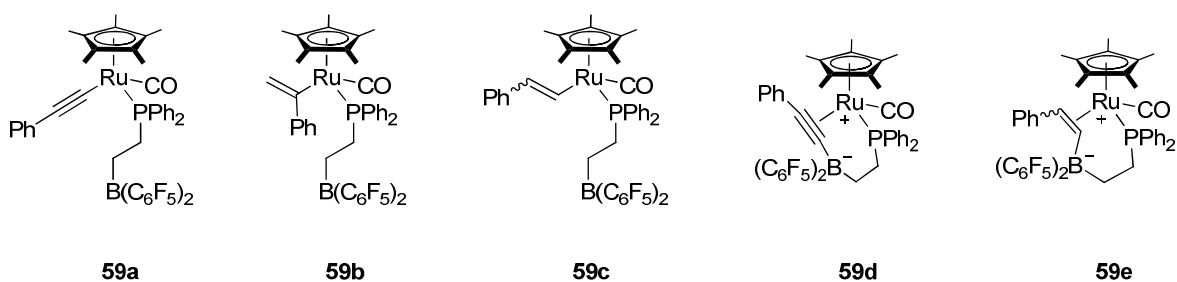
Für den bifunktionellen  $\text{Cp}^*$ -Komplex **21** kann hingegen Reaktivität gegenüber Phenylacetylen festgestellt werden. Löst man **21** in einem großen Überschuss des Alkins, so wird selektiv eine neue Verbindung mit interessanten spektroskopischen Charakteristika erhalten. Im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Adduktcomplexen ist das Produkt der Umsetzung von **21** mit Phenylacetylen auch stabil, wenn Phenylacetylen bei vermindertem Druck entfernt und der Komplex in reinem Benzol oder Toluol gelöst wird. Jedoch wird **21** gemäß Integration der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren stets nur zu etwa 60 % zu **59** umgesetzt, selbst wenn die Reaktionslösung für längere Zeit auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt wird. Interessanterweise zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung neben dem Signal von **21** nur genau ein weiteres Signal für Protonen eines  $\text{Cp}^*$ -Liganden, jedoch kein neues Hydridsignal. Weiterhin fallen neue Dubletts bei 5.6 ppm und 8.2 ppm auf, die in **21** oder dem Alkin nicht vorkommen. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum wird neben dem Signal von **21** bei 63.3 ppm genau ein neues Signal bei 46.4 ppm beobachtet, ebenso zeigt das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum neben dem Eduktsignal bei -4.0 ppm nur genau ein neues Signal bei -17.5 ppm (Abbildung 4.27 rechts). Im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum fallen fünf neue Signale auf, die gegenüber den fünf Signalen der diastereotopen  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppen von **21** leicht verschoben sind (Abbildung 4.27 links).



**Abbildung 4.27.** Ausschnitte aus den  $^{19}\text{F}$ - (*links*) und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren (*rechts*) der Verbindungen **21** und **59** aufgenommen in  $d_8$ -Toluol bei Raumtemperatur und 300 MHz.

Aus den NMR-Spektren der Umsetzung können wichtige Hinweise auf die Struktur von **59** gewonnen werden. Zum einen ist kein neues Hydridsignal zu erkennen, was für eine Insertions- oder Additionsreaktion spricht. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei -17.5 ppm weist darauf hin, dass **59** wie auch **21** mit

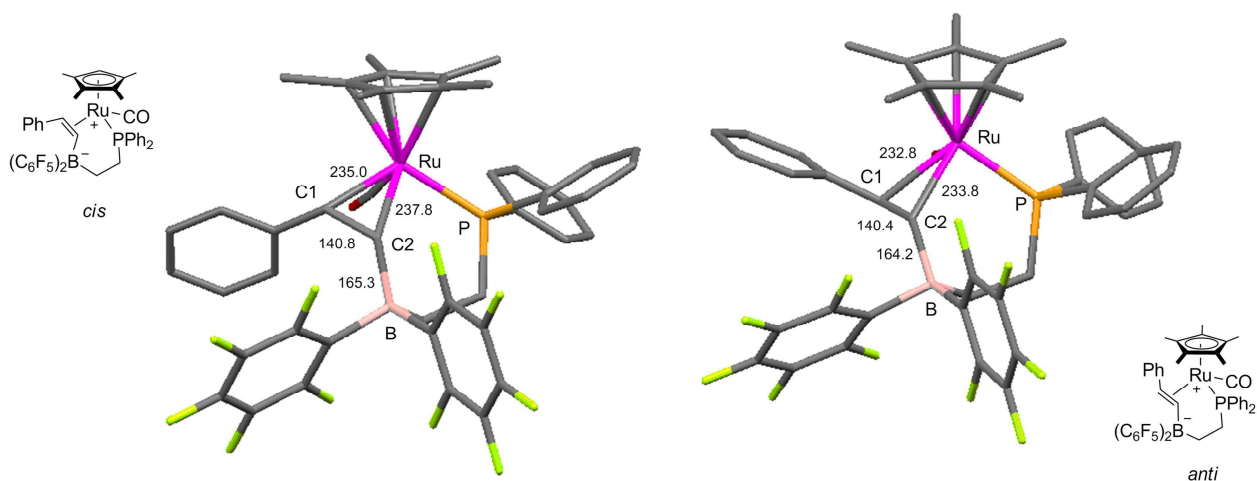
einem vierfach koordiniertem Borrest vorliegt. Wegen des Satzes an fünf neuen Signalen im  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum kann weiterhin davon ausgegangen werden, dass auch **59** in einer Konformation vorliegt, in der die beiden  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Gruppen diastereotop zueinander stehen. Wären sie homotop, würden nur drei neue Signale zu erwarten sein, wie im Fall der Adduktkomplexe (vgl. Kap. 4.3.4). Abbildung 4.28 zeigt fünf plausible Produkte der Umsetzung von **21** mit Phenylacetylen, in Anlehnung an literaturbekannte Umsetzungen.<sup>[274]</sup> Dabei würde **59a** aus einer Protonierung des Hydrids durch das terminale Alkin folgen, unter anschließender Substitution des dabei gebildeten  $\text{H}_2$ -Liganden durch ein Acetylenanion. Zwar würde für **59a** kein Hydridsignal erwartet werden, doch würde diese Struktur weder das experimentell beobachtete  $^{11}\text{B}$ - noch das  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum erklären. Gleiches gilt für die theoretischen Produkte der 1,2- bzw. 2,1-Insertion des Alkins in die Ru-H-Bindung, die Vinylidenkomplexe **59b** und **59c**.



**Abbildung 4.28.** Mögliche Produkte der Umsetzung des Cp\*-Komplexes **21** mit Phenylacetylen.

Struktur **59d** könnte über die Protonierung des Hydrids durch Phenylacetylen gebildet werden, gefolgt von einer Koordination des Anions an die Bor-Lewis-Säure und der Substitution des  $\text{H}_2$ -Liganden unter intramolekularer *side-on*-Koordination der Dreifachbindung. Als fünfte Alternative kann es zu einer Hydridübertragung vom Metall auf das Alkin unter Ausbildung einer Kohlenstoff-Bor-Bindung im Sinne einer hetero-En-Reaktion kommen. Das Rutheniumfragment würde dabei durch *side-on*-Koordination des gebildeten Alkens stabilisiert, so dass **59e** resultiert. Sowohl **59d** als auch **59e** erklären die  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren phänomenologisch.

Der Vergleich mit Literaturdaten lässt Vorschlag **59e** am wahrscheinlichsten erscheinen. So stimmt die chemische Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals von **59e** bei -17.5 ppm sehr gut überein mit entsprechenden Signalen von anderen Bor-Phenylacetylenaddukten, die bei etwa -16 ppm beobachtet werden.<sup>[273]</sup> Signale von quartäreren Borzentren mit koordiniertem Acetylenanion vergleichbar mit Vorschlag **59d** erscheinen hingegen typischerweise bei -21 ppm. Auch das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal deutet auf Strukturvorschlag **59e** hin: In der Literatur<sup>[275]</sup> sind  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale für kationische  $[\text{CpRu}(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$ -Komplexe mit internen Olefinen chemische Verschiebungen um 48 ppm beschrieben, in guter Übereinstimmung mit den für **59** beobachteten 46.4 ppm. Zuletzt sprechen auch die im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **59** auftretenden Dubletts bei 8.2 ppm und 5.6 ppm für das Vorliegen einer Doppelbindung. Eine genaue Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die Doppelbindung ist schwierig, da im erwarteten Bereich von 120 bis 130 ppm, auch die Signale der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Gruppen und Phenylsubstituenten fallen.



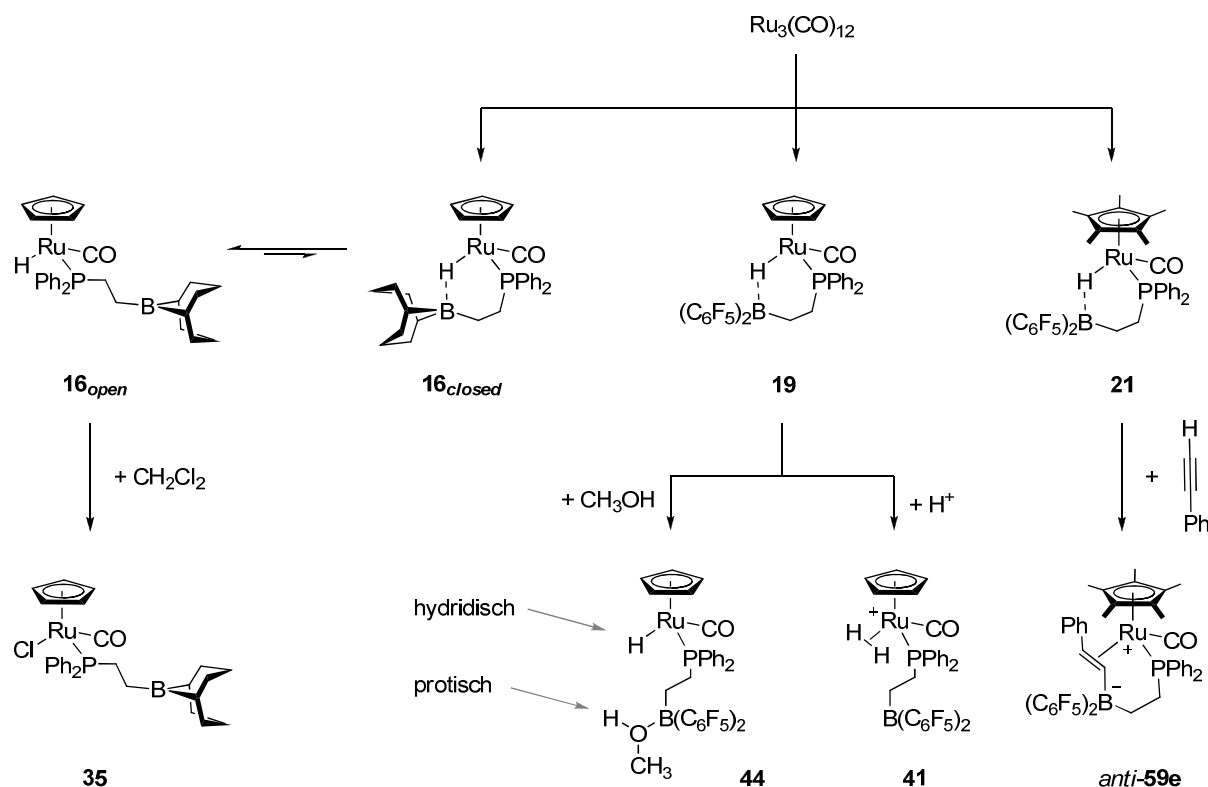
**Abbildung 4.29.** Berechnete Strukturen der *cis*- (links) und *anti*-Konformere (rechts) von **59e**. Bindungslängen angegeben in pm, berechnet mit B97-D/def2-TZVP in der Gasphase.

Komplex **59e** könnte als *cis*- oder *anti*-Konformere vorliegen, je nachdem auf welche Seite der Dreifachbindung das Hydrid übertragen wird (Abbildung 4.29). DFT-Rechnungen zur Struktur der beiden Konformeren ergeben, dass das *anti*-Konformer thermodynamisch um  $-3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  stabiler ist. Der Phenylsubstituent im Phenylacetylen scheint somit groß genug zu sein, dass die *anti*-Konformation dominiert. Dieses Ergebnis unterstützt daher die experimentelle Beobachtung, dass **59** in nur einem Vorzugskonformer gebildet wird. Setzt man **21** hingegen mit dem sterisch weniger anspruchsvollen 1-Hexin um, wird die Bildung von zwei Produkten (**60a** und **60b**) beobachtet, die kernresonanzspektroskopisch sehr ähnlich zu **59** sind. Dabei könnte es sich also um die Additionskonformere handeln, die in diesem Fall beide gebildet werden, da der sterisch wenig anspruchsvolle Butylrest keine Vorzugskonformation bei der Additionsreaktion bedingt.

Somit lässt sich abschließend feststellen, dass bei der Umsetzung des bifunktionellen Cp\*-Komplexes **21** mit Alkinen zu einiger Sicherheit Additionsprodukte gebildet werden, die eine bifunktionelle Aktivierung des Alkins voraussetzt und somit ein neues Reaktivitätsmuster von Rutheniumkomplexen darstellt.

## 5 Zusammenfassung

Ziel dieses Teilprojektes war die Synthese neuartiger Lewis-Säure-funktionalisierter Rutheniumhydridkomplexe und die Untersuchung der Reaktivität dieser bifunktionellen Verbindungen. Dazu wurde basierend auf einer NMR-Studie zum Koordinationsverhalten von Phosphan-Boran-Liganden (Kap. 4.1.2) der 9-BBN-funktionalisierte Cyclopentadienylkomplex **16** hergestellt (Kap. 4.2.1). Dieser zeigt interessantes dynamisches Verhalten zwischen einer offenen und einer metallazyklischen Konformation, bei der eine Ru-H-B-Wechselwirkung auftritt (Schema 5.1). Um den Einfluss der Lewis-Säurestärke auf diese Wechselwirkung zu untersuchen, wurden weiterhin die Komplexe **19** und **21** synthetisiert, deren  $B(C_6F_5)_2$ -Gruppe sehr viel stärker Lewis-azide ist (Kap. 4.2.2 & 4.2.3). Aufgrund der höheren Lewis-Azidität der  $B(C_6F_5)_2$ -Gruppe liegen **19** und **21** bei Raumtemperatur ausschließlich in der zyklischen Konformation vor, die **16** nur bei sehr niedrigen Temperaturen und im Kristall einnimmt. Alle drei Verbindungen wurden dabei über ähnliche Syntheserouten ausgehend von Trirutheniumdodecacarbonyl gewonnen, wobei eine entsprechende Synthese für Pentamethylcyclopentadienylkomplexe wie **21** bislang nicht in der Literatur beschrieben war.



**Schema 5.1.** Überblick über charakteristische Reaktivitätsmuster der bifunktionellen Komplexe **16**, **19** und **21**.

Aufgrund der unterschiedlichen Lewis-Säurestärken und der daraus resultierenden jeweiligen Vorzugskonformationen von **16**, **19** und **21** weisen die Komplexe verschiedene intrinsische Reaktivitäten auf. So kann für **16** in chlorierten Lösungsmitteln ein H-Cl-Austausch des Hydridliganden beobachtet werden, wie er für diese Klasse von Rutheniumkomplexen typisch ist. In **19** und **21** ist das Hydrid durch

die Koordination der Lewis-Säure hingegen vor einem entsprechenden Austausch geschützt und liegt stabil vor (Kap. 4.3.1). Werden **19** und **21** mit Brønsted-Säuren umgesetzt, bildet sich kationische Komplexe mit nichtklassisch gebundenen H<sub>2</sub>-Liganden, an denen die B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe nicht mehr bindet wie zum Beispiel im Fall von Komplex **41** (Schema 5.1 & Kap. 4.3.2). In deuterierten, protischen Lösungsmitteln wie Methanol findet in **19** ein sehr viel schnellerer Hydrid-Deuterid-Austausch statt als in **16**, was auf die Bildung eines Methanoladduktes **44** zurückgeführt werden kann (Schema 5.1 & Kap. 4.3.3). Auch für verschiedene andere Lewis-Basen konnte nachgewiesen werden, dass sie mit **19** im Gleichgewicht Addukt Komplexe bilden, bei denen die starke Ru-H-B-Wechselwirkung aufgebrochen wird (Kap. 4.3.4). Für die meisten untersuchten Lewis-Basen verlief die Adduktbildung dabei reversibel, im Hochvakuum konnten sie wieder in die Ausgangsverbindung **19** überführt werden.

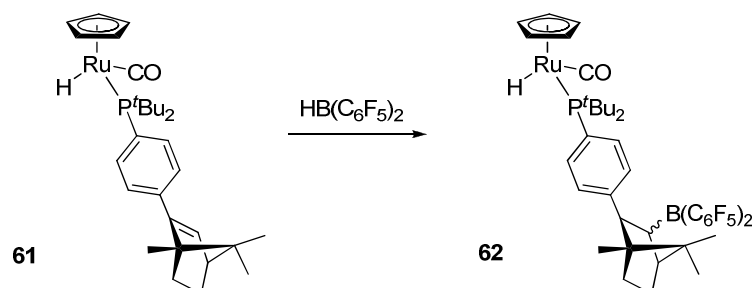
Die Alkoholaddukte bieten eine strukturelle Besonderheit. Durch Koordination eines Alkoholmoleküls an die Lewis-Säurefunktionalität werden ein hydridisches und ein protisches Wasserstoffatom in direkter Nachbarschaft zueinander erhalten (Schema 5.1). Über computerchemische Berechnungen wurde diese neuartige Bifunktionalität auf ihre Fähigkeit für Wasserstofftransferreaktionen hin untersucht. Diese ergaben vielversprechende Energieprofile mit niedrigen Aktivierungsbarrieren für den konzertierten Wasserstofftransfer der Methanoladdukte von **19** und **21** auf Carbonylverbindungen (Kap. 4.3.4).

In weiteren Experimenten wurde die Fähigkeit der bifunktionellen Komplexe **16**, **19** und **21** zur Aktivierung kleiner Moleküle genauer untersucht. Dabei konnte zwar gezeigt werden, dass die Komplexe unter D<sub>2</sub>-Atmosphäre Wasserstoff aktivieren, doch ist dies voraussichtlich nicht auf bifunktionelles Verhalten zurückzuführen (Kap. 4.3.5). Mit computerchemischen Methoden konnte außerdem gezeigt werden, dass eine Aktivierung von CO<sub>2</sub> mit den vorliegenden Komplexen kinetisch sowie thermodynamisch ungünstig ist, was die experimentell beobachtete Reaktionsträgheit der Komplexe gegenüber diesem Gas bestätigt (Kap. 4.3.6). Eine ungewöhnliche, bifunktionelle Art der Alkinaktivierung tritt bei dem Cp\*-komplex **21** auf. Bei der Umsetzung von **21** mit Phenylacetylen entsteht das Produkt **59e**, das gemäß spektroskopischer Indizien als zwitterionischer Komplex mit *side-on* koordiniertem Olefin identifiziert werden kann (Schema 5.1 & 4.3.7). Die Bildung eines derartigen Produkts kann nur über kooperatives Übergangsmetall/Lewis-Säure-Verhalten erklärt werden.

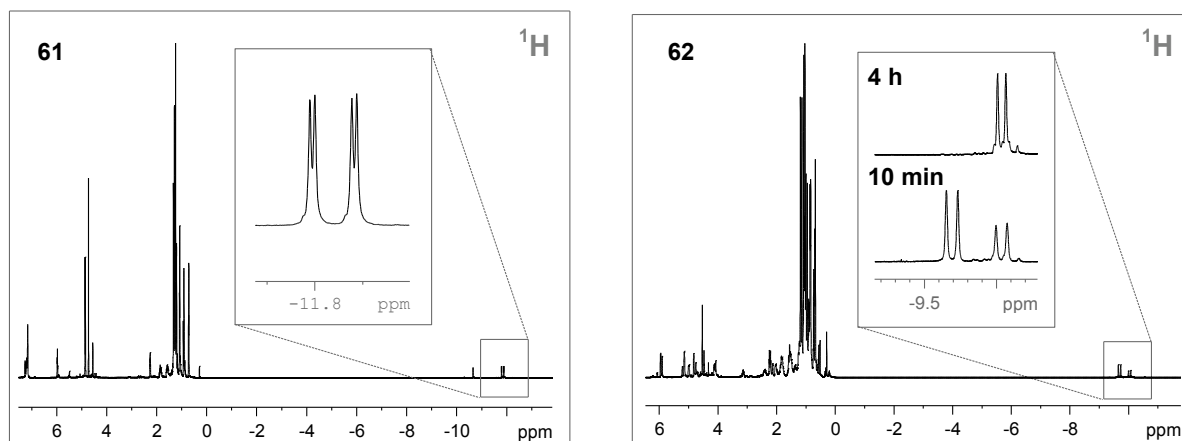
Insgesamt weisen die neuen Rutheniumhydridkomplexe somit eine vielfältige Reaktivität auf, die sich grundlegend von nicht Lewis-Säure-funktionalisierten Komplexen unterscheidet. Die Hydrid-Bor-Wechselwirkung bestimmt das Verhalten und führt zu interessanten neuen Reaktionsmustern.

## 6 Ausblick

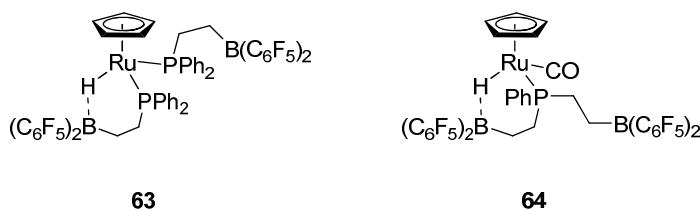
Die in dieser Arbeit synthetisierten Lewis-Säure-funktionalisierten Phosphanliganden erlauben über den flexiblen Ethylenlinker eine dynamische Wechselwirkung zwischen Lewis-Säure und Hydridliganden der Rutheniumkomplexe. Eine Erweiterung des Konzepts könnte durch eine starrere Verbrückung zwischen Phosphan und Lewis-Säure erreicht werden. So ist es vorstellbar, dass in so einem Fall dimere Strukturen gebildet werden, die komplexen Dissoziationsgleichgewichten unterliegen und thermisch besser aktiviert werden können. Erste Versuche entsprechend starre Ligandstrukturen zu realisieren wurden mit einem stäbchenförmigen, Phosphanliganden durchgeführt, der freundlicherweise von *Ghazi Ghattas* zur Verfügung gestellt wurde. Obwohl die Komplexierung nicht vollständig verlief und bislang kein Protokoll zur Aufreinigung des Produktes erstellt wurde, konnte über die NMR-Spektren eindeutig belegt werden, dass es zur Koordination des Liganden gekommen ist (Abbildung 6.1 links). Auch die anschließende Hydroborierung des Rohprodukts lieferte vielversprechende Hinweise darauf, dass dieser konzeptionell neue Ansatz zu Hydridkomplexen führt, die  $B(C_6F_5)_2$ -funktionalisiert sind, aber keine interne Ru-H-B-Bindung aufweisen wie **19** oder **21** (Schema 6.1). Hinweise auf eine Dimerbildung gibt es bislang nicht. Doch sollten weitere Versuche in diese Richtung unternommen werden, um die Dynamik und Wechselwirkung derartiger Systeme besser zu verstehen.



**Schema 6.1.** Hydroborierung von Rutheniumhydridkomplexen mit starrem Phosphanliganden.



**Abbildung 6.1.** Ausschnitte aus den  $^1H$ -NMR-Spektren der Rohprodukte **61** (links) und **62** (rechts). Aufgenommen in  $C_6D_6$  bei Raumtemperatur und 300 MHz.



**Abbildung 6.2.** Potenzielle *bis*-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierte Rutheniumhydridkomplexe.

Um zu erreichen, dass eine freie Lewis-Säurefunktion im Komplex vorliegt, bestünde ein alternativer Ansatz in der *bis*-Funktionalisierung von entsprechenden Komplexen. Dies könnte zum einen über eine Weiterentwicklung der Syntheseroute des Chloridkomplexes **25** erfolgen, der zum entsprechenden Komplex **63** führen würde (Abbildung 6.2, vgl. auch Schema 4.17). Oder aber man könnte ausgehend von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> in der vorgestellten Weise Divinylphenylphosphan als Liganden einsetzen, aus dessen Hydroborierung dann der *bis*-B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierte Komplex **64** resultierte. In beiden Fällen ist allerdings fraglich inwiefern die Hydridliganden des Komplexes durch die Koordination eines Lewis-Säurerests in ihrer Reaktivität limitiert sind. Zudem müsste **64** als Diastereomerenpaar auftreten, was zu Problemen in der Aufreinigung des Komplexes führen könnte. Ein entsprechender Ansatz wird derzeit von *Christoph Malbertz* im Rahmen seiner Dissertation bearbeitet.

Obwohl die in dieser Arbeit verwendeten Cyclopentadienylkomplexe aufgrund ihrer Stabilität und fixierten Koordinationssphäre eine ideale Plattform darstellen um über diverse spektroskopische Methoden erste Erkenntnisse über die generelle Reaktivität von B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-funktionalisierten Rutheniumhydridkomplexen zu erhalten, sind dynamischere und koordinativ flexiblere Systeme gerade für katalytische Anwendungen eventuell besser geeignet. So sollte auch über Systeme nachgedacht werden, in denen es möglich ist durch Ligandendissoziation freie Koordinationsstellen am Metall zu generieren, über die die Hydridfunktionalität besser genutzt werden könnte. Dabei kann voraussichtlich auch bei anderen Rutheniumkomplexen auf die in dieser Arbeit entwickelte Strategie der Templatsynthese unter Verwendung von dpvp zurückgegriffen werden.

Abschließend wäre es sicherlich auch interessant die Wahl des Zentralmetalls auf andere katalytisch aktive später Übergangsmetalle wie Palladium, Platin oder Gold zu erweitern, für die bislang noch keine bifunktionellen Komplexe mit stark Lewis-aziden Seitengruppen beschrieben wurden. Aufgrund der Unterschiede in den Metall-Ligand-Bindungsstärken, könnten dabei komplett andere Reaktivitäten auftreten.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Materialien & Methoden

**$^1\text{H}$ -,  $^2\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren** wurden auf einem *Bruker DPX 300* ( $^1\text{H}$ -Resonanz 300 MHz), einem *Bruker AV 400* ( $^1\text{H}$ -Resonanz 400 MHz) bzw. einem *Bruker AV 600* ( $^1\text{H}$ -Resonanz 600 MHz) aufgenommen. Als Lösungsmittel wurden deuteriertes Acetonitril, Benzol, Chloroform, Cyclohexan, Dichlormethan, Dimethylsulfoxid, Methanol, Tetrahydrofuran oder Toluol verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben. Dabei wird das Signal des entsprechenden deuterierten Lösungsmittels als Kalibrationsfrequenz verwendet.<sup>[67]</sup> Die Multiplizitäten werden mit *s* (Singulett), *br s* (breites Singulett), *d* (Dublett), *t* (Triplet), und *m* (Multipllett) bezeichnet. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hertz (Hz) angegeben. Die Bearbeitung und Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *Topspin 3.0* der Fa. *BrukerBiospin*. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte über 2D-NMR-Techniken, sowie Vergleichen zwischen unterschiedlich substituierten Spezies. Die Bestimmung der T1-Relaxationszeiten erfolgte über Inversion-Recovery-Experimente bei  $-50^\circ\text{C}$  an dem Gerät *Bruker AV 600* durch *Frau Bachmann-Remy*.

**Infrarot-Spektren (IR)** wurden auf einem *Bruker alpha* mit einem Diamant ATR aufgenommen. Die Zahlenwerte beziehen sich auf Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ). Die Intensitäten werden mit *s* (stark), *m* (mittel) und *w* (schwach) bezeichnet.

**Hochaufgelöste Massenspektren (HRMS)** wurden als ESI Spektren an einem *LTQ Orbitrap XL* der Fa. *Thermo Fisher Scientific* aufgenommen. Die Proben wurden in Chloroform gelöst und mit Methanol verdünnt. Die detektierten Ionenmassen werden in *m/z* (Masse zu Ladung) angegeben. Die Messung und die Bearbeitung der Spektren erfolgten durch *Frau Dittmer*.

**Gaschromatogramme (GC)** zur Analytik der Katalyseversuche wurden an einer chiralen Säule (*Chirasil Dex*, 25 m) mit Wasserstoff als Trägergas ( $2.0 \text{ mL min}^{-1}$ ) von  $80^\circ\text{C}$  bis  $160^\circ\text{C}$  mit  $3^\circ\text{C min}^{-1}$  und anschließend 10 min isotherm aufgetrennt und durch einen Flammenionisationsdetektor detektiert (Injektortemp.  $250^\circ\text{C}$ , Detektortemp.  $250^\circ\text{C}$ , Split =  $80 \text{ mL min}^{-1}$ , Ratio 40). Die Messungen führten *Frau Wurlitzer* und *Frau Eschmann* aus.

**Einkristall-Röntgenstrukturanalysen** wurden am Institut für anorganische Chemie von *Frau M.Sc. C. Merkens* an einem *Bruker D8 Goniometer* mit *APEX CCD* Detektor durchgeführt, wobei die Strahlungsquelle eine *Incoatec Microsource* war (Mo- $\text{K}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ , mit *multilayer* Optik). Dabei wurde ein *Oxford Cryosystem 700 Controller* verwendet um die Temperatur konstant auf 100 K zu halten. Die Datenreduktion und die Absorptionskorrektur fanden mit den Programmen *SAINT*<sup>[68]</sup> bzw. *SADABS*<sup>[68]</sup> statt. Die Struktur wurde von *Frau M.Sc. C. Merkens* und *Herrn Dr. M. Hölscher* mit Hilfe des Programmpakets *SHELX-97*<sup>[69]</sup> und ggf. der grafischen Oberfläche *OSCAIL*<sup>[70]</sup> und Verwendung

direkter Methoden gelöst. Nicht-Wasserstoffatomen wurden anisotrope Auslenkungsparameter zugeordnet. Wasserstoffatome wurden in idealisierter Geometrie berechnet.

**Reaktionen** wurden alle unter sauerstoff- und wasserfreier Atmosphäre in ausgeheizten Kolben mit Mehrweghahntechnik (SCHLENK-Technik) durchgeführt. Wenn nicht anders angegeben, wurde unter Argonatmosphäre gearbeitet. Lösungsmittel und Reagenzien wurden im Argongegenstrom oder durch ein Septum mittels Spritzen überführt.

**Lösungsmittel** für Reaktionen wurden in einer Reinigungsstation über zwei Aluminiumoxidsäulen getrocknet. Die Restwassergehalte wurden mittels KARL-FISCHER-Titration überprüft. Alle Lösungsmittel wurden über aktiviertem Molekularsieb gelagert und nach der *freeze-pump-thaw*-Technik entgast. Molekularsieb wurde 6 h bei 500°C im Feinvakuum aktiviert. Extra trockenes Methanol wurde über Magnesiummethoxid getrocknet und auf diese Weise mit einem Restwassergehalt von 20 - 50 ppm erhalten.

## 7.2 Ausgangsverbindungen

Die eingesetzten, kommerziell erhältlichen Ausgangsprodukte wurden von den Firmen *ABCR*, *Acros*, *Alfa Aesar*, *Strem Chemicals* und *Sigma-Aldrich* bezogen und wurden, soweit nicht anders vermerkt, ohne Vorreinigung eingesetzt. Das kommerziell erhaltene Dimer von H-9-BBN wurde vor der Verwendung aus heißem Tetrahydrofuran umkristallisiert. Natriummethanolat (NaOMe) wurde unter Argonatmosphäre in der *glovebox* aus extra trockenem Methanol<sup>[276]</sup> und elementarem Natrium hergestellt. Die Synthese von  $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  erfolgte ausgehend von  $\text{BCl}_3$  in Anlehnung an Vorschriften von PIERS.<sup>[277]</sup> Der Vergleichskomplex  $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  **22** wurde nach einer leicht modifizierten Version der Vorschrift von KNOX *et al.* erhalten.<sup>[237]</sup> Der schwach Lewis-azide Phosphan-9-BBN-Ligand **8b** wurde gemäß einer Vorschrift von BOURISSOU *et al.* synthetisiert.<sup>[207a]</sup>

Folgende Verbindungen wurden von den entsprechenden Firmen bestellt:

- *ABCR*: Bromopentafluorobenzol,  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)]$ , Deuterium  $\text{D}_2$ , Pentamethylcyclopentadien  $\text{Cp}^*\text{H}$ , Diphenylvinylphosphan, 1-Hexin, Phenylacetylen,  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$
- *Sigma-Aldrich*: Dicyclopentadien  $[\text{CpH}]_2$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cl})(\text{cod})]$ ,  $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
- *Strem*:  $[\text{CpRu}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[(p\text{-cymene})\text{Ru}(\text{Cl})(\mu^2\text{-Cl})_2]$
- *Fluka*: 1-Hexen
- *Alfa Aesar*: Trimesitylphosphan
- *Acros Organics*: (*S*)-Phenylethanol

Folgende Verbindungen waren bereits im Arbeitskreis vorhanden:

- Acetophenon, Ameisensäure  $\text{HCOOH}$ , *bis*-(Trifluormethansulfonyl)imid HBTA, Phenylisocyanat, Pyrrolidin,  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_4]$  **2**,  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$  **3**,  $[\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3]$  **4**,  $[\text{Ru}(\text{methallyl})_2(\text{cod})]$  **6**,  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$ , Triethylamin, *tris*-(*tert*-Butyl)phosphan  $\text{P}^t\text{Bu}_3$ , *tris*-(Pentafluorophenyl)boran  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ , *tris*-(*ortho*-Toloyl)phosphan  $\text{P}(\textit{o}\text{-Tol})_3$ , Triphenylphosphan  $\text{PPh}_3$

### 7.3 Allgemeine Arbeitsanweisungen und Katalysevorschriften

#### 7.3.1 Allgemeine Arbeitsanweisung zur Koordinationsstudie

Es wurden jeweils eine NMR-Probe des reinen Rutheniumkomplexes (0.017 mmol, 1.0 Äq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und eine Probe aus Komplex und Phosphan-Boran-Ligand (0.026 mmol, 1.5 Äq.)  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch vermessen. Zum Vergleich wurden weiterhin Spektren von reinem Phosphan-Boran-Ligand, reinem Triphenylphosphan und einer Mischung aus Phosphan-Boran-Ligand und Triphenylphosphan aufgenommen. Sowohl die Mischungen als auch die Proben der reinen Phosphan-Boran-Liganden wurden ein zweites Mal vermessen, nachdem sie für eine Stunde auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt wurden. In Abbildung 7.1 ist das Vorgehen bei der Koordinationsstudie noch einmal graphisch dargestellt.

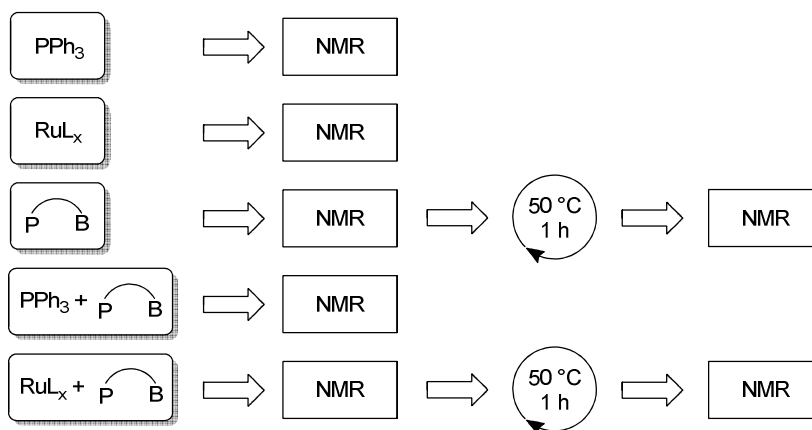


Abbildung 7.1. Schematische Darstellung zum Vorgehen bei der Koordinationsstudie.

#### 7.3.2 Allgemeine Arbeitsanweisung zur Untersuchung des H-Cl-Austausches in deuteriertem Dichlormethan

Es werden NMR-Proben der Komplexe **16**, **19**, **21** und **22** (0.061 mmol) in 0.5 mL  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst und alle 10 min  $^1\text{H}$ -NMR- sowie  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch vermessen. Bei längeren Reaktionszeiten als 100 min wird erst nach 24 h erneut ein Spektrum aufgenommen. Ist der Umsatz dann noch nicht vollständig, wird für 2 h auf  $50^\circ\text{C}$  erhitzt und nochmals Spektren gemessen.

### 7.3.3 Allgemeine Arbeitsanweisung zur Untersuchung des H-D-Austausches in deuteriertem Methanol

Es werden NMR-Proben der Komplexe **16**, **19**, **21** und **22** (0.03 mmol) in 0.2 mL  $C_6D_6$  gelöst und anschließend mit 0.4 mL  $CD_3OD$  versetzt. Anschließend werden für 3 h stündlich, anschließend täglich ein  $^1H$ -NMR- und ein  $^{31}P$ -NMR-Spektrum der Lösungen aufgenommen.

### 7.3.4 Allgemeine Arbeitsanweisung zur Bestimmung der T1-Relaxationszeiten

Der entsprechende Rutheniumkomplex (0.04 mmol) wird in der *glovebox* in ein YOUNG-type-NMR-Röhrchen vorgelegt. Dieses wird anschließend auf  $-78^\circ C$  gekühlt und für die klassischen Hydridkomplexe mit 0.6 mL vorgekühltem  $CD_2Cl_2$  bzw. für die nichtklassischen Hydridkomplexe mit 0.6 mL einer  $HBF_4 \cdot Et_2O$ -Lösung in  $CD_2Cl_2$  ( $c = 0.19 \text{ mmol mL}^{-1}$ , 3.0 Äq.) versetzt. Die Ansätze werden kurz geschüttelt bis alles vollständig gelöst ist, wobei darauf zu achten ist, dass die Probe sich nicht zu stark erwärmt. Die Messung zur Bestimmung der T1-Relaxationszeiten wird bei  $-50^\circ C$  über *inversion-recovery*-Experimente durchgeführt. Die Liste von gewählten Relaxationszeiten zur Messung umfasst dabei 15 Werte und wird für die entsprechenden Komplexe angepasst, so dass der erwartete Wert für T1 einen mittleren Platz in dieser Liste einnimmt. Die Auswertung der T1-Bestimmung erfolgte über das Programm *Topspin 3.0* der Fa. *BrukerBiospin*.

### 7.3.5 Allgemeine Arbeitsanweisung zur *in situ* Generierung der $H_2$ -Komplexe durch Protonierung mit $[HPMe_3]BF_4$

Der entsprechende Rutheniumkomplex (0.04 mmol) wird zusammen mit dem Phosphoniumsalz  $[HPMe_3]BF_4$  **43** in der *glovebox* in ein YOUNG-type-NMR-Röhrchen vorgelegt und bei Raumtemperatur in 0.6 mL des jeweiligen Lösungsmittels suspendiert. Die Bestimmung der Gleichgewichtslage erfolgte sofort anschließend über  $^1H$ -NMR-Spektroskopie durch die Integration der entsprechenden Hydridsignale.

### 7.3.6 Allgemeine Arbeitsanweisung zur Untersuchung der Reaktivität gegenüber Alkenen und Alkinen

Der entsprechende Rutheniumkomplex (0.03 mmol) wird in der *glovebox* in einen kleinen SCHLENK-Kolben vorgelegt. In Versuchsansätzen mit Phosphanliganden wird anschließend der jeweilige Phosphanligand (0.03 mmol) dazu gewogen. Daraufhin wird mit 0.1 mL  $d_8$ -Toluol versetzt und 0.6 mL des jeweiligen ungesättigten organischen Substrates dazugegeben (1-Hexen, 1-Hexin oder Phenylacetylen). Dann wird für 4 h bei Raumtemperatur rühren gelassen, anschließend ein Aliquot von 0.6 mL der Reaktionslösung in ein NMR-Röhrchen überführt und direkt kernresonanzspektroskopisch vermessen.

### 7.3.7 Allgemeine Arbeitsanweisung zur Untersuchung des H-D-Austausches unter D<sub>2</sub>-Atmosphäre

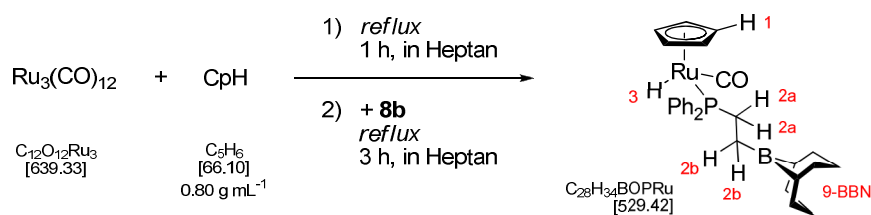
Der entsprechende Rutheniumkomplex (0.07 mmol) wird in der *glovebox* in einen kleinen SCHLENK-Kolben vorgelegt. In Versuchsansätzen mit Additiven werden die entsprechenden Mengen Phosphanligand PMes<sub>3</sub> (0.07 mmol, 1.0 Äq.) oder Phosphoniumsalz [HPMes<sub>3</sub>]BF<sub>4</sub> (0.07 mmol, 1.0 Äq.) dazu gewogen. Anschließend wird mit 1 mL Benzol versetzt bzw. im Fall der Phosphoniumsalz-Ansätze mit 1 mL Chlorbenzol. Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen und die Lösung wird kurzzeitig bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre rühren gelassen, anschließend drei Mal per *freeze-pump-thaw*-Technik entgast. Zeitgleich wird für jeden Reaktionsansatz auf einen dickwandigen Luftballon abwechselnd je drei Mal Feinvakuum gezogen für mindestens fünf Minuten und daraufhin wieder mit Argon befüllt. Dann werden die Luftballons drei Mal mit H<sub>2</sub>-Gas gespült bevor sie einmal mit D<sub>2</sub>-Gas gespült und daraufhin mit D<sub>2</sub>-Gas befüllt werden. Diese Luftballons werden mit einer Kanüle versehen durch das Septum auf die Reaktionsansatzkolben gegeben, während diese nach dem dritten Entgasungsschritt noch unter Feinvakuum und eingefroren sind. Anschließend wird auf Raumtemperatur auftauen gelassen und für 3 h rühren gelassen. Dabei wird stündlich für ca. 30 s D<sub>2</sub>-Gas durch die Reaktionslösung blubbern gelassen, ansonsten dient der Ballon nur dafür die Atmosphäre über der Lösung konstant zu halten. Nach vollständiger Reaktion wird ein Aliquot der Reaktionslösung von 0.6 mL unter Argonatmosphäre in ein YOUNG-type-NMR-Röhrchen überführt und mittels <sup>1</sup>H- und <sup>2</sup>H-NMR-Spektroskopie charakterisiert.

### 7.3.8 Allgemeine Arbeitsanweisung zur katalytischen Razemisierung von (S)-Phenylethanol mit bifunktionellen Rutheniumhydriden

In der *glovebox* wird der jeweilige Rutheniumkomplex als Feststoff vorgelegt und unter ständigem Rühren mit (S)-Phenylethanol (1.00 mmol, 1.0 Äq.) und Acetophenon (1.00 mmol, 1.0 Äq.). Anschließend werden 0.5 mL des entsprechenden Lösungsmittels hinzugefügt. Dann wird der jeweilige Katalyseansatz unter den gewählten Reaktionsbedingungen Rühren gelassen. Zum Abbruch der Reaktion wird die Lösung an Luft mit 5 mL Dichlormethan versetzt. Davon wird anschließend 0.1 mL entnommen und erneut mit 1 mL Dichlormethan verdünnt. Die auf diese Weise eingestellte Probe wird anschließend gaschromatografisch über eine *Chirasil Dex RI* Säule analysiert.

## 7.4 Synthesevorschriften und analytische Daten der Verbindungen

### Synthese von [CpRu(H)(CO)P(Ph)<sub>2</sub>B(9-BBN)] **16**



In der *glovebox* werden 104.3 mg (0.163 mmol, 1.0 Äq.)  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  in ein SCHLENK-Rohr vorgelegt und bei Raumtemperatur in 25 mL *n*-Heptan suspendiert. Die orangefarbene Suspension wird mit 0.4 mL (4.841 mmol, 30.0 Äq.) frisch destilliertem Cyclopentadienmonomer versetzt (destilliert bei 200°C Ölbadtemperatur über eine kurze VIGREUX-Kolonnen) und anschließend für 1 h bei einer Ölbadtemperatur von 130°C unter Rückfluss kochen gelassen. Nach etwa 30 min ist dabei die Bildung von  $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})_2]$  an einem Farbumschlag der Lösung von orangefarben nach gelb zu erkennen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die noch heiße Lösung in der *glovebox* mit 175.8 mg (0.489 mmol, 3.0 Äq.) festem Phosphan-Boran-Liganden **8b** versetzt und anschließend für weitere 3 h unter Rückfluss kochen gelassen. Danach wird das Lösungsmittel im Feinvakuum auf die Hälfte eingeeengt, die verbliebene Lösung auf -78°C gekühlt und für 10 min bei dieser Temperatur rühren gelassen. Während dieser Zeit fällt das Produkt **16** als hellgelber Feststoff aus der Lösung aus. Das restliche Lösungsmittel wird bei -78°C mit Hilfe einer Tauchheberfritte abfiltriert, das Rohprodukt bei -78°C drei Mal mit je 2 mL *n*-Pentan gespült und abschließend für mehrere Stunden bei Raumtemperatur im Feinvakuum getrocknet. Auf diese Weise erhält man Komplex **16** als hellgelben, mikrokristallinen, luftempfindlichen Feststoff.

Ausbeute: 196.8 mg (0.370 mmol, 76 %)

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.63 (m, 2H, PhH); 7.38 (m, 2H, PhH); 7.14 – 6.98 (m, 6H, PhH); 4.61 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ); 2.67 (m, 1H,  $\text{H}^{2a}$ ), 2.56 (m, 1H,  $\text{H}^{2a}$ ); 2.02 (m, 8H, 9BBN); 1.92 (m, 2H, 9BBN); 1.69 (m, 2H, 9BBN); 1.50 (m, 2H, 9BBN); 1.42 (m, 2H,  $\text{H}^{2b}$ ); -13.88/-13.90 (2xd,  $^2J_{\text{HP}} = 26.7 \text{ Hz}$ , 1H [ratio 4:1],  $\text{H}^3$ ) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K):  $\delta$  = 7.66 (m, 2H, PhH); 7.42 (m, 4H, PhH); 7.34 (m, 4H, PhH); 4.89 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ); 2.57 (m, 2H,  $\text{H}^{2a}$ ); 1.81 (m, 10H, 9BBN); 1.51 (m, 2H, 9BBN); 1.31 (m, 2H, 9BBN); 1.22 (m, 2H,  $\text{H}^{2b}$ ); -13.72/-13.74 (2xd,  $^2J_{\text{HP}} = 27.6 \text{ Hz}$ , 1H [ratio 4:1],  $\text{H}^3$ ) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 273 K):  $\delta$  = 7.67 (m, 2H, PhH); 7.44 (m, 4H, PhH); 7.33 (m, 4H, PhH); 4.88 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ); 2.59 (m, 2H,  $\text{H}^{2a}$ ); 1.88 (m, 2H, 9BBN); 1.79 (m, 8H, 9BBN); 1.44 (m, 2H, 9BBN); 1.34 (m, 2H, 9BBN); 1.15 (m, 2H,  $\text{H}^{2b}$ ); -14.25/-14.27 (2xd,  $^2J_{\text{HP}} = 26.6 \text{ Hz}$ , 1H [ratio 4:1],  $\text{H}^3$ ) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 248 K):  $\delta$  = 7.69 (m, 2H, PhH); 7.46 (m, 4H, PhH); 7.31 (m, 2H, PhH); 7.25 (m, 2H, PhH); 4.87 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ); 2.65 (m, 1H,  $\text{H}^{2a}$ ), 2.55 (m, 1H,  $\text{H}^{2a}$ ); 1.88 (m, 2H, 9BBN); 1.78 (m,

8H, 9BBN); 1.44 (m, 2H, 9BBN); 1.32 (m, 2H, 9BBN); 1.00 (m, 2H, H<sup>2b</sup>); -15.22 (br d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 23.5 Hz, 1H, H<sup>3</sup>) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K): δ = 7.71 (m, 2H, PhH); 7.48 (m, 2H, PhH); 7.29 (m, 6H, PhH); 7.15 (m, 2H, PhH); 4.86 (s, 5H, H<sup>1</sup>); 2.67 (br s, 1H, H<sup>2a</sup>), 2.53 (br s, 1H, H<sup>2a</sup>); 1.95 – 1.66 (m, 10H, 9BBN); 1.40 (m, 2H, 9BBN); 1.18 (m, 2H, 9BBN); 0.84 (m, 2H, H<sup>2b</sup>); -16.22 (br s, 1H, H<sup>3</sup>) ppm.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, d<sub>8</sub>-THF): δ = 7.69 (m, 2H, PhH); 7.41 (m, 6H, PhH); 7.31 (m, 2H, PhH); 4.86 (s, 5H, H<sup>1</sup>); 2.49 (m, 2H, H<sup>2a</sup>); 1.73 (m, 10H, 9BBN); 1.38 (m, 2H, 9BBN); 1.15 (m, 2H, 9BBN); 0.89 (m, 2H, H<sup>2b</sup>); -13.71/-13.72 (2xd, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 27.8 Hz, 1H [ratio 4:1], H<sup>3</sup>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 206.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17.9 Hz, CO); 140.1 (m, ipso-C-Ph); 133.6 (d, J<sub>CP</sub> = 10.4 Hz, C-Ph); 132.6 (d, J<sub>CP</sub> = 10.2 Hz, C-Ph); 130.0 (d, J<sub>CP</sub> = 65.0 Hz, C-Ph); 84.4 (s, C-H<sup>1</sup>); 35.1 (s, C-9BBN); 32.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 32.9 Hz, C-H<sup>2a</sup>); 32.0 (s, C-9BBN); 25.0 (s, C-9BBN); 21.9 (s, C-H<sup>2b</sup>) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (243 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 66.56 ppm.

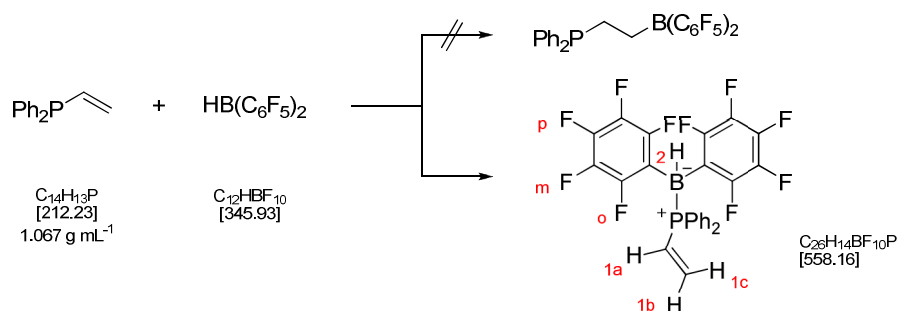
<sup>11</sup>B-NMR (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 65.7; -5.6 ppm.

IR: 2828 (m, ν(C-H)); 1945 (s, ν(C≡O)); 1769 (m); 1430 (w); 1099 (w); 808 (w); 743 (w); 695 (m); 518 (m) cm<sup>-1</sup>.

HRMS (ESI): *m/z* = 409.02878 ([MH9BBN+H]<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>OPRu<sup>+</sup>, berech. 409.02953); 381.03392 ([MH9BBN-CO+H]<sup>+</sup>, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>PRu<sup>+</sup>, berech. 381.03461).

**Kristalldaten** (Abbildung 4.6): C<sub>28</sub>H<sub>34</sub>BOPRu; 529.40; triklin; Raumgruppe P-1; *a* = 7.9411(19) Å; *b* = 11.660(3) Å; *c* = 14.349(3) Å; α = 69.3944(36)°; β = 82.3980(39)°; γ = 82.5885(40)°; *V* = 1227.82 Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; ρ<sub>calc</sub> = 1.432 mg m<sup>-3</sup>; *F*<sub>000</sub> = 548; *R*<sub>int</sub> = 0.0764; *GOF-F*<sup>2</sup> = 1.131; *R*<sub>1</sub> = 0.0603; *wR*<sub>2</sub> = 0.1348.

### Syntheseversuch PBF-Ligand- Adduktbildung **17b**



In der *glovebox* werden 23.7 mg (0.069 mmol, 1.0 Äq.) HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> in ein SCHLENK-Rohr vorgelegt und bei Raumtemperatur in 3 mL *n*-Heptan suspendiert. Zur Suspension werden 0.36 mL einer Lösung von Diphenylvinylphosphan in Heptan (*c* = 0.186 mmol mL<sup>-1</sup>, 1.0 Äq.) gegeben. Anschließend wird 1 h im Ultraschallbad behandelt, dann 1 h bei Raumtemperatur rühren gelassen und abschließend das

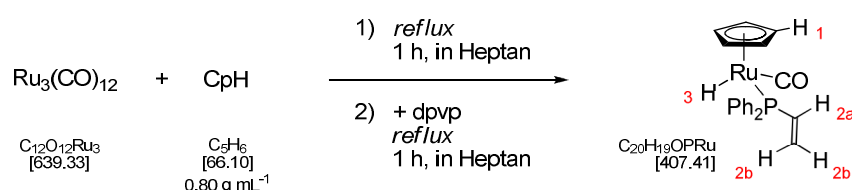
Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt. Auf diese Weise wird **17b** als farbloser, pulverförmiger Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $d_8$ -THF):  $\delta = 7.54$  (m, 10H, PhH); 6.95 (m, 1H, H<sup>1a</sup>); 6.47 (dd,  $J = 39.2, 12.4$  Hz, 1H, H<sup>1b</sup>); 5.78 (t,  $J = 19.2$  Hz, 1H, H<sup>1c</sup>); 3.92 (br s, 1H, BH) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $d_8$ -THF):  $\delta = 6.62$  (br d,  $J = 95.0$  Hz) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $d_8$ -THF):  $\delta = -129.04$  (m, 4F, o-F); -160.09 (m, 2F, p-F); -165.61 (m, 4F, m-F) ppm.

### Synthese von $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})\text{PvinylPh}_2]$ **18**



In der *glovebox* werden 303.0 mg (0.474 mmol, 1.0 Äq.)  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  in ein SCHLENK-Kolben vorgelegt und bei Raumtemperatur in 50 mL *n*-Heptan suspendiert. Die orangefarbene Suspension wird mit 1.0 mL (12.103 mmol, 25.5 Äq.) frisch destilliertem Cyclopentadienmonomer versetzt (destilliert bei 200°C Ölbadtemperatur über eine kurze VIGREUX-Kolonne) und anschließend für 1 h bei einer Ölbadtemperatur von 130°C unter Rückfluss kochen gelassen. Nach etwa 45 min ist dabei die Bildung von  $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})_2]$  an einem Farbumschlag der Lösung von orangefarben nach gelb zu erkennen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung kurz abkühlen gelassen, dann mit 7.7 mL einer Lösung von Diphenylvinylphosphan in Heptan ( $c = 0.186$  mmol mL<sup>-1</sup>, 3.0 Äq.) versetzt und für weitere 2 h unter Rückfluss kochen gelassen. Danach wird die Lösung im Feinvakuum auf 3 mL eingengt, auf -78°C abgekühlt und das restliche Lösungsmittel bei dieser Temperatur mit Hilfe einer Tauchheberfritte abfiltriert. Der im Kolben verbleibende hellgelbe Feststoff wird auf Raumtemperatur aufgewärmt, mit 6 mL *n*-Pentan für 10 min rühren gelassen, erneut auf -78°C abgekühlt und vom Lösungsmittel wieder abgetrennt. Auf diese Weise erhält man Verbindung **18**, die bis -20°C ein hellgelber pulverförmiger Feststoff bleibt, der bei Raumtemperatur zu einem klebrigen, braunen, luftempfindlichen Öl schmilzt.

Ausbeute: 553.5 mg (1.359 mmol, 96 %).

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.60$  (m, 4H, PhH); 7.04 (m, 6H, PhH); 6.50 (m, 1H, H<sup>2a</sup>); 5.88 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 5.66 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 4.72 (s, 5H, H<sup>1</sup>); -11.18 (d,  $^2J_{\text{HP}} = 32.2$  Hz, 1H, H<sup>3</sup>) ppm.

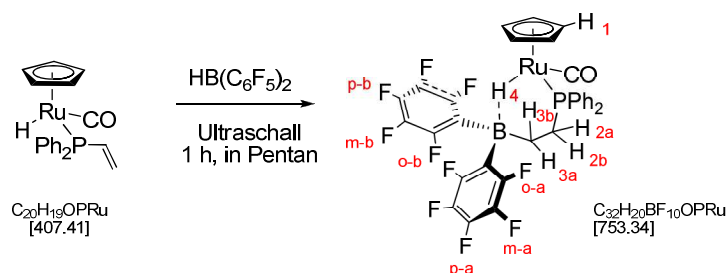
$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 205.8$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 18.5$  Hz, CO); 139.0 (dd,  $J_{\text{CP}} = 76.2, 48.5$  Hz, *ipso*-C-Ph); 138.1 (d,  $J_{\text{CP}} = 45.2$  Hz, C-H<sup>2a</sup>); 132.7 (dd,  $J_{\text{CP}} = 58.2, 11.4$  Hz, C-Ph); 130.8 (d,  $J_{\text{CP}} = 6.4$  Hz, C-H<sup>2b</sup>); 129.2 (d,  $J_{\text{CP}} = 18.7$  Hz, C-Ph); 83.6 (s, C-H<sup>1</sup>) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (243 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 61.83$  ppm.

IR: 3054 (w,  $\nu(\text{C-H})$ ); 1909 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ); 1772 (w); 1430 (w); 1096 (w); 801 (w); 739 (w); 693 (m); 518 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI):  $m/z = 619.08893$  ( $[\text{M-H+dpvp}]^+$ ,  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{OP}_2\text{Ru}^+$ , berech. 619.08936); 407.01321 ( $[\text{M-H}]^+$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{OPRu}^+$ , berech. 407.01387); 379.01831 ( $[\text{M-H-CO}]^+$ ,  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{PRu}^+$ , berech. 379.1895).

### Synthese von $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})(\text{P}\cap\text{B}^{\text{F}})]$ **19**



179.7 mg (0.441 mmol, 1.0 Äq.) von Komplex **18** werden in einen SCHLENK-Kolben mit YOUNG-type-Verschluss vorgelegt. Dazu werden 153.0 mg (0.441 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  als Feststoff gewogen und beides anschließend in 15 mL *n*-Pentan suspendiert. Die Suspension wird für 2 h im Ultraschallbad behandelt, wobei Komplex **19** als grobflockiger Feststoff aus der Lösung ausfällt. Nach der Reaktion wird die Lösung auf 3 mL eingengt, auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt und das verbliebene Lösungsmittel bei dieser Temperatur mit Hilfe einer Tauchheberfritte abfiltriert. Der Feststoff wird anschließend noch zwei Mal mit je 4 mL *n*-Pentan gewaschen und abschließend für mehrere Stunden am Feinvakuum getrocknet. Auf diese Weise wird Komplex **19** als sonnengelber, mikrokristalliner, luftempfindlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 288 mg (0.382 mmol, 87 %).

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.33$  (m, 2H, PhH); 7.11 (m, 6H, PhH); 6.92 (m, 2H, PhH); 4.38 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ); 2.75 (m, 1H,  $\text{H}^{2a}$ ); 2.20 (m, 1H,  $\text{H}^{2b}$ ); 1.53 (m, 1H,  $\text{H}^{3a}$ ); 1.41 (m, 1H,  $\text{H}^{3b}$ ); -15.44 (br s, 1H,  $\text{H}^4$ ) ppm.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.67$  (m, 2H, PhH); 7.55 (m, 3H, PhH); 7.38 (m, 3H, PhH); 7.23 (m, 2H, PhH); 4.97 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ); 2.91 (m, 1H,  $\text{H}^{2a}$ ); 2.32 (m, 1H,  $\text{H}^{2b}$ ); 1.24 (m, 2H,  $\text{H}^3$ ); -15.56 (br s, 1H,  $\text{H}^4$ ) ppm.

$^1\text{H}$ -NMR (600 MHz,  $d_8$ -Toluol, 298 K):  $\delta = 7.34$  (m, 2H, PhH); 7.12 (m, 6H, PhH); 6.94 (m, 2H, PhH); 4.44 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ); 2.73 (m, 1H,  $\text{H}^{2a}$ ); 2.24 (m, 1H,  $\text{H}^{2b}$ ); 1.46 (m, 1H,  $\text{H}^{3a}$ ); 1.37 (m, 1H,  $\text{H}^{3b}$ ); -15.48 (br s, 1H,  $\text{H}^4$ ) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 323 K):  $\delta$  = 7.36 (m, 2H, PhH); 7.12 (m, 6H, PhH); 6.96 (m, 2H, PhH); 4.48 (s, 5H, H<sup>1</sup>); 2.72 (m, 1H, H<sup>2a</sup>); 2.20 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 1.46 (m, 1H, H<sup>3a</sup>); 1.34 (m, 1H, H<sup>3b</sup>); -15.48 (br s, 1H, H<sup>4</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 333 K):  $\delta$  = 7.38 (m, 2H, PhH); 7.13 (m, 6H, PhH); 6.97 (m, 2H, PhH); 4.50 (s, 5H, H<sup>1</sup>); 2.72 (m, 1H, H<sup>2a</sup>); 2.25 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 1.46 (m, 1H, H<sup>3a</sup>); 1.33 (m, 1H, H<sup>3b</sup>); -15.47 (br s, 1H, H<sup>4</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 343 K):  $\delta$  = 7.38 (m, 2H, PhH); 7.14 (m, 6H, PhH); 6.97 (m, 2H, PhH); 4.51 (s, 5H, H<sup>1</sup>); 2.72 (m, 1H, H<sup>2a</sup>); 2.27 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 1.46 (m, 1H, H<sup>3a</sup>); 1.32 (m, 1H, H<sup>3b</sup>); -15.46 (br s, 1H, H<sup>4</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 353 K):  $\delta$  = 7.39 (m, 2H, PhH); 7.14 (m, 6H, PhH); 6.98 (m, 2H, PhH); 4.52 (s, 5H, H<sup>1</sup>); 2.72 (m, 1H, H<sup>2a</sup>); 2.29 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 1.46 (m, 1H, H<sup>3a</sup>); 1.31 (m, 1H, H<sup>3b</sup>); -15.46 (br s, 1H, H<sup>4</sup>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 202.8 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17.8 Hz, CO); 147.8 (dd, J<sub>CP</sub> = 231.3, 155.3 Hz, *ipso*-C-Ph); 138.2 (d, J<sub>CF</sub> = 43.3 Hz, C-F); 138.0 (br s, C-F); 136.3 (br s, C-F); 134.1 (d, J<sub>CF</sub> = 51.6 Hz, C-F); 132.7 (dd, J<sub>CP</sub> = 317.8, 10.3 Hz, C-Ph); 131.0 (d, J<sub>CP</sub> = 132.9 Hz, C-Ph); 129.1 (dd, J<sub>CP</sub> = 50.3, 10.0 Hz, C-Ph); 84.5 (s, C-H<sup>1</sup>); 36.4 (d, J<sub>CP</sub> = 31.8 Hz, C-H<sup>2a/2b</sup>); 20.4 (s, C-H<sup>3a/3b</sup>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (243 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 66.01 ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 65.87 ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -4.2 ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -131.06 (m, 2F, o-a-F); -132.55 (m, 2F, o-b-F); -158.84 (m, 2F, p-F); -163.32 (m, 2F, m-a-F); -164.90 (m, 2F, m-b-F) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -131.75 (m, 2F, o-a-F); -132.80 (m, 2F, o-b-F); -160.73 (m, 2F, p-F); -165.02 (m, 2F, m-a-F); -166.14 (m, 2F, m-b-F) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (564 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 298 K):  $\delta$  = -131.00 (m, 2F, o-a-F); -132.58 (m, 2F, o-b-F); -158.94 (m, 1F, p-a-F); -159.18 (m, 1F, p-b-F); -163.85 (m, 2F, m-a-F); -164.98 (m, 2F, m-b-F) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (564 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 323 K):  $\delta$  = -130.97 (br s, 2F, o-a-F); -132.42 (br s, 2F, o-b-F); -159.21 (br s, 2F, p-F); -164.05 (br s, 2F, m-a-F); -165.08 (br s, 2F, m-b-F) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (564 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 333 K):  $\delta$  = -130.97 (br s, 2F, o-a-F); -132.21 (br s, 2F, o-b-F); -159.31 (br s, 2F, p-F); -164.21 (br s, 2F, m-a-F); -165.08 (br s, 2F, m-b-F) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (564 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 343 K):  $\delta$  = -131.59 (br s, 4F, o-F); -159.36 (br s, 2F, p-F); -164.72 (br s, 4F, m-F) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (564 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 353 K): δ = -131.54 (br s, 4F, o-F); -159.42 (s, 2F, p-F); -164.83 (br s, 4F, m-F) ppm.

IR: 2934 (w, ν(C-H)); 1984 (s, ν(C=O)); 1860 (m); 1641 (w); 1511 (m); 1458 (s); 1377 (w); 1282 (w); 1092 (m); 967 (m); 828 (w); 746 (w); 697 (m); 523 (m); 481 (w) cm<sup>-1</sup>.

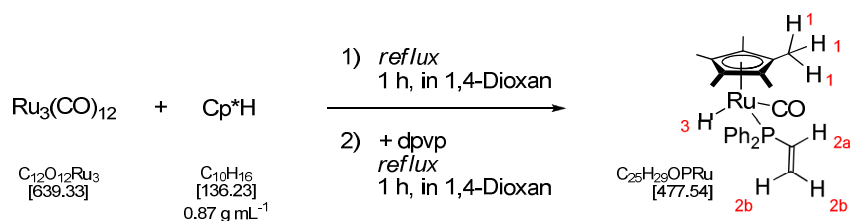
HRMS (ESI): *m/z* = 619.08889 ([M-H<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>+dpvp]<sup>+</sup>, C<sub>34</sub>H<sub>32</sub>OP<sub>2</sub>Ru<sup>+</sup>, berech. 619.08936); 407.01324 ([M-H<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>OPRu<sup>+</sup>, berech. 407.01387); 379.01833 ([M-H<sub>2</sub>B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-CO]<sup>+</sup>, C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>PRu<sup>+</sup>, berech. 379.1895).

**Kristalldaten** (Abbildung 4.9Abbildung 4.6): C<sub>69</sub>H<sub>52</sub>B<sub>2</sub>F<sub>20</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>; 1578.81; monoklin; Raumgruppe C 2/c; *a* = 24.353(18) Å; *b* = 13.745(11) Å; *c* = 19.633(15) Å; α = 90°; β = 101.249(12)°; γ = 90°; *V* = 6445(8) Å<sup>3</sup>; *Z* = 4; ρ<sub>calc</sub> = 1.627 mg m<sup>-3</sup>; *F*<sub>000</sub> = 3160; *R*<sub>int</sub> = 0.0943; *GOF-F*<sup>2</sup> = 1.160; *RI* = 0.0584; *wR2* = 0.1411.

**Tabelle 7.1.** Spektroskopische Daten unterschiedlicher Lewis-Basenaddukte von **19**.

L	Nr.	Cp	Hydrid	<sup>31</sup> P	<sup>11</sup> B	o- <sup>19</sup> F	p- <sup>19</sup> F	m- <sup>19</sup> F
		/ ppm	/ ppm	/ ppm	/ ppm	/ ppm	/ ppm	/ ppm
CD <sub>3</sub> OD	<b>44</b>	4.83	-11.92	64.3	3.6	-134.7	-161.3	-166.6
CD <sub>3</sub> CN	<b>46</b>	4.90	-11.98	64.3	-6.7	-135.2	-160.2	-165.8
PhEtOH	<b>47</b>	--	-11.19	64.7	1.3	-133.1	-161.7	-164.4
<i>d</i> <sub>8</sub> -THF	<b>48</b>	4.79	-11.90	65.2	-3.7	-134.7	-161.0	-166.0
Pyrrolidin	<b>49</b>	4.66	-11.95	64.6	-3.6	-131.1	-159.7	-164.7
NEt <sub>3</sub>	<b>50</b>	4.35	-11.62	64.5	-0.9	-135.3	-161.2	-164.8
1-Me-Imidazol	<b>51</b>	4.75	-11.17	65.2	-4.5	-133.0	-158.6	-163.7

### Synthese von [Cp\*Ru(H)(CO)PvinylPh<sub>2</sub>] **20**



In der *glovebox* werden 308.6 mg (0.483 mmol, 1.0 Äq.) [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] in ein SCHLENK-Kolben vorgelegt und bei Raumtemperatur in 50 mL 1,4-Dioxan suspendiert. Die orangefarbene Suspension wird mit 1.0 mL (6.386 mmol, 13.2 Äq.) unter Argon gelagertem Pentamethylcyclopentadienmonomer versetzt und anschließend für 1 h bei einer Ölbadtemperatur von 140°C unter Rückfluss kochen gelassen. Nach

Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung kurz abkühlen gelassen, dann mit 5.3 mL einer Lösung von Diphenylvinylphosphan in Heptan ( $c = 0.191 \text{ mmol mL}^{-1}$ , 2.1 Äq.) versetzt und erneut für 1 h unter Rückfluss kochen gelassen. Danach wird das Lösungsmittel im Feinvakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird in 4 Portionen á 3 mL *n*-Pentan suspendiert unter Argon auf eine Aluminiumoxidchromatographiesäule aufgetragen (Alox neutral,  $\varnothing$  2 cm, Höhe 6 cm, 3 x 10 min im Feinvakuum getrocknet und mit 20 mL *n*-Pentan equilibriert). Das in *n*-Pentan unlösliche Nebenprodukt  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{CO})_2]_2$  verbleibt teilweise als orangefarbener Feststoff im Ursprungskolben. Zuerst werden nun Reste des freien Liganden mit 40 mL *n*-Pentan von der Säule gewaschen, diese Fraktion wird verworfen. Anschließend wird das Produkt mit 70 mL eines 1:1 v/v Gemisches aus Diethylether und *n*-Pentan als braune Fraktion von der Säule eluiert. Daraufhin wird das Lösungsmittel dieser Fraktion im Feinvakuum vollständig entfernt, so dass das reine Produkt **20** als braunes Öl im Kolben verbleibt.

Ausbeute: 474.0 mg (0.993 mmol, 98 % bezogen auf die Stoffmenge dpvp).

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.64$  (m, 4H, PhH); 7.09 (m, 4H, PhH); 7.02 (m, 2H, PhH); 6.53 (m, 1H,  $\text{H}^{2a}$ ); 5.77 (m, 2H,  $\text{H}^{2b}$ ); 1.74 (br s, 15H,  $\text{H}^1$ ); -10.98 (d,  $J_{\text{HP}} = 34.9 \text{ Hz}$ , 1H,  $\text{H}^4$ ) ppm.

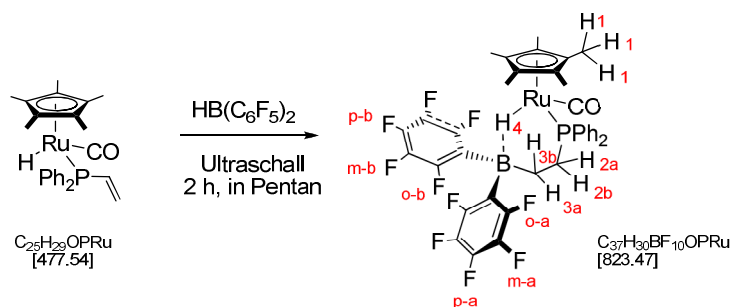
$^{13}\text{C-NMR}$  (151 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 208.0$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 17.5 \text{ Hz}$ , CO); .137.4 (dd,  $J_{\text{CP}} = 109.1, 44.9 \text{ Hz}$ , *ipso*-C-Ph); 137.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 42.2 \text{ Hz}$ , C- $\text{H}^{2a}$ ); 133.0 (dd,  $J_{\text{CP}} = 62.90, 11.1 \text{ Hz}$ , C-Ph); 129.6 (d,  $J_{\text{CP}} = 7.8 \text{ Hz}$ , C- $\text{H}^{2b}$ ); 129.0 (d,  $J_{\text{CP}} = 37.4 \text{ Hz}$ , C-Ph); 95.31 (s, C-Cp); 10.69 (s, C- $\text{H}^1$ ) ppm. (Ein C-Ph-Signal ist vom Lösungsmittel überdeckt.)

$^{31}\text{P-NMR}$  (243 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 61.42$  ppm.

IR: 2902 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ); 1898 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ); 1745 (w); 1480 (w); 1433 (m); 1375 (m); 1093 (w); 1025 (w); 743 (w); 694 (m); 600 (w); 523 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI):  $m/z = 477.09131$  ( $[\text{M-H}]^+$ ,  $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{OPRu}^+$ , berech. 477.09213); 449.09653 ( $[\text{M-H-CO}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{PRu}^+$ , berech. 449.09721).

### Synthese von $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{P}\cap\text{B}^{\text{F}})]$ **21**



490.0 mg (1.026 mmol, 1.0 Äq.) von Komplex **20** werden in einen SCHLENK-Kolben mit YOUNG-type-Verschluss vorgelegt. Dazu werden 356.3 mg (1.030 mmol, 1.0 Äq.)  $\text{HB}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  als Feststoff

gewogen und beides anschließend in 35 mL *n*-Pentan suspendiert. Die Suspension wird für 2 h im Ultraschallbad behandelt, wobei Komplex **21** als grobflockiger Feststoff aus der Lösung ausfällt. Nach der Reaktion wird die Lösung auf 2 mL eingengt und das verbliebene Lösungsmittel mit Hilfe einer Tauchheberfritte abfiltriert. Der Feststoff wird auf 0°C gekühlt und anschließend noch zwei Mal mit je 0.7 mL Diethylether und zwei Mal mit je 0.7 mL *n*-Pentan gewaschen. Abschließend wird das gereinigte Produkt für mehrere Stunden am Feinvakuum getrocknet. Auf diese Weise wird Komplex **21** als sonnengelber, mikrokristalliner, luftempfindlicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 601.2 mg (0.730 mmol, 71 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.43 (m, 2H, PhH); 7.19 (m, 2H, PhH); 7.12 (m, 3H, PhH); 6.99 (m, 3H, PhH); 2.73 (m, 1H, H<sup>2a</sup>); 2.45 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 1.54 (m, 1H, H<sup>3a</sup>); 1.35 (m, 1H, H<sup>3b</sup>); 1.33 (s, 15H, H<sup>1</sup>); -13.96 (br s, 1H, H<sup>4</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 298 K): δ = 7.43 (m, 2H, PhH); 7.20 (m, 2H, PhH); 7.12 (m, 3H, PhH); 7.03 (m, 3H, PhH); 2.67 (m, 1H, H<sup>2a</sup>); 2.47 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 1.46 (m, 1H, H<sup>3a</sup>); 1.37 (s, 15H, H<sup>1</sup>); 1.29 (m, 1H, H<sup>3b</sup>); -13.98 (br s, 1H, H<sup>4</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 323 K): δ = 7.43 (m, 2H, PhH); 7.20 (m, 2H, PhH); 7.12 (m, 3H, PhH); 7.03 (m, 3H, PhH); 2.67 (m, 1H, H<sup>2a</sup>); 2.47 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 1.45 (m, 1H, H<sup>3a</sup>); 1.37 (s, 15H, H<sup>1</sup>); 1.29 (m, 1H, H<sup>3b</sup>); -13.98 (br s, 1H, H<sup>4</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 363 K): δ = 7.44 (m, 2H, PhH); 7.23 (m, 2H, PhH); 7.13 (m, 3H, PhH); 7.06 (m, 3H, PhH); 2.66 (m, 1H, H<sup>2a</sup>); 2.48 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 1.43 (m, 1H, H<sup>3a</sup>); 1.42 (s, 15H, H<sup>1</sup>); 1.21 (m, 1H, H<sup>3b</sup>); -13.93 (br s, 1H, H<sup>4</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 373 K): δ = 7.45 (m, 2H, PhH); 7.24 (m, 2H, PhH); 7.13 (m, 3H, PhH); 7.07 (m, 3H, PhH); 2.66 (m, 1H, H<sup>2a</sup>); 2.48 (m, 1H, H<sup>2b</sup>); 1.43 (m, 1H, H<sup>3a</sup>); 1.43 (s, 15H, H<sup>1</sup>); 1.19 (m, 1H, H<sup>3b</sup>); -13.92 (br s, 1H, H<sup>4</sup>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (151 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 206.0 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 17.3 Hz, CO); 148.0 (dd, J<sub>CP</sub> = 237.9, 174.0 Hz, *ipso*-C-Ph); 140.4 (br s, C-F); 138.6 (br s, C-F); 137.1 (br s, C-F); 134.6 (dd, J<sub>CF</sub> = 286.8, 37.5 Hz, C-F); 133.5 (dd, J<sub>CP</sub> = 248.5, 10.8 Hz, C-Ph); 130.8 (d, J<sub>CP</sub> = 152.8 Hz, C-Ph); 129.1 (d, J<sub>CP</sub> = 9.7 Hz, C-Ph); 96.3 (s, C-Cp); 38.4 (d, J<sub>CP</sub> = 30.6 Hz, C-H<sup>2a/2b</sup>); 20.7 (br s, C-H<sup>3a/3b</sup>); 9.8 (s, C-H<sup>1</sup>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (243 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 63.15 ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (96 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -4.2 ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = -131.02 (m, 2F, o-a-F); -132.54 (m, 2F, o-b-F); -159.09 (m, 1F, p-a-F); 159.42 (m, 1F, p-b-F); -164.36 (m, 2F, m-a-F); -165.64 (m, 2F, m-b-F) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, *d*<sub>8</sub>-Toluol, 298 K): δ = -131.01 (m, 2F, o-a-F); -132.51 (m, 2F, o-b-F); -159.20 (m, 1F, p-a-F); -159.86 (m, 1F, p-b-F); -164.36 (m, 2F, m-a-F); -165.69 (m, 2F, m-b-F) ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $d_8$ -Toluol, 323 K):  $\delta$ = -131.01 (m, 2F, o-a-F); -132.34 (m, 2F, o-b-F); -159.48 (m, 1F, p-a-F); -160.09 (m, 1F, p-b-F); -164.58 (m, 2F, m-a-F); -165.91 (m, 2F, m-b-F) ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $d_8$ -Toluol, 363 K):  $\delta$ = -131.06 (br s, 2F, o-a-F); -132.06 (br s, 2F, o-b-F); -160.14 (br s, 2F, p-F); -165.02 (br s, 2F, m-a-F); -166.08 (br s, 2F, m-b-F) ppm.

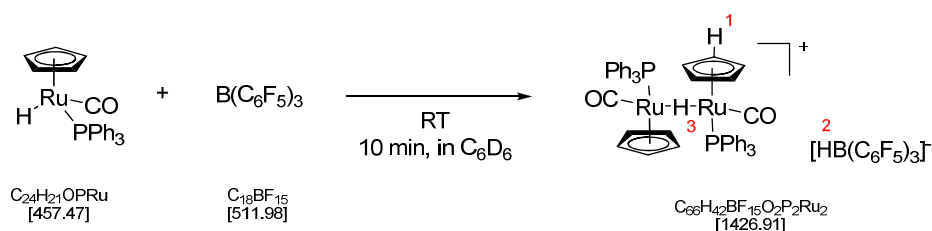
$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $d_8$ -Toluol, 373 K):  $\delta$ = -131.51 (br s, 4F, o-F); -160.20 (br s, 2F, p-F); -165.52 (br s, 4F, m-F) ppm.

IR: 2909 (m,  $\nu(\text{C-H})$ ); 1951 (s,  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ ); 1807 (m); 1641 (w); 1512 (m); 1453 (s); 1374 (w); 1273 (w); 1089 (m); 960 (m); 855 (w); 698 (w); 521 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

HRMS (ESI):  $m/z$  = 449.09619 ( $[\text{M}-\text{H}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2-\text{CO}]^+$ ,  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{PRu}^+$ , berech. 449.09721).

**Kristalldaten** (Abbildung 4.11):  $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{BF}_{10}\text{OPRu}$ ; 823.46; monoklin; Raumgruppe P 21/n;  $a$  = 15.0652(11) Å;  $b$  = 9.7628(7) Å;  $c$  = 22.9777(16) Å;  $\alpha$  = 90°;  $\beta$  = 96.2820(10)°;  $\gamma$  = 90°;  $V$  = 3359.2(4) Å<sup>3</sup>;  $Z$  = 4;  $\rho_{\text{calc}}$  = 1.628  $\text{mg m}^{-3}$ ;  $F_{000}$  = 1656;  $R_{\text{int}}$  = 0.0534;  $\text{GOF}-F^2$  = 1.053;  $RI$  = 0.0372;  $wR2$  = 0.0885.

#### Umsetzung von $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$ mit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu **24**



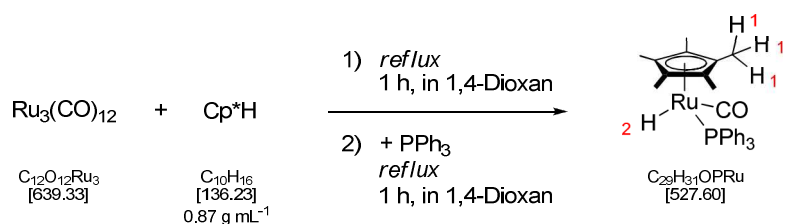
In der *glovebox* werden 21.9 mg (0.048 mmol, 1.0 Äq.)  $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})(\text{PPh}_3)]$  **22** zusammen mit 27.2 mg (0.053 mmol, 1.1 Äq.)  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  in ein YOUNG-*type*-NMR-Röhrchen vorgelegt und in 0.6 mL  $\text{C}_6\text{D}_6$  gelöst. Anschließend wird die leuchtend orangefarbene Lösung direkt kernresonanzspektroskopisch vermessen.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ = 7.22 (m, 23H, PhH); 7.04 (m, 32H, PhH); 4.26 (s, 10H, H<sup>1</sup>); 4.04 (s, 8H, H<sup>1</sup> *minor*); 3.88 (q,  $^1J_{\text{HB}}$  = 87 Hz, 1H, B-H); -19.55 (t,  $^2J_{\text{HP}}$  = 15.6 Hz, 0.8H, H<sup>1</sup> *minor*); -22.77 (t,  $^2J_{\text{HP}}$  = 13.3 Hz, 1H, H<sup>1</sup>) ppm.

$^{31}\text{P}$ -NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$ = 53.01 (*minor*), 51.74 ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $d_8$ -Toluol, 363 K):  $\delta$ = -129.21; -132.08; -142.44; -160.29 ppm.

Die erhaltenen spektroskopischen Daten stimmen mit entsprechenden Literaturwerten für ein Diastereomerenmischung des Produkts **24** überein.<sup>[254]</sup>

Synthese von [Cp\*Ru(H)(CO)(PPh<sub>3</sub>)] **25**

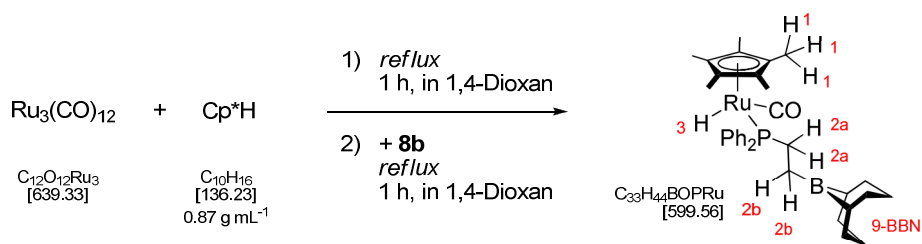
In der *glovebox* werden 104.9 mg (0.1641 mmol, 1.0 Äq.) [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] in ein SCHLENK-Kolben vorgelegt und bei Raumtemperatur in 12 mL 1,4-Dioxan suspendiert. Die orangefarbene Suspension wird mit 0.4 mL (2.555 mmol, 15.6 Äq.) unter Argon gelagertem Pentamethylcyclopentadienmonomer versetzt und anschließend für 1 h bei einer Ölbadtemperatur von 140°C unter Rückfluss kochen gelassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung kurz abkühlen gelassen, dann mit einer Lösung von 86.3 mg (0.3290 mmol, 2.0 Äq.) PPh<sub>3</sub> in 5 mL 1,4-Dioxan versetzt und erneut für 1 h unter Rückfluss kochen gelassen. Danach wird das Lösungsmittel im Feinvakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird in 4 mL Toluol aufgenommen, auf 0°C gekühlt und langsam mit 4 mL *n*-Heptan sowie 8 mL *n*-Pentan versetzt. Dabei fällt [Cp\*Ru(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> als orangefarbener Feststoff aus der Lösung aus. Die Lösung über dem Feststoff wird mittels Tauchheberfritte in einen neuen SCHLENK-Kolben transferiert und das Lösungsmittel im Feinvakuum vollständig entfernt. Der Rückstand wird in 2 mL Diethylether aufgenommen, auf -78°C gekühlt und langsam mit 4 mL *n*-Pentan versetzt. Dabei fällt das Produkt **25** als brauner Feststoff aus. Dieser Feststoff wird bei -78°C mit Hilfe einer Tauchheberfritte vom Lösungsmittel abfiltriert, einmal mit 2 mL *n*-Pentan gewaschen und für mehrere Stunden am Feinvakuum getrocknet. Auf diese Weise wird Komplex **25** als hellbraun gefärbter, pulverförmiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 106.0 mg (0.201 mmol, 61 % bezogen auf die Stoffmenge PPh<sub>3</sub>).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.72 (m, 6H, PhH); 7.03 (m, 9H, PhH); 1.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 1.1 Hz, 15H, H<sup>1</sup>); -10.73 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 35.1 Hz, 1H, H<sup>2</sup>) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 67.66 ppm.

Die spektroskopischen Daten entsprechen damit den Literaturwerten für Komplex **25**, der auf anderen Wegen erhalten wurde.<sup>[248]</sup>

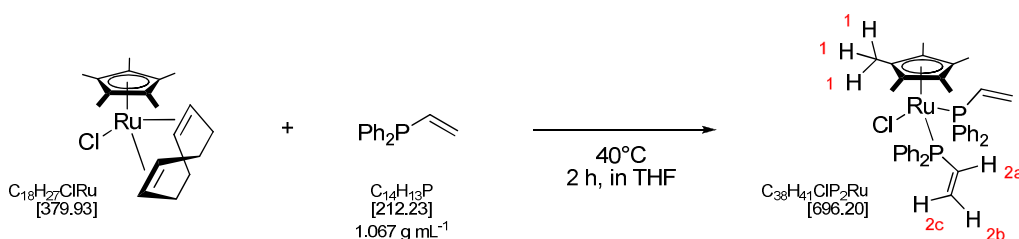
Syntheseversuch von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{P} \cap \text{B})]$  **26**

In der *glovebox* werden 100.5 mg (0.1572 mmol, 1.0 Äq.)  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  in ein SCHLENK-Kolben vorgelegt und bei Raumtemperatur in 15 mL 1,4-Dioxan suspendiert. Die orangefarbene Suspension wird mit 0.5 mL (3.193 mmol, 20.3 Äq.) unter Argon gelagertem Pentamethylcyclopentadienmonomer versetzt und anschließend für 1 h bei einer Ölbadtemperatur von 140°C unter Rückfluss kochen gelassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung kurz abkühlen gelassen, dann mit einer Suspension von 159.2 mg (0.4763 mmol, 3.0 Äq.) **8b** in 5 mL 1,4-Dioxan versetzt und erneut für 1 h unter Rückfluss kochen gelassen. Danach wird das Lösungsmittel im Feinvakuum vollständig entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird in  $\text{C}_6\text{D}_6$  aufgenommen und kernresonanzspektroskopisch analysiert.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 7.49 (m, 4H, PhH); 7.08 (m, 6H, PhH); 2.53 (m, 4H, H<sup>2</sup>); 2.20 – 1.14 (m, 14H, 9-BBN); 1.71 (s, 15H, H<sup>1</sup>); -13.11 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 27.8 Hz, 1H, H<sup>2</sup>) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta$  = 66.11 ppm.

Komplex **26** fällt in dieser Reaktion nicht als Reinprodukt an, sondern ist noch mit freiem Liganden **8b** und dem intermediär gebildeten Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})_2]$  verunreinigt.<sup>[250]</sup>

Synthese von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cl})(\text{PvinylPh}_2)_2]$  **29**

In der *glovebox* werden 99.9 mg (0.263 mmol, 1.0 Äq.)  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{Cl})(\text{cod})]$  in ein SCHLENK-Kolben vorgelegt. Dazu werden 196.9 mg (0.928 mmol, 3.5 Äq.) dpvp gegeben und beides zusammen in 6 mL Tetrahydrofuran gelöst. Die dunkelbraune Lösung wird für 2 h bei 40°C rühren gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Feinvakuum vollständig entfernt und der braune ölige Rückstand für 2 h bei 40°C im Feinvakuum getrocknet, um das freigesetzte Cyclooctadien zu entfernen. Danach wird 5 mL *n*-Heptan dazugegeben, die dunkelorangefarbene Lösung mit Hilfe einer Tauchheberfritte vom unlöslichen schwarzen Feststoff abfiltriert und der Rückstand zwei Mal mit je 7 mL *n*-Heptan und 5 mL Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Feinvakuum vollständig vom Filtrat entfernt und der

ölige Rückstand versetzt mit 3 mL *n*-Pentan. Die Suspension wird für 30 min stark gerührt bis sich viel gelber Feststoff gebildet hat. Anschließend wird auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und das Lösungsmittel mit Hilfe einer Tauchheberfritte abfiltriert. Der verbleibende gelbe Feststoff wird einmal mit 1 mL *n*-Pentan gewaschen und dann für mehrere Stunden im Feinvakuum getrocknet. Auf diese Weise erhält man Komplex **29** als gelbes Pulver.

Ausbeute: 157.0 mg (0.226 mmol, 86 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.52$  (m, 4H, PhH); 7.17 (m, 4H, PhH); 6.90 (m, 8H, PhH); 6.68 (m, 4H, PhH); 5.81 (m, 1H,  $\text{H}^2$ ); 5.26 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ); 4.94 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ); 1.71 (s, 15H,  $\text{H}^1$ ) ppm.

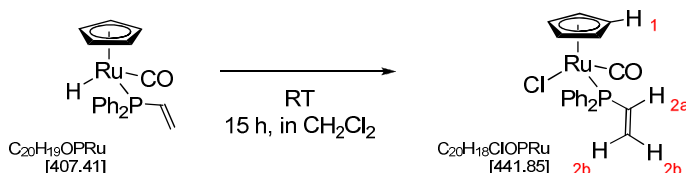
$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 37.26$  ppm.

Komplex **29** wird nach dieser Syntheseroute stets mit > 5 % Verunreinigung an freiem dpvp erhalten.

#### Kristalldaten von $\text{Mes}_2\text{P}(\text{H})(\text{C}_2\text{H}_4)\text{B}(\text{F})(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ **33**

**Kristalldaten** (Abbildung 4.17):  $\text{C}_{32}\text{H}_{26}\text{BF}_{10}\text{P}$ ; 642.32; triklin; Raumgruppe P -1;  $a = 12.1115(15)$  Å;  $b = 13.0402(16)$  Å;  $c = 15.2804(19)$  Å;  $\alpha = 93.827(3)^{\circ}$ ;  $\beta = 113.363(3)^{\circ}$ ;  $\gamma = 90.809(3)^{\circ}$ ;  $V = 2208.35$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{calc}} = 1.932$  mg m<sup>-3</sup>;  $F_{000} = 1312.0$ ;  $R_{\text{int}} = 0.0452$ ;  $\text{GOF-}F^2 = 1.091$ ;  $RI = 0.0646$ ;  $wR2 = 0.1726$ .

#### Synthese von $[\text{CpRu}(\text{Cl})(\text{CO})\text{P}(\text{vinyl})\text{Ph}_2]$ **38**

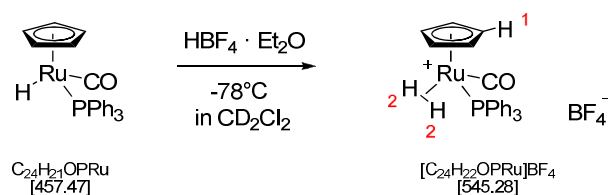


194.5 mg (0.477 mmol, 1.0 Äq.) des Komplexes **18** werden in 10 mL Dichlormethan gelöst und für 15 h bei Raumtemperatur rühren gelassen. Alternativ kann auch für 1 h bei  $60^{\circ}\text{C}$  rühren gelassen werden. Anschließend wird mit 5 mL *n*-Heptan versetzt, auf  $0^{\circ}\text{C}$  gekühlt und das Dichlormethan im Feinvakuum entfernt. Dann wird weiter auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und das Lösungsmittel vom ausgefallenen Feststoff mit Hilfe einer Tauchheberfritte abfiltriert. Das so erhaltene Rohprodukt wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  zwei Mal mit je 3 mL *n*-Heptan gewaschen und für mehrere Stunden am Feinvakuum getrocknet. Auf diese Weise erhält man Produkt **38**, welches bei tiefer Temperatur als Feststoff vorliegt, bei Raumtemperatur allerdings zu einem braunen Öl schmilzt.

Ausbeute: 158.7 mg (0.359 mmol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 7.61$  (m, 4H, PhH); 7.02 (m, 6H, PhH); 6.58 (m, 1H,  $\text{H}^{2a}$ ); 5.58 (m, 2H,  $\text{H}^{2b}$ ); 4.46 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (162 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 42.96$  ppm.

In situ Generierung des Komplexes  $[\text{CpRu}(\text{H}_2)(\text{CO})(\text{PPh}_3)]^+$  **39**

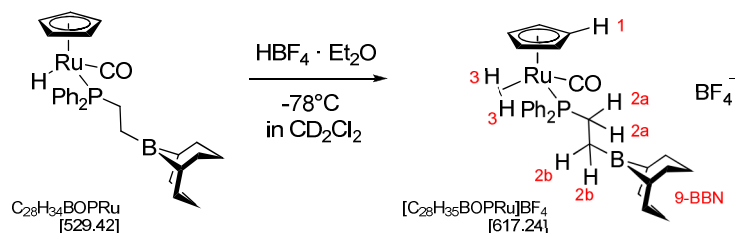
Die *in situ* Generierung von Komplex **39** erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 unter Verwendung von 18.0 mg (0.040 mmol, 1.0 Äq.) Komplex **22** als Ausgangsverbindung.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 7.56$  (m, 3H, PhH); 7.50 (m, 6H, PhH); 7.28 (m, 6H, PhH); 5.39 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ); -7.11 (br s, 2H,  $\text{H}^2$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 45.36$  ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.5$  ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  (282 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -151.10$  ppm.

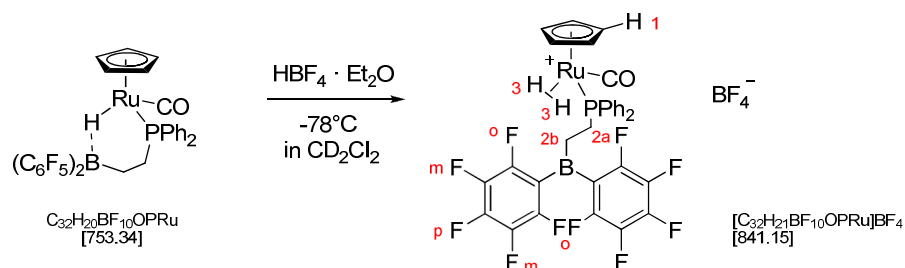
In situ Generierung des Komplexes  $[\text{CpRu}(\text{H}_2)(\text{CO})(\text{P} \cap \text{B})]^+$  **40**

Die *in situ* Generierung von Komplex **40** erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 unter Verwendung von 21.0 mg (0.040 mmol, 1.0 Äq.) Komplex **16** als Ausgangsverbindung.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 7.70$  (m, 8H, PhH); 7.52 (m, 2H, PhH); 5.47 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ); 2.80 (br s, 2H,  $\text{H}^2$ ); 1.88 (br s, 6H, 9-BBN); 1.77 (br s, 2H,  $\text{H}^2$ ); 1.66 (br s, 4H, 9-BBN); 1.32 (br s, 2H, 9-BBN); 1.21 (br s, 2H, 9-BBN); -7.18 (br s, 2H,  $\text{H}^3$ ) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 48.11$  ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 63.8$  (br s, 9-BBN); 0.4 (s,  $\text{BF}_4$ ) ppm.

In situ Generierung des Komplexes  $[\text{CpRu}(\text{H}_2)(\text{CO})(\text{P} \cap \text{B}^{\text{F}})]^+ \mathbf{41}$ 

Die *in situ* Generierung von Komplex **41** erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 unter Verwendung von 29.7 mg (0.040 mmol, 1.0 Äq.) Komplex **19** als Ausgangsverbindung.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 7.59$  (m, 10H, PhH); 5.49 (s, 5H,  $\text{H}^1$ ); 2.58 (m, 2H,  $\text{H}^2$ ); -7.17 (br s, 2H,  $\text{H}^3$ ) ppm.

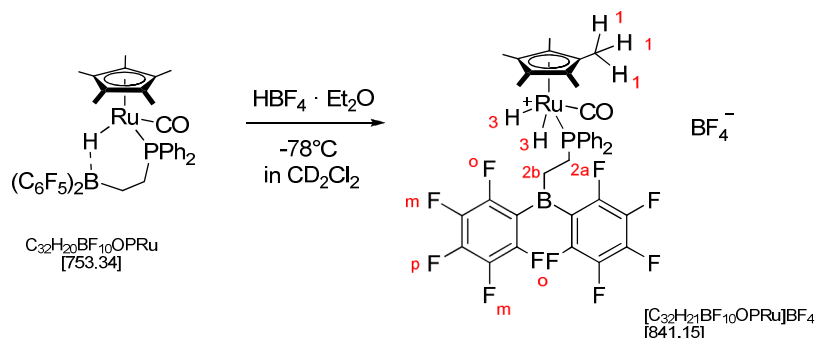
Die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Protonen  $\text{H}^{2b}$  sind im Spektrum von den Signalen des Diethylether überlagert und können dementsprechend nicht eindeutig angegeben werden.

$^{31}\text{P-NMR}$  (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 223 K):  $\delta = 51.25$  ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (96 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.4$  (s,  $\text{BF}_4$ ) ppm.

Das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal des  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ -Restes ist von dem  $\text{BF}_4$ -Signal überlagert und kann dementsprechend nicht eindeutig angegeben werden.

$^{19}\text{F-NMR}$  (282 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -139.15$  (m, 4F, o-F); -152.08 (m,  $\text{BF}_4$ ); -154.18 (m, 2F, p-F); -162.44 (m, 4F, m-F) ppm.

In situ Generierung der Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})_2(\text{CO})(\text{P} \cap \text{B}^{\text{F}})]^+ \mathbf{42}$ 

Die *in situ* Generierung von Komplex **42** erfolgte gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift 7.3.4 unter Verwendung von 32.5 mg (0.039 mmol, 1.0 Äq.) Komplex **21** als Ausgangsverbindung.

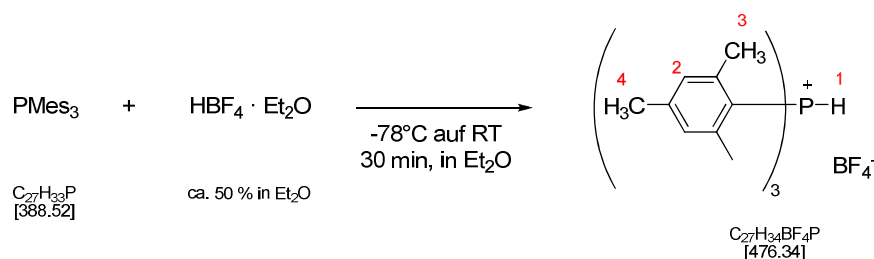
Spektroskopische Daten Verbindung **42**:

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):  $\delta$  = 7.36 (m, PhH); 2.26 (br s, 2H, H<sup>2</sup>); 1.66 (s, 15H, H<sup>1</sup>); -6.85 (br s, 2H, H<sup>3</sup>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (243 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 223 K):  $\delta$  = 50.98 ppm.

Komplex **42** ist nur bedingt stabil und nicht vollständig rein zu erhalten. Schon nach 9 min bei 0°C kommt es gemäß <sup>31</sup>P-NMR-Spektren zur deutlichen Zersetzung des Komplexes vermutlich unter H<sub>2</sub>-Abspaltung.

### Synthese von [HPMes<sub>3</sub>]**43**



500.0 mg (1.287 mmol, 1.0 Äq.) PMes<sub>3</sub> werden in 5 mL Diethylether gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Zur gekühlten Lösung werden tropfenweise 5 mL einer Lösung von HBF<sub>4</sub> · Et<sub>2</sub>O in Diethylether (*c* = 0.283 mmol mL<sup>-1</sup>, 1.415 mmol, 1.1 Äq.) gegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach vollständiger Zugabe der HBF<sub>4</sub>-Lösung wird die farblose Suspension für weitere 30 min bei -78°C und 30 min bei Raumtemperatur rühren gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel mit Hilfe einer Tauchheberfritte abfiltriert, der Rückstand einmal mit 5 mL Diethylether gewaschen und dann für mehrere Stunden am Feinvakuum getrocknet. Auf diese Weise erhält man das Phosphoniumsalz [HPMes<sub>3</sub>]**43** als farbloses Pulver.

Ausbeute: 583.1 mg (1.224 mmol, 95 %).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 8.41 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 487.1 Hz, 1H, H<sup>1</sup>); 7.13 (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 42.1 Hz, 6H, H<sup>2</sup>); 2.39 (s, 9H, H<sup>4</sup>); 2.18 (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 131.8 Hz, 18H, H<sup>3</sup>) ppm.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.62 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 502.9 Hz, 1H, H<sup>1</sup>); 6.73 (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 33.2 Hz, 6H, H<sup>2</sup>); 2.07 (s, 9H, H<sup>4</sup>); 1.97 (d, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 155.5 Hz, 18H, H<sup>3</sup>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 147.2 (d, J<sub>CP</sub> = 2.9 Hz, PhC); 143.8 (d, J<sub>CP</sub> = 51.4 Hz, PhC); 132.8 (d, J<sub>CP</sub> = 125.4 Hz, C-H<sup>2</sup>); 112.0 (d, J<sub>CP</sub> = 83.0 Hz, PhC); 22.4 (s, C-H<sup>4</sup>); 21.6 (s, C-H<sup>3</sup>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -27.56 (d, <sup>1</sup>J<sub>HP</sub> = 487.1 Hz) ppm.

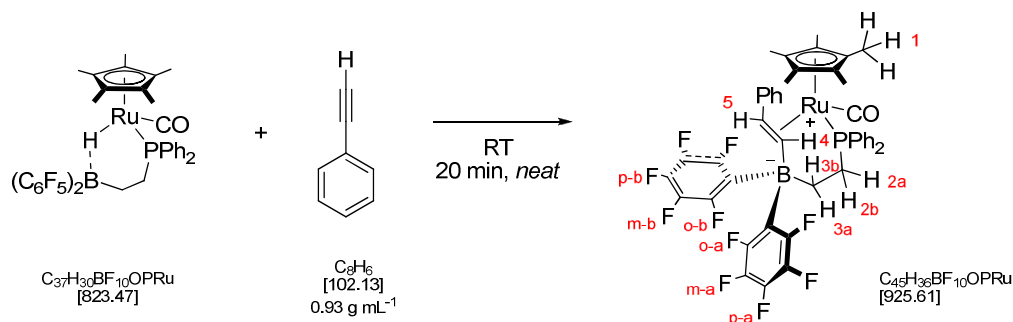
**<sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR** (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = -28.1 (s) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (96 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -0.7 (s) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (282 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = -152.65 (s) ppm.

**Kristalldaten** (Abbildung 4.20/Abbildung 4.11):  $C_{27}H_{34}BF_4P$ ; 476.34; orthorhombisch; Raumgruppe  $Pbc_2/a$ ;  $a = 15.3415(6) \text{ \AA}$ ;  $b = 17.2090(7) \text{ \AA}$ ;  $c = 18.8173(7) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 90^\circ$ ;  $\beta = 90^\circ$ ;  $\gamma = 90^\circ$ ;  $V = 4967.99 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 8$ ;  $\rho_{calc} = 1.274 \text{ mg m}^{-3}$ ;  $F_{000} = 2016$ ;  $R_{int} = 0.0683$ ;  $GOF-F^2 = 1.066$ ;  $RI = 0.0579$ ;  $wR2 = 0.1161$ .

Umsetzung von  $[Cp^*Ru(H)(CO)(P \cap B^F)]$  mit Phenylacetylen zu *anti*-**59e**



20.8 mg (0.025 mmol, 1.0 Äq.) des Komplexes **21** werden mit 1 mL (9.106 mmol, 364.2 Äq.) Phenylacetylen versetzt und für 20 min bei Raumtemperatur rühren gelassen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Feinvakuum vollständig entfernt, der verbleibende orangefarbene Feststoff in  $d_8$ -Toluol aufgenommen und die Lösung spektroskopisch charakterisiert.

**$^1H$ -NMR** (600 MHz,  $d_8$ -Toluol):  $\delta = 7.15$  (m, PhH); 5.59 (dd,  $J = 58.0, 2.0$  Hz, 1H,  $H^4$ ); 2.57 (m, 4H,  $H^2$ ); 1.01 (s, 15H,  $H^1$ ) ppm.

**$^{13}C$ -NMR** (101 MHz,  $d_8$ -Toluol):  $\delta = 210.2$  (d,  $^2J_{CP} = 23.0$  Hz, CO); 148.5; 134.7; 134.0; 133.6; 132.4; 131.9; 131.0; 130.5; 130.0; 117.5; 101.0; 96.1; 9.3; 8.8 ppm.

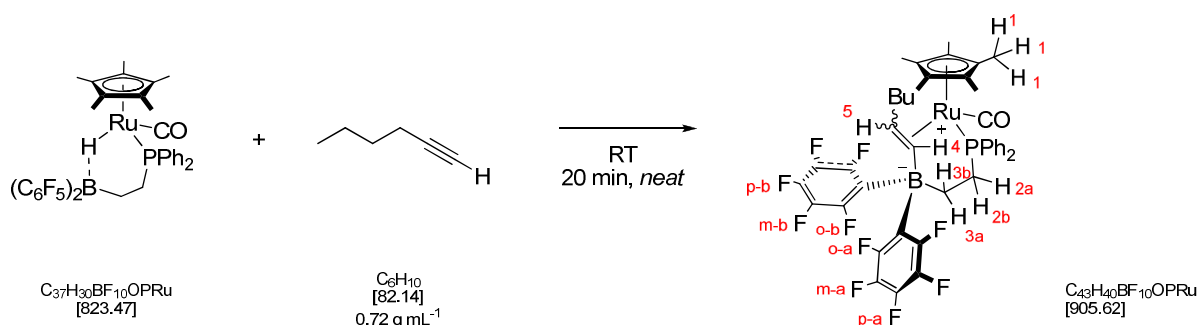
**$^{31}P$ -NMR** (121 MHz,  $d_8$ -Toluol):  $\delta = 46.42$  ppm.

**$^{11}B$ -NMR** (96 MHz,  $d_8$ -Toluol):  $\delta = -17.7$  ppm.

**$^{19}F$ -NMR** (282 MHz,  $d_8$ -Toluol):  $\delta = -130.34$  (m, 2F, o-a-F); -131.45 (m, 2F, o-b-F); -161.04 (m, 1F, p-a-F); -162.15 (m, 1F, p-b-F); -164.90 (m, 2F, m-a-F); -165.44 (m, 2F, m-b-F) ppm.

Wie in Kap. 4.3.7 erwähnt wird Komplex **59e** stets nur im Gleichgewicht erhalten. Alle Spektren von **59e** enthalten daher noch zu etwa 40 % die Signale des Ausgangskomplexes **21**.

Umsetzung von  $[\text{Cp}^*\text{Ru}(\text{H})(\text{CO})(\text{P} \cap \text{B}^{\text{F}})]$  mit 1-Hexin zu **60a/60b**



19.5 mg (0.024 mmol, 1.0 Äq.) des Komplexes **21** werden mit 0.6 mL (5.259 mmol, 219.1 Äq.) 1-Hexin und 0.1 mL  $d_8$ -Toluol versetzt und kernresonanzspektroskopisch charakterisiert.

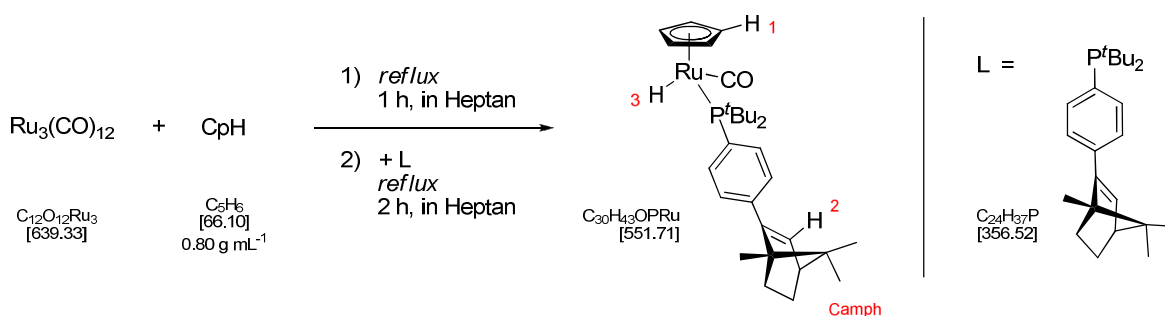
$^{31}\text{P}$ -NMR (121 MHz,  $d_8$ -Toluol):  $\delta = 48.14; 40.77$  ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (96 MHz,  $d_8$ -Toluol):  $\delta = -18.7$  ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR (282 MHz,  $d_8$ -Toluol):  $\delta = -131.75; -136.41; -137.61; -161.11; -161.79; -162.98; -163.95; -165.87; -166.46; -166.76; -167.10$  ppm.

Die Signale des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum werden von den Signalen des 1-Hexin überlagert und können demnach nicht eindeutig zugeordnet werden. Wie auch bei Komplex **59e** erfolgt die Umsetzung von **21** mit 1-Hexin nur im Gleichgewicht, so dass im Spektrum von **60** noch zu etwa 40 % die Signale des Ausgangskomplexes enthalten sind. Weiterhin fällt **60** voraussichtlich als Gemisch des *cis*- und des *trans*-Additionsproduktes an (**60a/60b**), woraus ein doppelter Signalsatz in den NMR-Spektren resultiert.

Syntheseversuch von  $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})(\text{L})]$  **61**



In der *glovebox* werden 100.8 mg (0.158 mmol, 1.0 Äq.)  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  in ein SCHLENK-Kolben vorgelegt und bei Raumtemperatur in 15 mL *n*-Heptan suspendiert. Die orangefarbene Suspension wird mit 0.5 mL (6.051 mmol, 38.3 Äq.) frisch destilliertem Cyclopentadienmonomer versetzt (destilliert bei 200°C Ölbadtemperatur über eine kurze VIGREUX-Kolonnen) und anschließend für 1 h bei einer Ölbadtemperatur von 130°C unter Rückfluss kochen gelassen. Nach etwa 30 min ist dabei die Bildung von  $[\text{CpRu}(\text{H})(\text{CO})_2]$  an einem Farbumschlag der Lösung von orangefarben nach gelb zu erkennen. Nach

Ablauf der Reaktionszeit wird die Lösung kurz abkühlen gelassen, dann mit einer Lösung von 164.3 mg (0.461 mmol, 2.9 Äq.) des Phosphanliganden in 5 mL *n*-Heptan versetzt und für weitere 2 h unter Rückfluss kochen gelassen. Daraufhin wird das Lösungsmittel im Feinvakuum vollständig entfernt, das verbleibende orangefarbene Öl in 0.7 mL *n*-Pentan gelöst und die Lösung auf -78°C gekühlt. Das Lösungsmittel wird mit Hilfe einer Tauchheberfritte vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert, der Feststoff mehrere Stunden am Feinvakuum getrocknet und anschließend kernresonanzspektroskopisch analysiert.

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 8.13 (m, 4H, PhH); 7.22 (m, 4H, PhH); 5.97 (m, 2H, H<sup>2</sup>); 4.87 (s, 5H, H<sup>1</sup>); 4.85 (s, 5H, H<sup>1</sup>); 1.86 (m, 4H, Camph-H); 1.58 (m, 4H, Camph-H); 1.29 (br s, 18H, <sup>t</sup>Bu); 1.25 (br s, 18H, <sup>t</sup>Bu); 1.21 (m, 6H, Camph-H); 0.91 (m, 12H, Camph-H); -11.83 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 26.2 Hz, 1H, H<sup>3</sup>); -11.84 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 26.2 Hz, 1H, H<sup>3</sup>) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (121 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$  = 108.40; 108.24 ppm.

Die Reaktion verlief nur unvollständig, so dass im Produktgemisch neben Komplex **61** noch das intermediär gebildete [CpRu(H)(CO)<sub>2</sub>] und freier Ligand nachgewiesen werden konnte. Weiterhin liegt das Produkt **61** als Diastereomerenmischung vor, was zu einem doppelten Signalsatz in den Spektren führt.

## 8 Computerchemische Methoden

Alle DFT Rechnungen dieser Arbeit wurden mit dem Programmpaket *Gaussian 09* durchgeführt. Alle Energiewerte und Geometrien wurden dabei mit dem dispersionskorrigiertem Funktional B97-D und dem *triple- $\zeta$* -Basissatz def2-TZVP mit entsprechendem effektiven Kernpotenzial (ECP) für Ruthenium berechnet, wobei die *automatic density-fitting approximation* (*auto*-Einstellung) des *Gaussian* Programms verwendet wurde. Frequenzrechnungen auf demselben Level wurden durchgeführt, um die stationären Punkte zu lokalisieren und Nullpunktsenergien zu berechnen. Die Verbindung zwischen den Übergangszuständen und den entsprechenden Minima erfolgte durch Geometrieoptimierung von minimal veränderten Übergangszustandsstrukturen unter Verwendung der *manual displacement* Funktion des *Gaussview* Programms. Alle Werte der freien Enthalpie  $\Delta G$  (korrigiert über Nullpunktsenergien) sind in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben und beziehen sich stets auf die offenkettige Konformation der jeweiligen Komplexe.

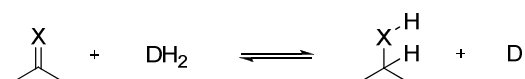
## **Kapitel IV:**

Computerchemische Untersuchungen  
des Mechanismus der Transferhydrierung  
mit nichtklassischen Rutheniumhydridkomplexen



# 1 Einleitung

Als Transferhydrierungen bezeichnet man Reaktionen, bei denen zwei Wasserstoffatome von einem Wasserstoffdonor  $DH_2$  ( $D = \text{Donor}$ ), auf einen Wasserstoffakzeptor übertragen werden (Schema 1.1). Derartige Prozesse können sowohl katalysiert als auch unkatalysiert ablaufen. Dabei werden für unkatalysierte Transferhydrierungen Temperaturen von bis zu  $300^\circ\text{C}$  und immense Überschüsse des Wasserstoffdonors benötigt.<sup>[278]</sup> Bei katalytischen Transferhydrierungen kann man grundsätzlich homogene und heterogene<sup>[279]</sup> Systeme unterscheiden, wobei der Schwerpunkt in diesem letzten Kapitel auf homogenkatalytischen Varianten liegen soll.



**Schema 1.1.** Allgemeines Reaktionsschema der Transferhydrierung.

Die erste Transferhydrierung wurde 1925 von MEERWEIN und SCHMIDT beschrieben.<sup>[280]</sup> Unter Einsatz substöchiometrischer Mengen an Aluminiummethanolat war es ihnen bei Raumtemperatur möglich aromatische Aldehyde zu den entsprechenden Alkoholen zu reduzieren. Modernere Varianten der Transferhydrierung greifen auf die aktiveren Katalysatormetalle Rhodium, Iridium oder Ruthenium zurück und verlaufen mechanistisch über andere Reaktionspfade als das ursprüngliche Reduktionsverfahren (siehe Kap. 2.1). Heutzutage weist die homogenkatalysierte Transferhydrierung zudem eine beachtliche Anwendungsbreite auf. So können neben den ursprünglichen  $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen auch  $\text{C}=\text{N}$ -<sup>[281]</sup>,  $\text{C}=\text{C}$ -<sup>[282]</sup>, und  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungen<sup>[283]</sup> sowie Chinoline<sup>[284]</sup>, Nitroverbindungen<sup>[284]</sup> und halogenierte Kohlenwasserstoffe<sup>[285]</sup> erfolgreich transferhydriert werden. Als Wasserstoffdonoren werden dabei überwiegend 2-Propanol und Ameisensäure eingesetzt, da sie einige inhärente Vorteile gegenüber vielen anderen potenziellen Wasserstoffdonoren aufweisen. So dient 2-Propanol sowohl als Reduktionsmittel als auch als Solvens, wodurch gleichzeitig gewährleistet ist, dass der nötige Überschuss vorliegt um die Gleichgewichtsreaktion auf Seiten der Produkte zu verschieben und einer etwaigen Diffusionslimitierung des Reagenzes vorgebeugt wird. Bei der Verwendung von Ameisensäure entsteht Kohlenstoffdioxid, welches aus dem Reaktionsmedium entweicht und somit ebenfalls zu einer Verschiebung des Gleichgewichts beiträgt.

Aufgrund ihrer einfachen Anwendbarkeit, der hohen Substratbreite und ihrer Selektivität sind Verfahren zur homogenkatalytischen Transferhydrierung mittlerweile als gängige Methoden in der organischen Synthese etabliert sowie in einer Vielzahl von Übersichtsartikeln<sup>[286]</sup> und Buchkapiteln<sup>[287]</sup> beschrieben.

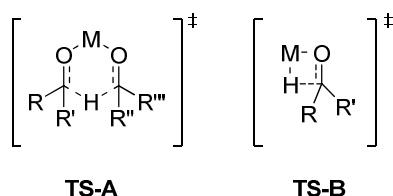
## 2 Stand der Forschung

Zum Einstieg in das letzte Kapitel dieser Arbeit werden kurz heutige Vorstellungen zum Mechanismus von Transferhydrierungen diskutiert. Dazu wird in zwei Unterkapiteln zuerst ein allgemeiner Überblick zu diesem Thema geschaffen und dann im Detail einige computerchemisch erhaltene Erkenntnisse bezüglich des Mechanismus von Transferhydrierungen und verwandten Reaktionen vorgestellt.

### 2.1 Mechanismen der Transferhydrierung

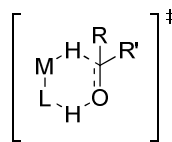
Für die Transferhydrierung von organischen Carbonylverbindungen werden zwei grundsätzlich verschiedene Reaktionsmechanismen unterschieden: Die direkte und die hydridische Wasserstoffübertragung.<sup>[288]</sup> Bei der direkten Wasserstoffübertragung verläuft der Reduktionsschritt über einen sechsgliedrigen Übergangszustand **TS-A** (Abbildung 2.1). Das Metall dient in diesem Fall als Lewis-Säure, die Wasserstoffdonor und -akzeptor intermediär bindet und durch diese Präorganisation die Übergangszustandsenergie für den Wasserstofftransfer herabsetzt. Im Fall der direkten Wasserstoffübertragung kommt es somit nie zur Bildung einer Metallhydridspezies.

Direkte Wasserstoffübertragungen stellen heute den allgemein akzeptierten Mechanismus der sog. MEERWEIN-(SCHMIDT)-PONNDORF-VERLEY-Reduktion (MPV-Reduktion) bzw. der OPPENAUER Oxidation dar.<sup>[289]</sup> Typische Katalysatormetalle, die nach dem Muster von **TS-A** reagieren sind Aluminium, Zirkonium und einige Lanthanoide.<sup>[290]</sup>



**Abbildung 2.1.** Übergangszustände unterschiedlicher Transferhydriermechanismen.

Im Gegensatz zur direkten Wasserstoffübertragung verläuft der hydridische Wasserstofftransfer über intermediär gebildete Metallhydridspezies. Im Laufe des Reaktionszyklus wird ein Hydridligand vom Metall auf die zu reduzierende Verbindung übertragen und anschließend durch den Wasserstoffdonor wieder regeneriert. Diese Art der Transferhydrierung ist typisch für Übergangsmetalle, die generell stabile Hydridspezies bilden, insbesondere also Ruthenium, Rhodium und Iridium. Im Allgemeinen sind Katalysatoren, die nach dem hydridischen Mechanismus arbeiten aktiver als MPV-Katalysatoren und benötigen mildere Bedingungen. Mechanistisch läuft die hydridische Wasserstoffübertragung über einen viergliedrigen Übergangszustand **TS-B**, bei dem konzertiert eine M-H-Bindung gebrochen und eine M-O-Bindung neu gebildet werden (Abbildung 2.1).

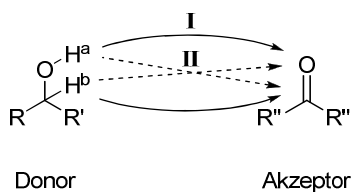


TS-C

**Abbildung 2.2.** Bifunktionaler Reaktionspfad als Spezialfall der hydridischen Übertragung.

Einen wichtigen Spezialfall der hydridischen Wasserstoffübertragung stellt der sog. bifunktionelle Reaktionsweg dar. Während es im herkömmlichen Mechanismus zur Koordination des Wasserstoffakzeptors ans Katalysatormetall kommt (*inner sphere mechanism*), befindet sich der Akzeptor im bifunktionalen Fall nur in der äußeren Koordinationssphäre (*outer sphere mechanism*). In einem sechsgliedrigen Übergangszustand **TS-C** werden dann gleichzeitig ein Hydrid sowie ein azides Proton aus der inneren Ligandensphäre des Katalysators auf den Akzeptor übertragen, so dass auch nach dem Wasserstofftransfer keine Koordination an das Metallzentrum stattfindet (Abbildung 2.2).

In einem 2004 veröffentlichten Übersichtsartikel schlagen MORRIS *et al.* eine mechanismusbasierte Gliederung für rutheniumkatalysierte Hydrier- und Transferhydrierreaktionen vor, die jedoch metallunspezifisch generell anwendbar ist.<sup>[291]</sup> Hydrierreaktionen erhalten nach dieser Klassifizierung das Kürzel **H**, Transferhydrierreaktionen das Kürzel **T**. Je nachdem, ob es sich weiterhin um einen *inner-sphere-* (**I**) oder einen *outer-sphere-*Mechanismus (**O**) handelt, unterscheidet man **HI**, **HO**, **TI** und **TO** Mechanismen. Berücksichtigt man außerdem noch die explizite Beteiligung des Liganden (**L**) am Wasserstofftransfer wie zum Beispiel beim zuvor erläuterten bifunktionalen Fall, lässt sich die Transferhydrierung in vier Mechanismusklassen untergliedern: **TI**, **TIL**, **TO** und **TOL**. Gemäß dieser Einteilung werden auch die später in dieser Arbeit vorgestellten Mechanismen typen klassifiziert.



**Schema 2.1.** Darstellung zur Identität der übertragenen Wasserstoffatome.

Eine alternative Klassifizierung von Transferhydrierungsmechanismen wurde von BÄCKVALL *et al.* auf Basis der Identitätswahrung von übertragenen Wasserstoffatomen vorgeschlagen.<sup>[288, 292]</sup> *Per se* enthalten Wasserstoffdonoren stets zwei Wasserstoffatome. Von diesen ist jeweils eins protischer und eins hydridischer Natur. Im Fall des in Schema 2.1 dargestellten Donors wird das sauerstoffgebundene Wasserstoffatom  $H^a$  als Proton und das kohlenstoffgebundene Wasserstoffatom  $H^b$  als Hydrid bezeichnet. Nun können zwei Fälle der Wasserstoffübertragung unterschieden werden:

- 1) **Identitätswahrung:** Wird  $H^a$  während des Wasserstofftransferschrittes auf das Sauerstoffatom und  $H^b$  auf das Kohlenstoffatom des Akzeptors übertragen, so spricht man davon, dass die Wasserstoffatome während der Übertragung ihre Identität beibehalten (Schema 2.1 Weg I).
- 2) **Identitätsverlust:** Werden  $H^a$  und  $H^b$  hingegen im Laufe der Wasserstoffübertragung unspezifisch auf Sauerstoff- und Kohlenstoffatome der Akzeptormoleküle verteilt, so bezeichnet man dies als *scrambling* bzw. Identitätsverlust der Wasserstoffatome (Wege I und II aus Schema 2.1).

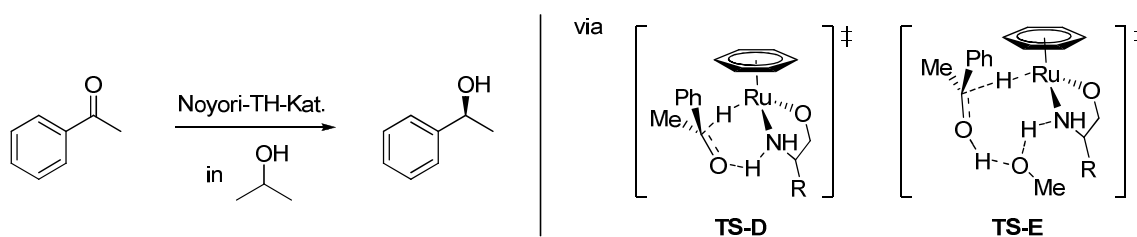
Die Ursache für die unterschiedlichen Reaktionsverläufe ist in den jeweiligen Mechanismen zu finden. BÄCKVALL *et al.* haben umfassende mechanistische Studien zur Transferhydrierung mit Rhodium-, Iridium- und Rutheniumkatalysatorkomplexen unternommen.<sup>[288, 292]</sup> Dabei wurde eine auf Deuterierungsexperimenten beruhende Methode angewandt, um die Identität der Wasserstoffatome nachzuverfolgen. Enantiomerenreines (*S*)-Phenylethanol, das am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom deuteriert war, wurde als Substrat mit den entsprechenden Komplexen umgesetzt.<sup>[293]</sup> Über die Razemisierung des chiralen Alkohols konnte der Reaktionsverlauf nachvollzogen und über NMR-Methoden das Ausmaß des Wasserstoff-*scramblings* bestimmt werden.<sup>[294]</sup> Dabei fanden BÄCKVALL *et al.* Klassen von Katalysatorkomplexen, die stets unter Identitätswahrung reagierten und andere bei denen Identitätsverlust auftrat. Die Wahrung der Wasserstoffidentität wurde typischerweise bei den Katalysatormetallen Rhodium und Iridium beobachtet. Rutheniumkomplexe können je nach aktiver Katalysatorspezies unterschiedlich reagieren.<sup>[288]</sup> Während  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}para\text{-cymen})(\text{dppp})]$  ( $\text{dppp} = 1,3\text{-bis(diphenylphosphino)propan}$ ) unter Identitätsbeibehalt reagiert, verläuft die Transferhydrierung mit  $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PPh}_3)_3]$  unter Identitätsverlust der Wasserstoffatome.<sup>[292]</sup> Komplexe, die über den zuvor erwähnten bifunktionellen Mechanismus reagieren, wie die prominenten Homogenkatalysatoren von NOYORI<sup>[173a]</sup>  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-benzen})(\text{tsdpn})]$  und SHVO<sup>[172]</sup>  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_4\text{O})_2(\text{H})\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\text{CO})_4]$  (vgl. auch Kapitel III, Schema 2.1), führen stets zu einer Identitätsbewahrung der Wasserstoffatome.<sup>[173b, 174b, 295]</sup>

Das beobachtete komplexspezifische Verhalten führten BÄCKVALL *et al.* auf intermediär auftretende Hydridspezies im Katalysezyklus der jeweiligen Verbindungen zurück und klassifiziert diese demnach in Verbindungen, die über Monohydridspezies unter Identitätswahrung reagieren und Dihydridspezies, bei denen Identitätsverlust bzw. *scrambling* der Wasserstoffatome auftritt. Im Gegensatz zur eingangs vorgestellten Klassifizierung nach MORRIS *et al.* ist diese Klassifizierung jedoch nicht direkt auf alle Komplexe übertragbar, sondern muss für jeden Einzelfall geprüft werden.

## 2.2 Computerchemische Untersuchungen zum Mechanismus der Transferhydrierung und verwandten Reaktionen

In diesem Kapitel soll an einigen Beispielen verdeutlicht werden wie computerchemische Studien zur Aufklärung von Mechanismen in der homogenkatalytischen Transferhydrierung genutzt werden können. Dabei konnten teils langjährige kontroverse Diskussionen über mechanistische Details durch entsprechende DFT-Rechnungen geklärt werden.

Computerchemische Untersuchungen zum Mechanismus der Al-katalysierten MPV-Reduktion wurden 2004 von NGUYEN *et al.* zusammengefasst.<sup>[296]</sup> Sie bestätigten den bis dato postulierten sechsgliedrigen Übergangszustand des direkten Hydridtransfers (vgl. **TS-A**, Abbildung 2.1) und fanden Energiebarrieren um  $+20 \text{ kcal mol}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Werten. Im selben Jahr veröffentlichten GEDANKEN *et al.* eine Studie zur unkatalysierten MPV-Reduktion von Acetophenon bei  $350 - 400^\circ\text{C}$ .<sup>[278]</sup> Sie nutzten dabei DFT-Rechnungen zur Bestimmung der Thermodynamik unterschiedlicher Wasserstoffdonoren. Eine detaillierte quantenchemische Studie zur unkatalysierten MPV-Reduktion von Benzoquinonen mit 1,4-Cyclohexadien als Wasserstoffdonor ergab einen radikalischen Mechanismus als energetisch günstigsten Reaktionspfad.<sup>[297]</sup>



**Schema 2.2.** Asymmetrische Transferhydrierung von Acetophenon mit dem NOYORI-Katalysator.

Die meisten bisher veröffentlichten computerchemischen Studien zur Transferhydrierung wurden zu dem bifunktionellen Rutheniumkomplex mit Aminoalkoholliganden von NOYORI durchgeführt. Bereits 1999 verglichen ANDERSSON *et al.* auf B3PW91/LANL2DZ-ECP Niveau die drei in Kapitel 2.1 vorgestellten mechanistische Varianten für diesen Katalysator: 1) die MPV-artige Reduktion, 2) den Hydridtransfer über migratorische Insertion und 3) den bifunktionellen, konzertierten Hydrid-/Protontransfer.<sup>[298]</sup> Dabei stellte sich der bifunktionelle Weg 3) über **TS-D** als favorisierter Reaktionspfad heraus (Schema 2.2). Erst ein Jahr später veröffentlichten NOYORI *et al.* eine eigene computerchemische Mechanismusstudie auf MP2/6-31G(d) Niveau (Übergangszustände als *single point* mit MP4(SDQ)/6-31++G(d,p)), in der sie zu quasi identischen Ergebnissen kommen, und komplettieren diese kurze Zeit später in einem Übersichtsartikel zum selben Thema.<sup>[299]</sup> 2007 ergänzt die Gruppe von MEIJER diese mechanistische Vorstellung auf Basis einer *ab initio molecular dynamics* Untersuchung unter expliziter Lösungsmittelbeteiligung.<sup>[300]</sup> Dabei fanden sie heraus, dass der zuvor allgemein akzeptierte sechsgliedrige Übergangszustand **TS-D** nicht die einzige Alternative darstellt. Vielmehr konnten sie zeigen, dass alkoholverbrückte Übergangszustände wie zum Beispiel **TS-E** niedrigere

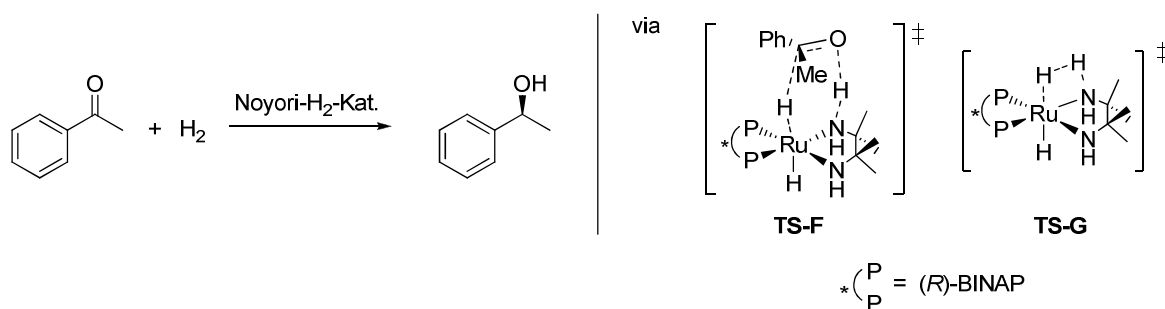
Barrieren aufweisen und demnach favorisiert ablaufen sollten (Schema 2.2). Dies ist ein gutes Beispiel dafür, dass gerade bei polaren, koordinierenden Lösungsmitteln Gasphasenrechnungen zu falschen Ergebnissen führen können und die explizite Berücksichtigung von Lösungsmittelmolekülen in den berechneten Strukturen erforderlich sein kann.

Die Gruppen von VAN LEEUWEN und ANDERSSON untersuchten in unabhängigen DFT-Studien die Ursachen der chiralen Induktion des NOYORI-Komplexes. VAN LEEUWEN *et al.* bestimmen dabei durch systematische, computerchemische Ligandenvariation den Substituenten R in 1-Position des Aminoalkoholliganden als maßgeblichen Faktor für die Enantioselektivität (Schema 2.2).<sup>[301]</sup> ANDERSSON *et al.* bestätigten dieses Ergebnis, spezifizierten jedoch die Wechselwirkung als VAN-DEER-WAALS-artig zwischen Arylsubstituenten des Liganden und des Substrates, die durch Lösungsmittelleffekte noch verstärkt zu Tage treten.<sup>[302]</sup> Diese Ergebnisse stimmen gut mit experimentellen Beobachtungen überein, denen zufolge Aryl-Alkyl-Ketone mit sehr viel höherer Enantioselektivität transferhydriert werden als entsprechende Alkyl-Alkyl-Ketone.

CLOT *et al.* zeigen 2005 in einer Kombination aus NMR-Studien und DFT-ONIOM-Rechnungen, dass der NOYORI-Katalysator die Tendenz aufweist zu Dimeren und höheren Oligomeren zu aggregieren.<sup>[303]</sup> Diese Effekte spielen in 2-Propanol, dem standardmäßig eingesetzten Lösungsmittel dieser Reaktion, nur eine untergeordnete Rolle, haben jedoch in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol einen maßgeblichen Einfluss auf die Transferhydrieraktivität des Komplexes.<sup>[304]</sup>

Neben der Transferhydrierung von Ketonen mit dem NOYORI-Katalysator wurde auch die Reduktion von Iminen computerchemisch untersucht. KUZMA *et al.* fanden dabei einen abweichenden ionischen Mechanismus.<sup>[305]</sup> Das Imin wird zuerst protoniert und anschließend findet die Hydridübertragung statt. Das Vorliegen dieses sequenziellen Mechanismus wird auf die höhere Basizität von Iminen verglichen mit Ketonen zurückgeführt. Auch LLEDOS *et al.* beschreiben einen computerchemisch nachgewiesenen sequenziellen Mechanismus für die Transferhydrierung von Sulfinyliminen, der strukturelle Ähnlichkeiten zum konzertierten Übergangszustand **TS-D** aufweisen, nur dass Proton- und Hydridübertragung nacheinander stattfinden.<sup>[306]</sup>

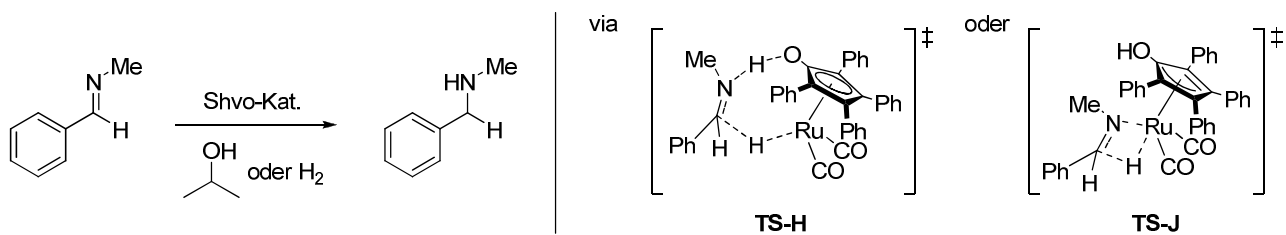
Für einen Rutheniumkomplex mit Acetamidoliganden, der wie der NOYORI-Komplex über einen Hydrid und einen NH-Liganden verfügt, beschreiben LEI *et al.* einen *inner-sphere*-Mechanismus, der von dem bifunktionellen Fall deutlich abweicht.<sup>[307]</sup> Geschwindigkeitsbestimmend ist dabei der Übergangszustand zur Dehydrierung von 2-Propanol. MEIJER *et al.* untersuchten computerchemisch die mechanistischen Unterschiede zwischen dem NOYORI-Katalysator und einem Iridium-Analogen und identifizierten dabei einen neuen MPV-artigen Mechanismus.<sup>[308]</sup> Ähnliche DFT-Studien wurden für andere bifunktionelle Ir-<sup>[309]</sup>, Rh-<sup>[310]</sup> und Os-Hydridkomplexe<sup>[311]</sup> mit Aminliganden durchgeführt. In neusten Arbeiten stellen MORRIS *et al.* zwei bifunktionelle Fe-Hydridkomplexe mit Aminliganden als aktive Transferhydrierkatalysatoren vor, die nach einem konzertierten Mechanismus ablaufen.<sup>[312]</sup> Hier findet der Hydridtransfer vom  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Aminliganden statt, so dass ein Imin gebildet wird.



**Schema 2.3.** Asymmetrische Hydrierung von Acetophenon mit dem NOYORI-Hydrierkatalysator.

Die Hydrierung von Ketonen mit NOYORI'S bifunktionellem Rutheniumhydrierkatalysator verläuft mechanistisch sehr ähnlich zur Transferhydrierung. Dies bestätigten MORRIS *et al.* durch computerchemischen Berechnungen.<sup>[313]</sup> In diesem Fall ist die heterolytische H<sub>2</sub>-Spaltung über **TS-G** geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtzyklus (Schema 2.3), was auf Orbital- und Symmetrieeffekte zurückgeführt werden konnte.<sup>[314]</sup> Auch der experimentell gefundene kinetische Isotopeneffekt von 2.0 konnte anhand von DFT-Rechnungen erklärt werden.<sup>[159]</sup> Später fanden LEI *et al.* heraus, dass die konzertierte Natur des Hydridtransferübergangszustandes **TS-F** vom Substrat abhängig ist.<sup>[315]</sup> Bei genauer Betrachtung der Energieprofile kommt es je nach Substrat zu einer sequenziellen Übertragung, bei der Hydrid- und Protontransfer nacheinander stattfinden. In einer sich anschließenden Vergleichsstudie berechneten LEI *et al.* sowohl Hydrier- als auch Transferhydriermechanismen für verschiedene bifunktionelle Rutheniumhydridkomplexe mit NH-Funktionalität im Liganden, darunter auch den NOYORI-Transferhydrier- und den -Hydrierkatalysator, und konnten die experimentell festgestellten Reaktivitätspräferenzen anhand der computerchemischen Zyklen nachvollziehen.<sup>[316]</sup>

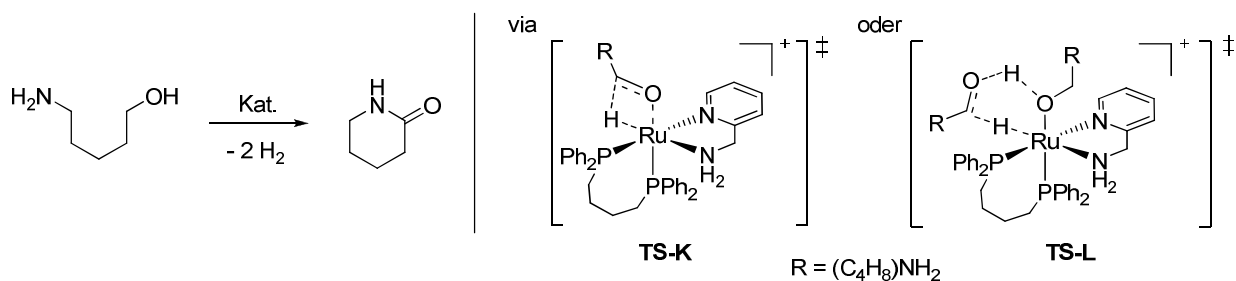
Über den Mechanismus der Transferhydrierung von polaren Doppelbindungen mit dem bifunktionellen SHVO-Katalysator bestand lange Zeit Uneinigkeit. CASEY favorisiert basierend auf experimentellen kinetischen Untersuchungen einen konzertierten *outer-sphere*-Mechanismus in Analogie zum NOYORI-Katalysator.<sup>[317]</sup> BÄCKVALL hingegen hielt einen *inner-sphere*-Mechanismus mit  $\eta^5$ - $\eta^3$  ring slippage für wahrscheinlicher, wie SHVO selbst ihn 1997 für die Olefinhydrierung vorgeschlagen hatte.<sup>[318]</sup> In einer sehr detaillierten theoretisch-experimentellen Kombinationsstudie konnten CASEY *et al.* 2005 schließlich zeigen, dass Ketone und elektronenarme Imine über den konzertierten *outer-sphere*-Mechanismus via **TS-H** ablaufen (Schema 2.4).<sup>[319]</sup> BÄCKVALL *et al.* entgegneten in einer eigenen kinetischen und computerchemischen Studie von 2006, dass für elektronenreiche Imine jedoch der *inner-sphere*-Mechanismus begünstigt abläuft mit Imin-Koordination ans Ruthenium und anschließender migratorischer Insertion in die Ru-H-Bindung via **TS-J** (Schema 2.4).<sup>[320]</sup> Außerdem wiesen BÄCKVALL *et al.* computerchemisch einen signifikanten Lösungsmiteleinfluss auf den jeweiligen Reaktionspfad nach.<sup>[321]</sup> LLEDOS griff den wissenschaftlichen Diskurs auf und präsentiert eine rein computerchemische Studie, in der mehrere *inner-sphere*- und *outer-sphere*-Mechanismen für die Hydrierung von C=O- und C=N-Bindungen gegeneinander abgewogen wurden. In beiden Fällen stellt sich dabei der *outer-sphere*-Mechanismus über **TS-H** als energetisch günstigster Pfad heraus.<sup>[322]</sup>



**Schema 2.4.** Hydrierung oder Transferhydrierung von Iminen mit dem bifunktionellen SHVO-Katalysator.

Kürzlich präsentierten BERKE *et al.* einen Rhenium-analogen SHVO-Katalysator, der ebenfalls Transferhydrierungsaktivität aufweist.<sup>[323]</sup> Per DFT-Berechnungen konnte hier ein *outer-sphere*-Mechanismus ohne Koordination des Substrats ans Rhenium als wahrscheinlichster Reaktionspfad identifiziert werden.

Die akzeptorlose Dehydrierung von Alkoholen ist eine Reaktion mit hohem Anwendungspotenzial in der nachhaltigen H<sub>2</sub>-Erzeugung, die mechanistisch sehr ähnlich zur Transferhydrierung abläuft.<sup>[324]</sup> BÄCKVALL *et al.* untersuchten dazu mit DFT-Methoden die Dehydrierung von 2-Propanol an [Cp<sup>#</sup>RuH(CO)<sub>2</sub>] (Cp<sup>#</sup> = η<sup>5</sup>-pentaphenylcyclopentadienyl).<sup>[293c]</sup> Als mögliche Reaktionspfade wurden ein *inner-sphere*-Mechanismus mit η<sup>5</sup>-η<sup>3</sup> ring slippage und die CO-Dissoziation mit anschließendem MPV-artigem direkten Hydridtransfer betrachtet, wobei sich letzteres als der energetisch günstigere Pfad herausstellte. BÜHL *et al.* berechneten vier kompetitive Reaktionskanäle für die Dehydrierung von Alkoholen an [Ru(H)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], die sich jeweils im β-Hydrid-Eliminierungsschritt unterscheiden und ein stark ineinander verzahntes Reaktionsnetzwerk ergeben.<sup>[325]</sup> Zeitgleich beschrieben auch BOLM *et al.* über DFT Methoden den komplexen Mechanismus der rutheniumkatalysierten Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd unter Freisetzung von H<sub>2</sub>.<sup>[326]</sup> CRABTREE und EISENSTEIN untersuchten computerchemisch die intramolekulare Zyklisierung von Aminoalkoholen, bei der die Dehydrierung des Alkohols ein Schlüsselschritt des Reaktionszyklus darstellt (Schema 2.5).<sup>[327]</sup> Dabei zeigte sich, dass *inner-sphere*- und *outer-sphere*-Mechanismen in diesem Fall mit +8.8 (TS-K) bzw. +6.5 kcal mol<sup>-1</sup> (TS-L) sehr ähnliche Energiebarrieren aufweisen, so dass keiner der Reaktionspfade energetisch bevorzugt ist.



**Schema 2.5.** Intramolekulare Zyklisierung von Aminoalkoholen nach CRABTREE und EISENSTEIN.

Über die aufgeführten Beispiele wird deutlich, dass computerchemische Berechnungen wichtige Hilfsmittel zur Aufklärung von mechanistischen Fragestellungen darstellen. Gerade für rutheniumkatalysierte Wasserstofftransferreaktionen, bei denen experimentell schwer fassbare, kurzlebige Hydridspezies eine Rolle spielen, wurden DFT-Methoden schon mehrfach erfolgreich eingesetzt.

### 3 Zielsetzung

Rutheniumkatalysierte Wasserstofftransferreaktionen können sehr komplexe Reaktionsmechanismen aufweisen. In der eigenen Arbeitsgruppe wurden Rutheniumkomplexe mit nichtklassischen Hydridliganden erfolgreich in verschiedenen Reaktionen zur Wasserstoffübertragung eingesetzt. Insbesondere in der Transferhydrierung erwiesen sich solche Komplexe kürzlich als vorteilhaft, da sie nicht erst wie viele andere Transferhydrierkatalysatoren über starke Basen aktiviert werden müssen. Ein mechanistisches Modell, das diese Beobachtungen erklärt und Informationen über die aktive Spezies des Katalysezyklus wurden über experimentelle Studien doch nur in eingeschränktem Umfang erhalten.

Aufbauend auf Ergebnissen zur Transferhydrierung von Cyclohexanon mit dem PNP-*pincer*-Komplex (PNP = 2,6-Bis(di(*tert*-butyl)phosphino)pyridin) soll im Rahmen dieser Arbeit der Mechanismus mit computerchemischen Methoden im Detail untersucht und die beobachtete Reaktivität verstanden werden. Dazu sollen folgende Punkte im Einzelnen adressiert werden:

- Aktivierungssequenz des Katalysators ohne Basenzusatz
- Komplementäre Katalysezyklen der Transferhydrierung
- Lösungsmiteleinfluss und -beteiligung

Um diese Fragestellungen detailliert zu analysieren, sollen die jeweiligen Reaktionssequenzen mit modernen DFT-Methoden berechnet und ausgewertet werden. Zur bestmöglichen Korrelation der Rechnungen mit den experimentell erhaltenen Ergebnissen, soll von den real eingesetzten Katalysatorkomplex und Substraten ausgegangen werden, ohne diese strukturell zu vereinfachen. Die untersuchte Aktivierung des Präkatalysators soll die Initiationssequenz ausgehend von  $[(\text{PNP})\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2)]$  zur Bildung einer aktiven Katalysatorspezies unter experimentellen Bedingungen abbilden.

Kinetikstudien und Deuterierungsexperimente zeigten für den Komplex  $[(\text{PNP})\text{Ru}(\text{H})_2(\text{H}_2)]$ , dass die Identität der Wasserstoffatome während der Übertragung von Donor- auf Akzeptormolekül beibehalten wird. Dieses Indiz soll im Rahmen der computerchemischen Studie dazu genutzt werden, die berechneten komplementären Katalysezyklen auf die experimentellen Beobachtungen zu beziehen. Alle Katalysezyklen, die diese Voraussetzung erfüllen, sollen dann mit Hilfe des *Energetic Span Models* untereinander verglichen und über experimentell erhaltene *TOF*-Werte validiert werden.

Bei den Berechnungen soll der Einfluss des Lösungsmittels 2-Propanol konkret einbezogen werden, da Gasphasenrechnungen zu Reaktionsmechanismen in polaren Lösungsmitteln schon mehrfach zu abweichenden Schlussfolgerungen geführt haben, die im Nachhinein revidiert wurden (vgl. Kap. 2.2). Dazu soll einerseits die höhere Dielektrizität eines polaren Reaktionsmediums über die Verwendung des PCM-Models berücksichtigt werden, andererseits sollen 2-Propanolmoleküle explizit als Liganden in Intermediatsstrukturen der Katalysezyklen behandelt werden, sobald freie Koordinationsstellen auftreten.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Im letzten der vier Kapitel dieser Arbeit werden die Ergebnisse einer computerchemischen Mechanismusstudie zur Transferhydrierung diskutiert. Diese Untersuchung fand in enger Zusammenarbeit mit *Javed Ahmad* statt, der Rutheniumkomplexe mit nichtklassischen Hydridliganden als Katalysatoren in der Transferhydrierung etabliert hat. Alle genannten Strukturen und Energien wurden dabei mit dem dispersionskorrigierten Funktional B97-D von GRIMME<sup>[111]</sup> und dem Polarisationsfunktionenenthaltenden *triple- $\zeta$* -Basissatz def2-TZVP von AHLRICHS<sup>[112]</sup> unter RI-Näherung berechnet.

Die Ergebnisse der Mechanismusstudie werden in einem Satz von neun Unterkapiteln vorgestellt. Zur Einführung wird ein kurzer Überblick über die experimentellen Arbeiten gegeben, auf denen die computerchemische Untersuchung fußt. Anschließend wird die Aktivierungssequenz zur Bildung der aktiven Katalysatorspezies diskutiert und die komplementären Katalysemechanismen im Einzelnen behandelt, die sich hauptsächlich in dem Protonentransferschritt und der Beteiligung des Ligandenrückgrates unterscheiden. Die Ergebnisse der Berechnungen im Lösungsmittel, die am besten zu den experimentell erhaltenen Beobachtungen passen, werden in separaten Unterkapiteln im Anschluss dargelegt. Als letztes werden die Reaktionspfade mit Hilfe des *Energetic Span Models* analysiert und zu den experimentell beobachteten *TOF*-Werten korreliert.

### 4.1 Experimentelle Ergebnisse zur Transferhydrierung mit [(PNP)Ru(H)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)]

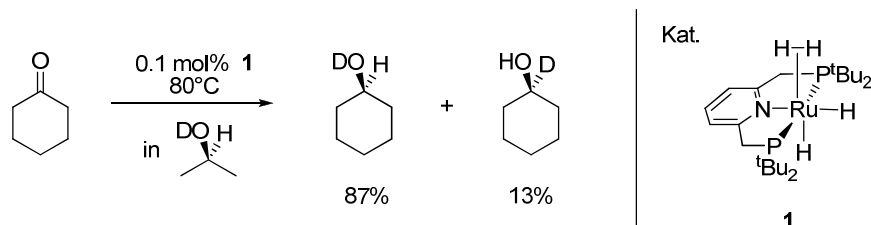
Kürzlich konnte von *J. Ahmad* gezeigt werden, dass der Rutheniumhydridkomplex [(PNP)Ru(H)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)] **1** einen potenten Transferhydrierkatalysator für die Reduktion von Acetophenon, Cyclohexanon, und Cyclohexanon darstellt.<sup>[328]</sup> Dabei wurde stets 2-Propanol als Wasserstoffdonor eingesetzt, das gleichermaßen als Lösungsmittel diente. Die Reaktionstemperatur im geschlossenen Glasreaktor betrug 80°C und die Reaktionszeiten variierten abhängig vom Substrat zwischen 20 min und 24 h. Für Cyclohexanon, das in der nachfolgenden computerchemischen Studie als Referenzsubstrat dienen soll, wurde für Katalysator **1** ein *TOF*<sub>50</sub>-Wert von 3430±110 h<sup>-1</sup> bestimmt.<sup>B</sup> Über temperaturabhängige Messungen wurde experimentell mit Hilfe einer ARRHENIUS-Auftragung die Aktivierungsenergie für dieses System zu +18.4±2 kcal mol<sup>-1</sup> ermittelt.

In Deuterierungsexperimenten konnte gezeigt werden, dass Cyclohexanon in Gegenwart von **1** in O-deuteriertem 2-Propanol mit einer Selektivität von 87 % am Sauerstoffatom deuteriert wird (Schema 4.1).<sup>[328]</sup> Der Wasserstofftransfer läuft somit vorwiegend unter Identitätswahrung der übertragenen Wasserstoffatome ab (vgl. Kap. 2.1). Die 13 % bei denen der Wasserstofftransfer unter Wechsel der Identität stattfindet, können auf miteinander in Konkurrenz stehend Reaktionspfade hindeuten. Tatsächlich

---

<sup>B</sup> Reaktionsbedingungen: Katalysator (0.01 mmol), Substrat (10 mmol), 2-Propanol (10 mL), 80°C.

wurde die Bildung von Cyclohexanol aus Cyclohexanon und **1** auch in Abwesenheit eines Wasserstoffdonors beobachtet, so dass davon ausgegangen werden kann, dass **1** beide Hydridliganden auf das Substrat übertragen kann. Dabei tritt allerdings Wasserstoff-*scrambling* und die irreversible Zersetzung des Katalysatorkomplexes ein.<sup>[328]</sup>



**Schema 4.1.** Deuterierungsexperiment zur Transferhydrierung von Cyclohexanon mit **1**.

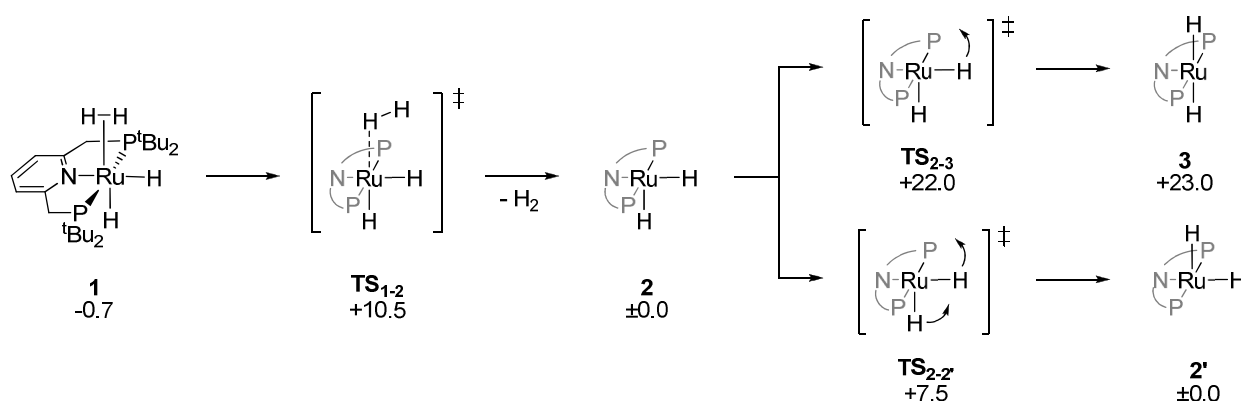
Nachteilig bei vielen Transferhydrierungskatalysatoren ist, dass der Reaktionslösung häufig im Überschuss Hydroxide oder Alkoxide zugesetzt werden müssen, um den Katalysator zu aktivieren.<sup>[329]</sup> Die Basen reagieren dabei mit den Katalysatorvorstufen unter Bildung von Alkoholat- oder Hydridkomplexen. Im Fall von Komplex **1** sind Hydridliganden schon im Präkatalysator enthalten. Auf Basenzusätze kann somit gänzlich verzichtet werden. Die Aktivierung des Komplexes **1** zur Generierung einer aktiven Katalysatorspezies erfolgt unter Katalysebedingungen vermutlich über thermisch induzierte Dissoziation des H<sub>2</sub>-Liganden. Diese These wird unterstützt durch die Tatsache, dass die Aktivität von **1** in der Transferhydrierung unter hohen H<sub>2</sub>-Drücken deutlich abnimmt, was auf eine Hemmung der H<sub>2</sub>-Dissoziation als Initiationschritt der Katalyse hindeutet.<sup>[328]</sup>

Die vorliegenden experimentellen Ergebnisse wurden im Folgenden dazu genutzt mittels DFT-Rechnungen ein detailliertes mechanistisches Bild der Transferhydrierung von Cyclohexanon mit Komplex **1** zu erhalten.

## 4.2 Aktive Katalysatorspezies und Initiationsphase

Um einen Eindruck davon zu gewinnen, wie einfach Komplex **1** den nichtklassisch gebundenen H<sub>2</sub>-Liganden freisetzt, wurden die Dissoziationssequenz computerchemisch berechnet (Schema 4.2). Für die Abspaltung des H<sub>2</sub>-Liganden konnte dabei die Aktivierungsenergie zu  $\Delta G_{\text{TS}}^{\ddagger} = +11.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt werden. Dieser Wert erlaubt die Freisetzung von H<sub>2</sub> aus **1** schon bei Temperaturen knapp über Raumtemperatur und stimmt damit gut mit den experimentellen Ergebnissen sowie literaturbekannten Dissoziationsenergien von H<sub>2</sub>-Liganden überein.<sup>[325]</sup> Durch die Abspaltung von H<sub>2</sub> aus **1** wird Spezies **2** erhalten, die zwei klassisch gebundene Hydridliganden in *cis*-Position zueinander aufweist, so dass eine Koordinationsstelle des Oktaeders unbesetzt bleibt. Über eine Schwingung der Liganden kann **2** in zwei weitere Spezies übergehen: Dabei kann entweder nur einer der beiden Hydridliganden seinen Platz wechseln und in die zuvor unbesetzte Koordinationsstelle gleiten, wodurch **3** gebildet wird, in der beide

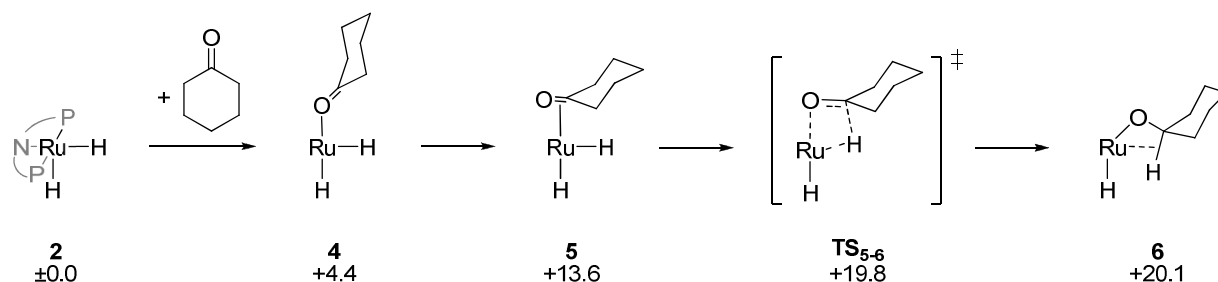
Hydridliganden *trans* zueinander angeordnet sind und die Koordinationsstelle in *trans*-Position zum *pincer*-Liganden unbesetzt bleibt. Oder beide Hydridliganden wechseln ihre Lage in einer Kombinationsschwingung, so dass sie insgesamt ihre relative Anordnung zum *pincer*-Liganden vertauschen und ein Spiegelbild von Komplex **2** gebildet wird. Während für die letztere Sequenz eine Aktivierungsbarriere von nur  $+7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt werden konnte, zeigt die erstgenannte Sequenz eine Barriere von  $+22.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ , so dass diese Reaktionsabfolge energetisch sehr ungünstig ist. Verbindung **2** ist daher die aktive Spezies dieses Systems, die nach Dissoziation des  $\text{H}_2$ -Liganden im Reaktionsgemisch vorliegt. In vergleichbaren Systemen konnten ähnliche Rutheniumdihydridspezies schon experimentell nachgewiesen und als aktive Spezies in Transferhydrierungen identifiziert werden.<sup>[330]</sup>



**Schema 4.2.** Sequenz zur Dissoziation des  $\text{H}_2$ -Liganden von **1** und anschließende Umlagerungsmöglichkeiten. Alle relativen Energiewerte  $\Delta G$  sind auf dem B97-D/def2-TZVP Niveau berechnet und in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben.<sup>c</sup>

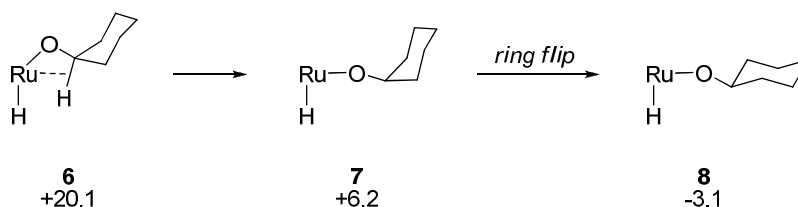
Mehrere der später diskutierten Katalysezyklen weisen ausgehend von **2** dieselbe Initiationssequenz auf. Dabei kommt es zuerst zur Assoziation des Substrates Cyclohexanon an die freie Koordinationsstelle des Komplexes, gefolgt von einer  $\eta^1$ - $\eta^2$ -Umlagerung unter Bildung von Spezies **5** (Schema 4.3). Beide Schritte sind dabei mit  $+4.4$  bzw.  $+9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  endergon. Die sich anschließende Hydrometallierung der C=O-Doppelbindung verläuft über  $\text{TS}_{5-6}$  mit einer Aktivierungsbarriere von nur  $+6.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten.<sup>[325]</sup> Die Übergangszustandsgeometrie von  $\text{TS}_{5-6}$  besteht in einem viergliedrigen Arrangement, in dem simultan die Ru-H-Bindung gebrochen und neue Ru-O- und C-H-Bindungen gebildet werden. Ausgehend von  $\text{TS}_{5-6}$  wird Minimum **6** erreicht, das eine agostische Wechselwirkung des Rutheniums mit der C-H-Bindung des Cyclohexyloxyrestes aufweist. Diese agostische Wechselwirkung ist durch einen kurzen Ru-H-Abstand von nur  $1.768 \text{ \AA}$ , einen verlängerten CH-Abstand von  $1.303 \text{ \AA}$  sowie einen kleinen Ru-H-C-Winkel von nur  $100.8^\circ$  gekennzeichnet.<sup>[133]</sup>

<sup>c</sup> Verbindung **3** weist einen höheren  $\Delta G$ -Wert auf als der dazugehörige Übergangszustand  $\text{TS}_{2-3}$ . Dieses computerchemische Artefakt tritt auch in anderen Zyklen dieser Studie auf und ist auf die Methode zurückzuführen, mit der das Programm  $\Delta G$ -Werte berechnet. Zur näheren Erläuterung siehe Angaben im Kapitel 6.



**Schema 4.3.** Hydrometallierungssequenz der Dihydridspezies **2** mit Cyclohexanon. Alle relativen Energiewerte  $\Delta G$  sind auf dem B97-D/def2-TZVP Niveau berechnet und in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben.

Das lokale Minimum **6** ist verglichen zu **2** um  $+20.2 \text{ kcal mol}^{-1}$  endergon und wird bereitwillig in das stabilere Minimum **7** übergehen, das keine agostische Wechselwirkung zeigt und  $-13.9 \text{ kcal mol}^{-1}$  unter dem Energieniveau von **6** liegt (Schema 4.4). Als Folge der Hydrometallierung ist der Cyclohexyloxyrest von **7** allerdings in der energetisch ungünstigen axialen Anordnung gebunden. Durch einen *ring flip* kann **7** in Komplex **8** übergehen, in dem der Alkoholatligand in äquatorialer Anordnung gebunden ist. Ringinversionen von unsubstituierten Cyclohexangerüsten verlaufen typischerweise über Sequenzen mit bis zu sechs Intermediaten und benötigen einen Energieeintrag von etwa  $+10 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[331]</sup> Aus Effizienzgründen wurde diese Sequenz im vorliegenden Fall nicht explizit nachgerechnet. Da **8** gegenüber **7** energetisch um  $-9.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  begünstigt ist, wird davon ausgegangen, dass ein entsprechender *ring flip* im vorliegenden System ablaufen kann.



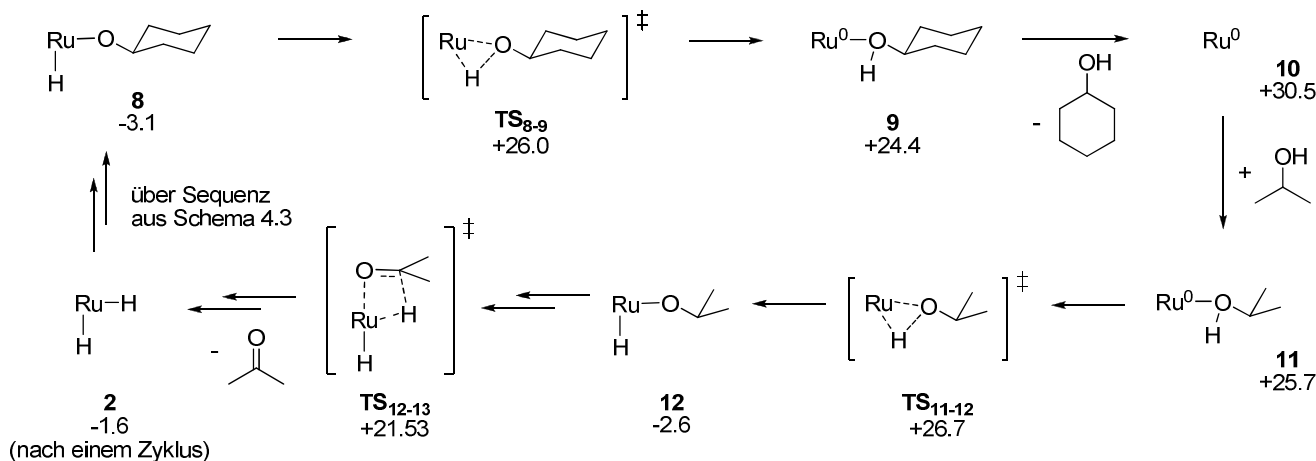
**Schema 4.4.** Umlagerungssequenz der Cyclohexanolatspezies **6**. (B97-D/def2-TZVP,  $\Delta G$  in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

### 4.3 Dihydridmechanismus

Als erste mechanistische Variation wird ein Mechanismus vorgestellt, bei dem im Laufe eines Katalysezyklus beide Hydridliganden der aktiven Spezies **2** auf das Substrat übertragen werden und der demzufolge als Dihydridmechanismus bezeichnet wird.

Die Kernschritte des Dihydridmechanismus bestehen in verschiedenen oxidative Additions – reduktive Eliminierungssequenzen. Die Cyclohexanolatspezies **8** wird über die zuvor erwähnten Initiationsschritte aus **2** gebildet. Im Dihydridmechanismus findet nun eine reduktive Eliminierung des Alkohols über  $\text{TS}_{8,9}$  statt (Schema 4.5). Die dazu aufzuwendende Aktivierungsenergie fällt mit  $+29.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  relativ hoch aus, was voraussichtlich damit zu begründen ist, dass eine instabile, elektronenreiche  $\text{Ru}^0$ -Spezies **9** gebildet wird. Nach Dissoziation von Cyclohexanol entsteht das koordinativ ungesättigte  $\text{Ru}^0$ -Intermediat

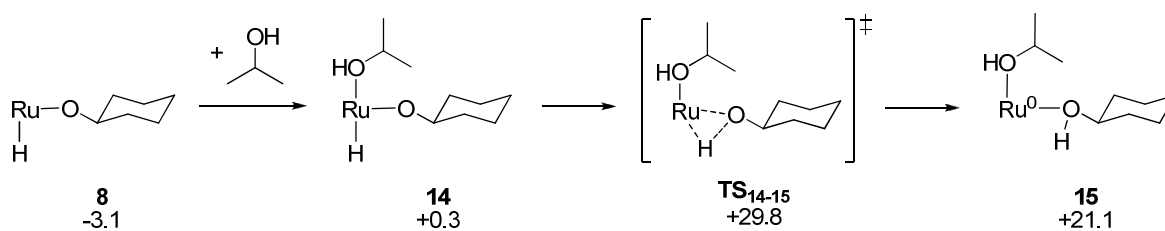
**10**, welches gegenüber dem ligandstabilisierten Minimum **9** energetisch nochmals  $+6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  höher liegt. Ein Übergangszustand für die Liganddissoziation **TS**<sub>9-10</sub> konnte auf der Potenzialhyperfläche nicht lokalisiert werden. Auf jeden Fall müsste der Übergangszustand aber eine höhere relative Energie aufweisen als **10** und somit eine Aktivierungsenergie von  $\geq 6.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  zeigen.



**Schema 4.5.** Ausschnitt aus dem Katalysezyklus für den Dihydridmechanismus. (B97-D/def2-TZVP,  $\Delta G$  in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

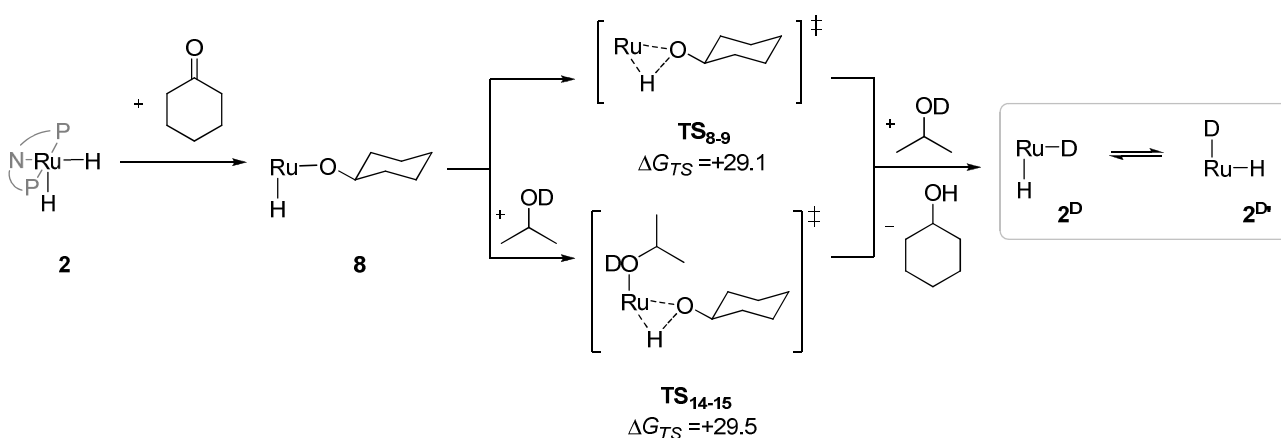
Um ausgehend von **10** die aktive Katalysatorspezies **2** zu regenerieren, muss die ganze Sequenz mit 2-Propanol als Substrat rückwärts ablaufen. Dazu assoziiert ein 2-Propanol-Molekül an **10**, gefolgt von einer oxidativen Addition der O-H-Bindung und einer  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung unter Freisetzung von Aceton (Schema 4.5). Alle Strukturen und Energien dieses Regenerationspfades sind erwartungsgemäß sehr ähnlich zu den entsprechenden Werten der Cyclohexanolatderivate. Aus diesem Grund ist die Regenerationssequenz in Schema 4.5 nicht ganz vollständig dargestellt, obwohl alle Intermediate und Übergangszustände explizit berechnet wurden. Bezogen auf den gesamten Zyklus des vorgestellten Dihydridmechanismus weist mit  $+29.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  die reduktive Eliminierung von Cyclohexanol via **TS**<sub>8,9</sub> die höchste Aktivierungsbarriere auf. Das höchstliegende Intermediat in diesem Zyklus ist der Ru<sup>0</sup>-Komplex **10**.

Da alle Strukturen von **8** – **12** frei Koordinationsstellen am Ruthenium aufweisen, sollte weiterhin untersucht werden, wie sich die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls auf die Energiewerte der Sequenz auswirkt und ob die Koordination von 2-Propanol zu einer Stabilisierung des Übergangszustandes **TS**<sub>8,9</sub> für die reduktive Eliminierung von Cyclohexanol führt (Schema 4.6). Dabei konnte gezeigt werden, dass die Assoziation eines 2-Propanolmoleküls an Komplex **8** aus entropischen Gründen mit  $+3.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  leicht endergon abläuft. Die Aktivierungsbarriere der reduktiven Eliminierung über **TS**<sub>14-15</sub> wird durch die Solvenskoordination nicht signifikant beeinflusst. **TS**<sub>14-15</sub> weist mit  $+29.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  quasi dieselbe Barriere auf wie der Übergangszustand ohne koordiniertes Lösungsmittel (**TS**<sub>8,9</sub>  $+29.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Das folgende Minimum **15** ist hingegen durch die zwei koordinierten Alkoholiganden etwas besser stabilisiert als der entsprechende Komplex **9**.



**Schema 4.6.** Ausschnitt aus dem Dihydridmechanismus unter expliziter Lösungsmittelberücksichtigung. (B97-D/def2-TZVP,  $\Delta G$  in kcal mol<sup>-1</sup>).

Auf Basis der berechneten Dihydridzyklen kann eine Evaluation des Mechanismus bezüglich der experimentell durchgeführten Deuterierungsexperimente vorgenommen werden. Unabhängig von der Solvenskoordination wird im Dihydridmechanismus nach einem kompletten Katalysezyklus die aktive Spezies **2** regeneriert. Wird zur Regeneration O-deutertes 2-Propanol eingesetzt, muss bei der Übertragung des protischen Deuteriumatoms die aktive Spezies **2<sup>D</sup>** erhalten werden, wie anhand von Schema 4.5 nachvollzogen werden kann. Gemäß Schema 4.2 kann **2<sup>D</sup>** über eine Barriere von nur +7.5 kcal mol<sup>-1</sup> in sein Spiegelbild **2<sup>D'</sup>** übergehen (Schema 4.7). Dadurch ist nicht mehr festgelegt, ob im nächsten Zyklus ein Hydrid- oder ein Deuteridligand auf das Kohlenstoffatom des Wasserstoffakzeptors transferiert wird, so dass ein Produktgemisch resultiert, in dem das anfänglich am Sauerstoff gebundene Deuteriumatom zwischen beiden möglichen Positionen stöchiometrisch verteilt vorläge. Nach diesem Mechanismus muss also der Identitätsverlust der Wasserstoffatome beobachtet werden.



**Schema 4.7.** Vereinfachte Darstellung der Dihydridmechanismen zur Diskussion der Deuterierungsexperimente.

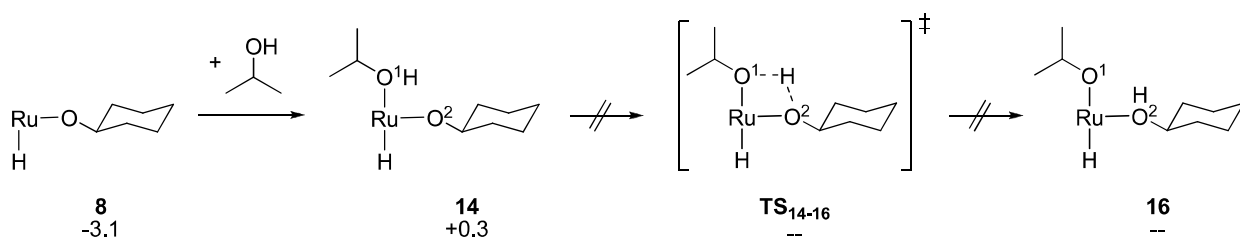
Insgesamt stimmen die computerchemisch erhaltenen Ergebnisse zum Zyklus des Dihydridmechanismus nicht mit den experimentell erhaltenen Werten überein. Die berechneten Energiebarrieren sowie einige Intermediate liegen energetisch zu hoch und auch durch explizite Koordination von Lösungsmittelmolekülen werden keine niedrigeren Energiewerte erreicht. Außerdem führt ein Dihydridmechanismus zwangsläufig zum Identitätsverlust der übertragenen Wasserstoffatome, experimentell wurde jedoch die Identitätswahrung beobachtet. Ausschlaggebend und einzigartig für den Dihydridmechanismus ist dabei der Einbau eines Deuteridliganden in die aktive Spezies. Identitätswahrung kann nur auftreten, wenn das protische (also sauerstoffgebundene) Wasserstoffatom des Donormoleküls nicht auf das Katalysatormetall übertragen und als Hydridligand gebunden wird.

#### 4.4 Direkte Übertragung des Protons

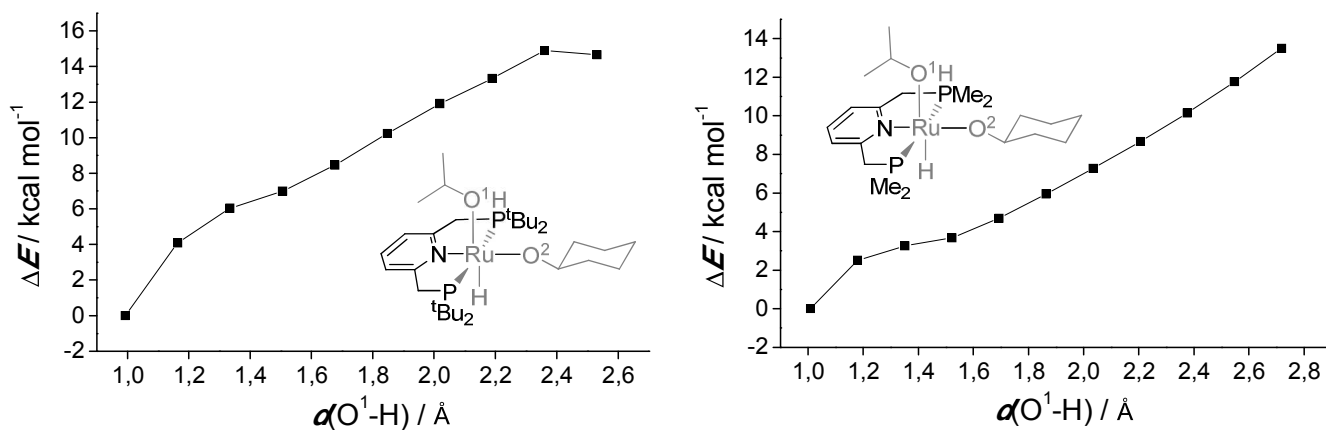
Wie eingangs erwähnt, kann das kohlenstoffgebundene Wasserstoffatom des Donormoleküls gemäß seiner Reaktivität auch als Hydrid bezeichnet werden und das sauerstoffgebundene Wasserstoffatom als Proton. Verläuft der Mechanismus der Transferhydrierung über eine Hydrometallierungssequenz wie in Schema 4.3 gezeigt, wird das hydridische Wasserstoffatom unweigerlich auf das Katalysatormetall übertragen und als Ligand gebunden. Der Verbleib des protischen Wasserstoffatoms hängt vom weiteren Reaktionsverlauf ab. Im Dihydridmechanismus wird es ebenfalls auf das Metall übertragen, so dass der Verlust der Identität als Hydrid und Proton resultiert.

Die einfachste mechanistische Alternative, bei der das Proton nicht direkt auf das Metallatom übertragen wird und die demnach zu einer Identitätswahrung führt, besteht in dem direkten Transfer des Protons vom Donor- auf das Akzeptormolekül. Obwohl in der aktiven Spezies **2** zwei Hydridliganden gebunden sind, würde demnach nur einer der Liganden während der Reaktion übertragen werden, wohingegen der andere unbeteiligt bleibt. Eine Reaktionssequenz, die diesen Vorgaben genügt, ist in Schema 4.8 dargestellt und verläuft über **TS<sub>14-16</sub>** als Schlüsselschritt, in dem der direkte Protontransfer stattfindet.

Ausgehend von der - über die Initiationssequenz in Schema 4.3 - gebildeten Alkoxy Spezies **8** kommt es zur Koordination von 2-Propanol an die freie Koordinationsstelle unter Bildung von **14** wie es schon für den Dihydridmechanismus mit Solvensbeteiligung angenommen wurde (vgl. Schema 4.6). Im darauffolgenden Schritt wird das Proton des 2-Propanolliganden  $\sigma$ -bindungsmetathetisch auf das Sauerstoffatom des Cyclohexanolatliganden übertragen, wodurch die Identität des Wasserstoffatoms als protisch beibehalten wird. Allerdings konnten im Rahmen dieser Arbeit weder der zu dieser Sequenz gehörige Übergangszustand **TS<sub>14-16</sub>** noch das anschließend gebildete Minimum **16** auf der Potenzialhyperfläche lokalisiert werden. Alle Versuche die Strukturen von **TS<sub>14-16</sub>** oder **16** computerchemisch zu optimieren resultierten ausnahmslos in der Struktur des Intermediats **14**. Dieses Ergebnis ist vor dem Hintergrund überraschend, dass BÄCKVALL *et al.* von einem entsprechenden Übergangszustand für den Komplex  $[\text{Cp}^{\#}\text{Ru}(\text{O-R})(\text{HO-R})(\text{CO})]$  berichteten, der eine Barriere von nur  $+2.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  zeigt.<sup>[293c]</sup> Jedoch führten auch Versuche diese Übergangszustandsgeometrie auf **TS<sub>14-16</sub>** zu übertragen zu keinem positiven Ergebnis, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Orbitallagen oder -energien im vorliegenden Komplex einen entsprechenden Protontransfer verbieten.



**Schema 4.8.** Ausschnitt aus dem Mechanismus unter direktem Protontransfer. (B97-D/def2-TZVP,  $\Delta G$  in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).



**Abbildung 4.1.** Potenzialhyperflächenscan für den direkten Protontransfer  $\text{TS}_{14-16}$  für zwei Derivate des eingesetzten Katalysatorkomplexes. (B97-D/def2-TZVP).

Um dieses unerwartete Resultat besser zu verstehen, wurde ein Potenzialhyperflächenscan (PES) des Reaktionspfades  $14 \rightarrow \text{TS}_{14-16} \rightarrow 16$  durchgeführt. Dazu wird eine Reihe von Strukturen berechnet, in denen der Abstand zwischen Sauerstoffatom  $\text{O}^1$  des 2-Propanolliganden und dem Wasserstoffatom festgelegt und schrittweise vergrößert wird. Alle anderen Atome der Komplexe werden frei optimiert. Auf der linken Seite von Abbildung 4.1 ist das Ergebnis dieses PES graphisch dargestellt. Das PES-Diagramm bestätigt dabei, dass es weder ein lokales Maximum oder Sattelpunkt noch ein lokales Minimum auf diesem Reaktionspfad gibt also kein Übergangszustand für den direkten Protonentransfer existiert.

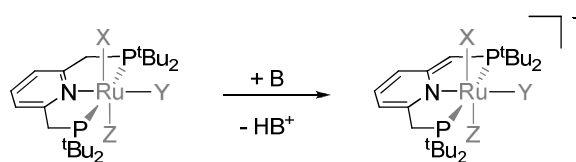
Um weiterhin zu untersuchen, ob sterische oder elektronische Gründe das Auftreten des Übergangszustandes  $\text{TS}_{14-16}$  verhindern, wurde ein entsprechender PES auch für Derivate der Komplexe **14** bis **16** durchgeführt, die Methylgruppen anstelle der *tert*-Butylgruppen am Phosphorsubstituenten des PNP-*pincer*-Liganden tragen. Wie man dem PES-Diagramm dieser Berechnung auf der rechten Seite von Abbildung 4.1 entnehmen kann, wird auch für diese sterisch weniger anspruchsvollen Derivate dasselbe Verhalten beobachtet. Weder der Übergangszustand, noch das Minimum können auf der Hyperfläche ausgemacht werden. Dies ist ein Hinweis dafür, dass sterische Gründe ausgeschlossen werden können. Demnach muss das Ausbleiben des direkten Protonentransfers auf elektronischen Faktoren beruhen.

Die angeführten Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass der direkte Protonentransfer für den vorliegenden Katalysatorkomplex keine mechanistische Alternative darstellt. Die beobachtete Reaktivität muss also über andere Reaktionspfade erklärt werden können.

## 4.5 Metall-Ligand-Kooperation

Mit Bezug auf die in Kapitel 2.1 vorgestellte Klassifizierung von Transferhydriermechanismen nach MORRIS *et al.*, gehören sowohl der zuvor diskutierte Dihydridmechanismus als auch der direkte Protonentransfer zur selben Mechanismuskategorie. Da in beiden Fällen das Substrat direkt an den Komplex koordiniert (*inner sphere*) und keine Beteiligung des *pincer*-Liganden vorliegt, gehören beide Mechanismen der Gruppe **TI** an. Im Folgenden soll nun auf Mechanismen mit Beteiligung des *pincer*-Liganden eingegangen werden, die entsprechend zur Klasse **TIL** zählen.

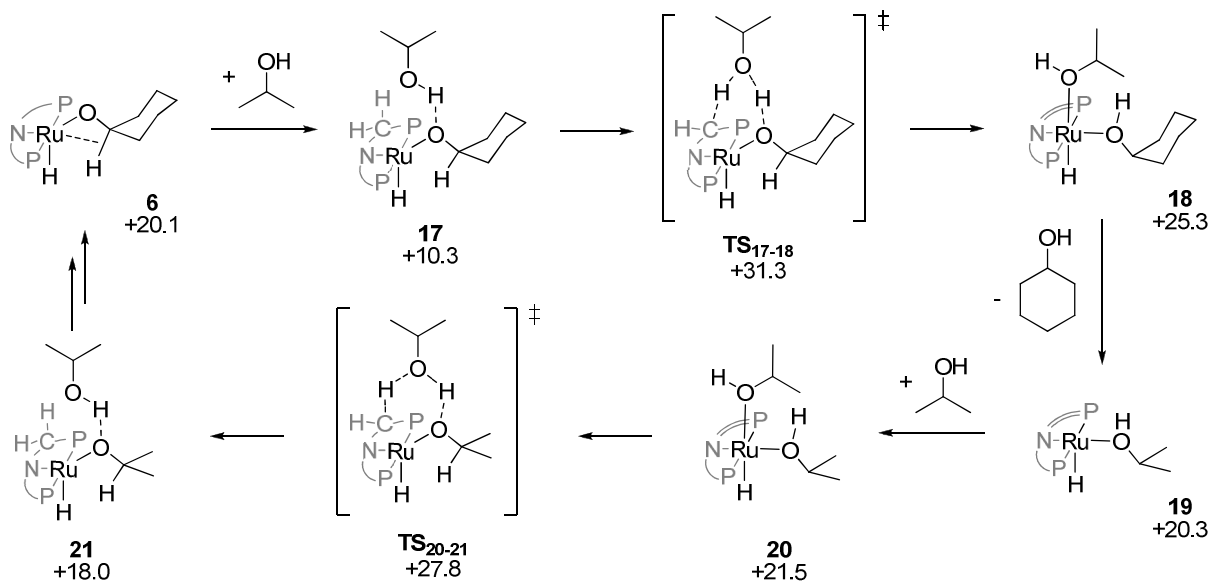
Die Gruppe von MILSTEIN zeigte, dass *pincer*-Liganden ähnlich denen, die in dieser Studie eingesetzt werden, aktiv am Katalysemechanismus beteiligt sein können. Demzufolge wurde für derartige Liganden auch der Begriff *non-innocent ligands* geprägt. LANFRANCHI *et al.* waren die ersten, die berichteten, dass Methylengruppen in *pincer*-Liganden durch Basen deprotoniert werden können, wodurch unsymmetrische anionische Spezies entstehen.<sup>[332]</sup> Später wiesen MILSTEIN *et al.* an vielen Beispielen nach, dass Verbindungen mit derart deprotonierten Liganden eine wichtige Rolle in verschiedenen stöchiometrischen und katalytischen Umsetzungen spielen.<sup>[175a, 176-177, 333]</sup> Auch für Komplex **1** konnte experimentell nachgewiesen werden, dass die Methyleneinheiten des *pincer*-Liganden in protischen deuterierten Lösungsmitteln gegen Deuterium ausgetauscht werden.<sup>[328]</sup> Da demnach für den in dieser Arbeit eingesetzten PNP-Komplex gemäß Schema 4.9 ebenfalls eine solche Deprotonierung möglich ist, wurden auch mechanistische Varianten der Transferhydrierung berechnet, die von dem *non-innocent ligand* Konzept Gebrauch machen.



**Schema 4.9.** Deprotonierung des *pincer*-Liganden.

Um herauszufinden, ob es energetisch günstige Reaktionspfade für den Protonentransferschritt unter Ligandbeteiligung gibt, wurde eine Reaktionssequenz berechnet, in der 2-Propanol verbrückend gleichzeitig den Cyclohexanolatrest protoniert und den *pincer*-Liganden deprotoniert (Schema 4.10). Dies ist insofern plausibel, als dass 2-Propanol als Lösungsmittel vorliegt und den Komplex in einer Solvathülle umschließt. Da das Proton in diesem Mechanismus indirekt vom Donor- auf das Akzeptormolekül übertragen wird, verläuft auch diese mechanistische Alternative unter Identitätswahrung. Ausgehend vom Intermediat **6**, das über die Hydrometallierungssequenz von Cyclohexanon generiert wird (Schema 4.3), wurde Struktur **17** erhalten, in der ein 2-Propanolmolekül über Wasserstoffbrücken an den Komplex assoziiert ist. Dieses 2-Propanolmolekül dient als *proton shuttle* für die Weitergabe des ligandgebundenen Wasserstoffsubstituenten auf den Cyclohexanolatrest. Die Aktivierungsenergie für diesen *shuttle*-Prozess via **TS<sub>17-18</sub>** beträgt +21.0 kcal mol<sup>-1</sup> und liegt damit etwa -8 kcal mol<sup>-1</sup> unter dem Wert der beim Dihydridmechanismus diskutierten reduktiven Eliminierung **TS<sub>8-9</sub>**. Die Übergangszustandsgeometrie von

**TS<sub>17-18</sub>** besteht in einer siebengliedrigen zyklischen Anordnung, in der sowohl die Deprotonierungseinheit C-H-O als auch die Protonierungseinheit O-H-O mit 171° bzw. 173° nahezu linear ausfallen. Ähnliche Übergangszustände mit verbrückenden Alkohol- oder Wassermolekülen, die den *pincer*-Liganden deprotonieren, wurden schon von YOSHIZAWA *et al.*, HALL *et al.*, MILSTEIN *et al.* und YANG beschrieben.<sup>[334]</sup> Die Barrieren betragen dabei +30.5 (Ru), +29.1 (Ru), +2.7 (Ir) bzw. +28.1 kcal mol<sup>-1</sup> (Ru). Zum Vergleich wurde der Proton-*shuttle*-Übergangszustand **TS<sub>17-18</sub>** auch mit einem verbrückenden Wassermolekül berechnet, wobei eine Aktivierungsbarriere für **TS<sub>17-18</sub>-H<sub>2</sub>O** von +20.9 kcal mol<sup>-1</sup> erhalten wurde.

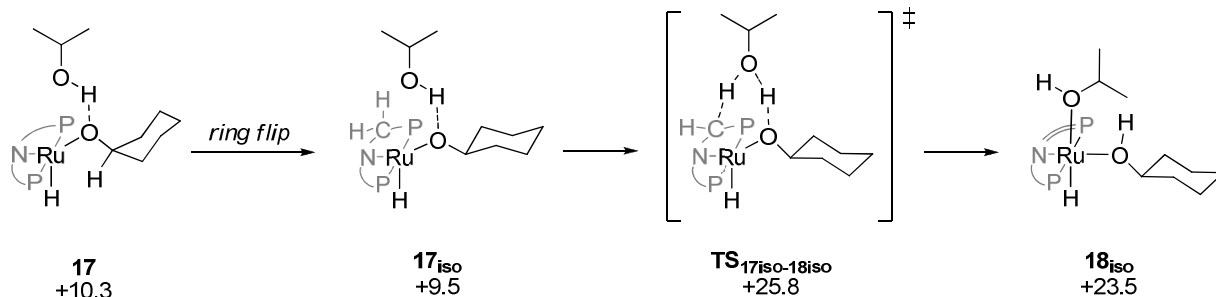


**Schema 4.10.** Ausschnitt aus Mechanismus mit Metall-Ligand-Kooperation. (B97-D/def2-TZVP,  $\Delta G$  in kcal mol<sup>-1</sup>).

Ausgehend von Übergangszustand **TS<sub>17-18</sub>** wird das lokale Minimum **18** erreicht, das einen deprotonierten, anionischen *pincer*-Liganden aufweist, ebenso wie einen 2-Propanol- und einen Cyclohexanolliganden. Energetisch betrachtet liegt **18** -6.0 kcal mol<sup>-1</sup> unterhalb von **TS<sub>17-18</sub>**. Nach Dissoziation von Cyclohexanol bildet sich Verbindung **19**, die gegenüber **18** um -5 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist, was auf Entropieeffekte zurückzuführen ist, wie aus dem Vergleich der entsprechenden  $\Delta H$ -Werte von **18** und **19** hervorgeht: Ohne Berücksichtigung des Entropie Terms ist **18** um -10.2 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler als **19**. Zur Regeneration der aktiven Spezies **2** läuft die ganze Sequenz anschließend rückwärts ab, mit 2-Propanol als Substrat. Obwohl alle Strukturen dieser Sequenz berechnet wurden, sind in Schema 4.10 nur relevante Teile davon abgebildet. Der energetisch am höchsten liegende Übergangszustand ist dabei ebenfalls der Protontransferschritt **TS<sub>20-21</sub>** des *shuttle*-Mechanismus.

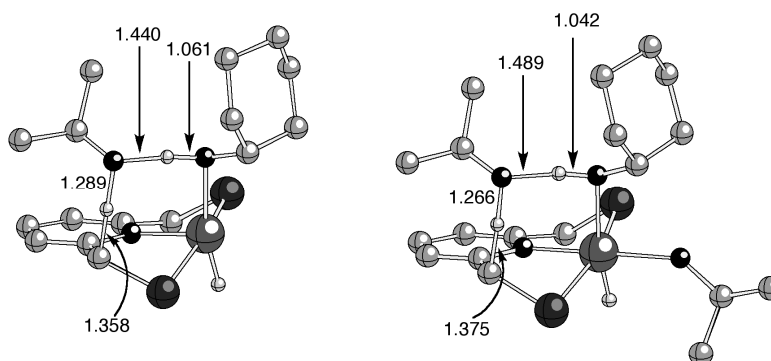
Unter Berücksichtigung eines *ring flips* des Cyclohexanolatliganden in die äquatoriale Anordnung, konnte noch eine energetisch etwas günstigere Reaktionssequenz für den Proton-*shuttle*-Prozess gefunden werden (Schema 4.11). Nach der Hydrometallierung in **TS<sub>5,6</sub>** wird der Cyclohexyloxyrest in axialer Position an das Metallfragment gebunden (vgl. Schema 4.4). Findet nach der lockeren Assoziation eines 2-

Propanolmoleküls am Komplex **17** nun ein Wechsel in die äquatoriale Bindungsposition statt, wird der isomere Komplex **17<sub>iso</sub>** erhalten, der gegenüber **17** energetisch leicht begünstigt ist. Ausgehend von **17<sub>iso</sub>** verläuft zudem der Proton-*shuttle*-Übergangszustand **TS<sub>17<sub>iso</sub>-18<sub>iso</sub></sub>** mit  $+16.3 \text{ kcal mol}^{-1}$  über eine etwas geringere Energiebarriere als ohne die vorherige Ringinversion (**TS<sub>17-18</sub>**  $+21.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).



**Schema 4.11.** Alternative Reaktionssequenz für den Proton-*shuttle*-Prozess unter vorherigem *ring flip* des Cyclohexanolatliganden. (B97-D/def2-TZVP,  $\Delta G$  in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

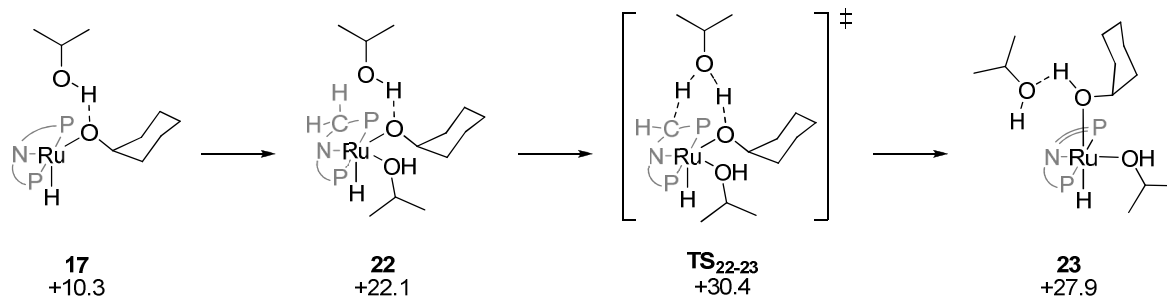
Bei genauer Betrachtung der Übergangszustandsgeometrie von **TS<sub>17-18</sub>** fällt auf, dass der Komplex über eine freie Koordinationsstelle in *trans*-Position zum *pincer*-Liganden verfügt (Abbildung 4.2 *links*). Da der Komplex in Lösung von einer Solvathülle umgeben ist, liegt es nahe, dass diese freie Koordinationsstelle durch ein 2-Propanolmolekül besetzt wird und in der Tat war es möglich eine Übergangszustandsstruktur **TS<sub>22-23</sub>** zu lokalisieren, in der ein weiteres 2-Propanolmolekül koordiniert ist (Abbildung 4.2 *rechts*).



**Abbildung 4.2.** Übergangszustände des *shuttle*-Prozesses ohne (**TS<sub>17-18</sub>** *links*) und mit (**TS<sub>22-23</sub>** *rechts*) expliziter Solvenskoordination. Wasserstoffatome und *tert*-Butyl-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt.

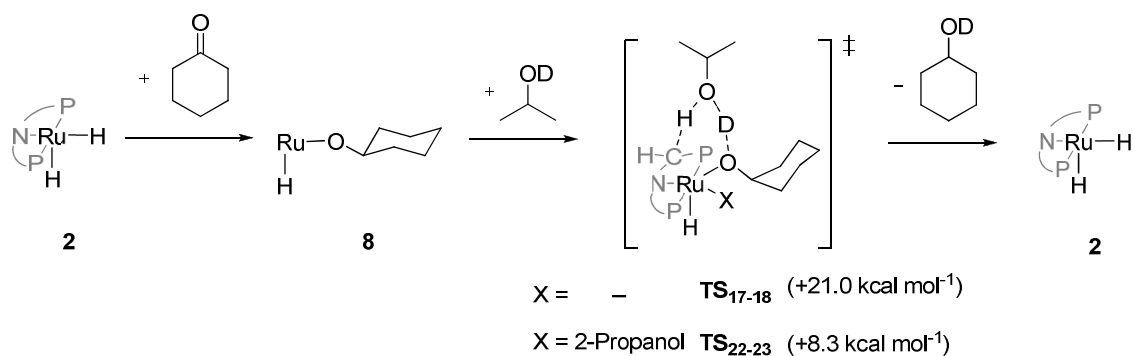
Die Existenz des Übergangszustandes **TS<sub>22-23</sub>** unter expliziter Solvensberücksichtigung eröffnet den Zugang zu einer weiteren Reaktionssequenz unter Metall-Ligand-Kooperation (Schema 4.12). Ausgehend von Verbindung **17** kommt es dabei zur Koordination eines 2-Propanolmoleküls an die freie Koordinationsstelle in *trans*-Position zum *pincer*-Liganden unter Bildung von **22**. Aufgrund von Entropieeffekten fällt dieser Assoziationsvorgang in der Gasphasenrechnung mit  $+11.8 \text{ kcal mol}^{-1}$  deutlich endergon aus. **22** kann auch über die direkte Metallkoordination von 2-Propanol an **6** gebildet werden, doch ist das dabei gebildete Intermediat deutlich instabiler als **17** (vgl. Abbildung 4.4). Von **22** aus verläuft die Proton-*shuttle*-Übertragung via **TS<sub>22-23</sub>** über eine Barriere von nur  $+8.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die

Aktivierungsenergie für den Elementarschritt selbst fällt somit deutlich geringer aus als im Fall, in dem keine Lösungsmittelkoordination berücksichtigt wurde ( $\text{TS}_{17-18} +21.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Auch für diese Variation des Mechanismus wurde der vollständige Reaktionszyklus berechnet, jedoch nur anteilig dargestellt. Alle Strukturen des Zyklus sind in Kapitel 4.7 wiedergegeben und werden dort auch detaillierter diskutiert.



**Schema 4.12.** Reaktionssequenz zum Proton-*shuttle*-Mechanismus mit expliziter Solvensbeteiligung. (B97D/def2-TZVP,  $\Delta G$  in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

Alle diskutierten Varianten des Mechanismus mit Metall-Ligand-Kooperation laufen unter Wahrung der Wasserstoffatomidentität ab und passen diesbezüglich zu den experimentellen Beobachtungen. Schema 4.13 verdeutlicht dies anhand einer verkürzten Darstellung des Mechanismus der Deuterierungsexperimente. Der wichtigste Unterschied zum Dihydridmechanismus besteht dabei darin, dass nach einem Katalysezyklus kein Deuteridligand in der aktiven Spezies auftritt (vgl. Schema 4.7). Das protische Deuteriumatom des Wasserstoffdonors wird unter Beihilfe des *pincer*-Liganden auf den Akzeptor übertragen und zusammen mit dem Produkt freigesetzt, so dass die protische Identität bestehen bleibt.



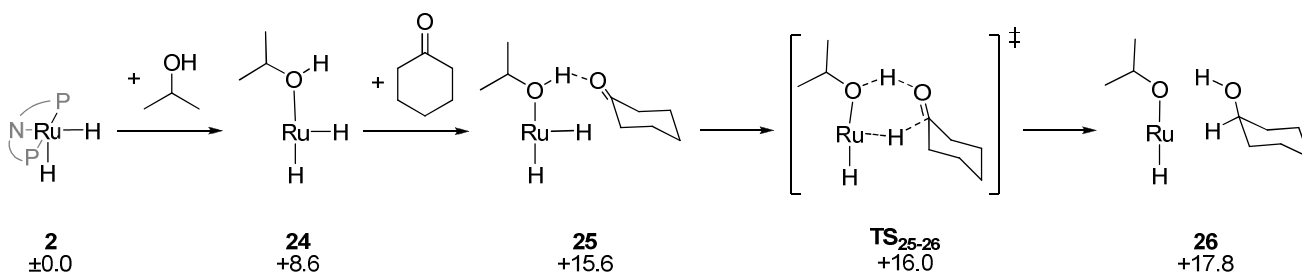
**Schema 4.13.** Vereinfachte Darstellung der Mechanismen mit Metall-Ligand-Kooperation zur Diskussion der Deuterierungsexperimente.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass die zuletzt vorgestellte Variation des Mechanismus mit Ligand- und Lösungsmittelbeteiligung bisher den Zyklus mit den niedrigsten Einzelbarrieren darstellt. Die höchste Barriere für einen Elementarschritt ist dabei nicht mehr wie zuvor die Protolyse des Produktes, sondern die Umlagerung von koordiniertem Cyclohexanon vor der Hydrometallierung ( $+9.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ , vgl. Schema 4.3). Außerdem erklärt der Mechanismus befriedigend die beobachteten Deuterierungsexperimente und stellt unter den bisher diskutierten Reaktionspfaden somit die favorisierte Alternative dar.

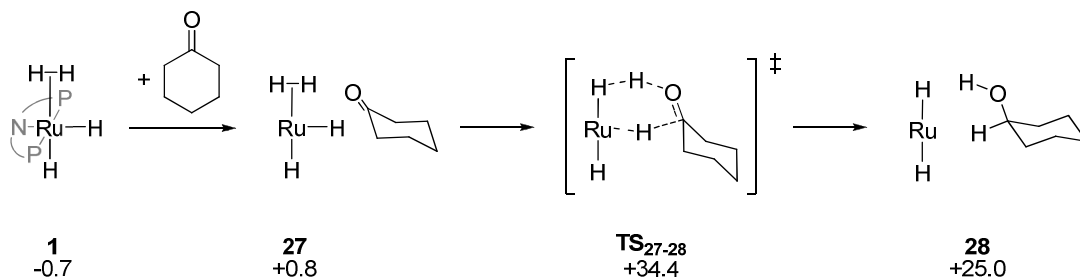
## 4.6 Outer-sphere-Mechanismen

In allen zuvor diskutierten Fällen liegt eine direkte Koordination des Substrates an den Katalysatorkomplex vor. Gemäß der Klassifizierung von MORRIS *et al.* handelt es sich daher um *inner-sphere*-Mechanismen, die entweder ohne direkte Ligandbeteiligung **TI** oder mit Ligandbeteiligung verlaufen **TIL** (vgl. Kap. 2.1).<sup>[291]</sup> In Anlehnung an Arbeiten von CRABTREE und EISENSTEIN sollen zuletzt nun noch einige Varianten eines *outer-sphere*-Mechanismus diskutiert werden **TO(L)**.<sup>[327]</sup>

Es wurden drei Mechanismusvariationen berechnet, in denen Cyclohexanon nicht direkt an Ruthenium koordiniert vorliegt. Für den ersten wurde angenommen, dass es zu einer Anlagerung von 2-Propanol an die freie Koordinationsstelle von Spezies **2** kommt, die durch H<sub>2</sub>-Dissoziation aus dem Präkatalysatorkomplex **1** entsteht, so dass Intermediat **24** gebildet wird (Schema 4.14). **24** kann als aktive Spezies eines *outer-sphere*-Mechanismus dienen. Über eine Wasserstoffbrückenbindung zum 2-Propanol-liganden ( $d(\text{H}\cdots\text{O}) = 1.366 \text{ \AA}$ ) assoziiert Cyclohexanon an die zweite Koordinationssphäre des Komplexes. Aus dieser Präorganisation heraus ist es möglich konzertiert Hydrid und Proton vom Katalysator auf das Substrat zu übertragen. Der dazugehörige Übergangszustand **TS<sub>25-26</sub>** besteht aus einer sechsgliedrigen, zyklischen Anordnung und weist eine vernachlässigbar geringe Energiebarriere von nur +0.4 kcal mol<sup>-1</sup> auf.



**Schema 4.14.** Ausschnitt aus einem *outer-sphere*-Mechanismus zur Transferhydrierung von Cyclohexanon mit **24** als aktiver Katalysatorspezies. (B97-D/def2-TZVP,  $\Delta G$  in kcal mol<sup>-1</sup>).

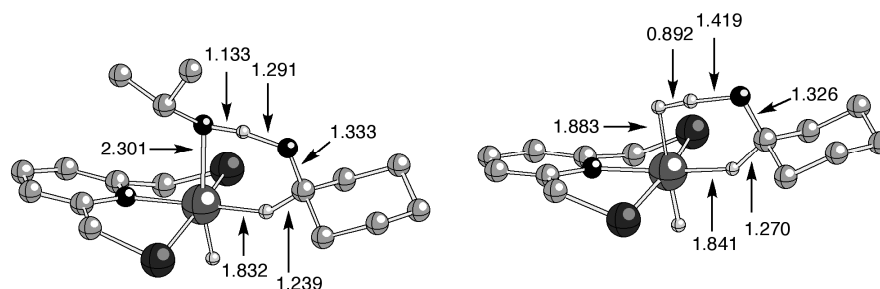


**Schema 4.15.** Ausschnitt aus einem *outer-sphere*-Mechanismus zur Transferhydrierung von Cyclohexanon mit **1** als aktiver Katalysatorspezies. (B97-D/def2-TZVP,  $\Delta G$  in kcal mol<sup>-1</sup>).

In einer zweiten Variation des *outer-sphere*-Mechanismus wurde untersucht, ob der Präkatalysator **1** selbst als aktive Spezies im Katalysezyklus dienen kann. Und in der Tat konnte auch ein *outer-sphere*-Übergangszustand **TS<sub>27-28</sub>** gefunden werden, in dem simultan der nichtklassische Hydridligand deprotoniert und ein klassischer Hydridligand auf das Substrat Cyclohexanon übertragen wird (Schema

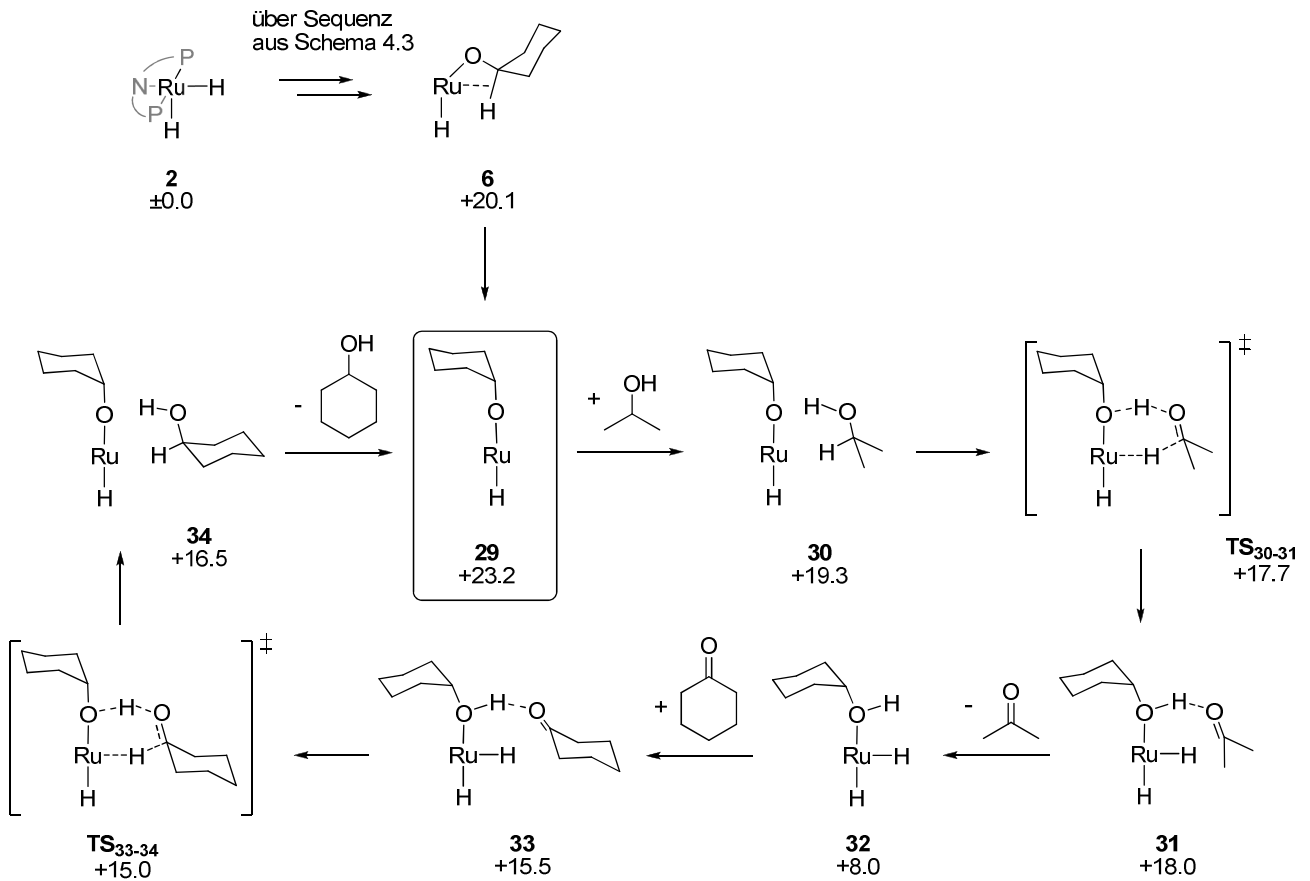
4.15). In einem entsprechenden Mechanismus kommt es erst zur Substratassoziation an den Katalysatorkomplex unter Bildung von **27**. Der darauf folgende Übergangszustand  $\text{TS}_{27-28}$  ist strukturell sehr ähnlich zu  $\text{TS}_{25-26}$  (Abbildung 4.3). Auch hier liegt eine sechsgliedrige zyklische Anordnung vor, in der konzertiert Proton und Hydrid übertragen werden. Jedoch unterscheiden sich  $\text{TS}_{25-26}$  und  $\text{TS}_{27-28}$  deutlich in der jeweiligen Aktivierungsenergie. Während für  $\text{TS}_{25-26}$  eine Barriere von nur  $+0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt wurde, beträgt der entsprechende Wert von  $\text{TS}_{27-28}$   $+33.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Dieser beachtliche Unterschied kann auf drei Ursachen zurückgeführt werden:

- 1) Das Intermediat **27** weist keine Wasserstoffbrücke zum Substrat auf, welches somit nicht für den anschließenden Wasserstofftransfer aktiviert wird.
- 2) Die H-H-Bindung des  $\text{H}_2$ -Liganden in **1** ist unpolar, wohingegen die O-H-Bindung in **24** stark polarisiert ist, was einen Bindungsbruch begünstigt.
- 3) Eine Ru-O-Bindung ist stärker als eine Ru-H-Bindung, wodurch Produkt **26** gegenüber **28** besser stabilisiert wird.<sup>[335]</sup>



**Abbildung 4.3.** Übergangszustände der *outer-sphere*-Mechanismen ausgehend von **24** ( $\text{TS}_{25-26}$  links) oder **1** ( $\text{TS}_{27-28}$  rechts) als aktive Katalysatorspezies. Wasserstoffatome und *tert*-Butyl-Gruppen sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Bindungsabstände sind stets in Ångström angegeben.

Eine dritte Variante des *outer-sphere*-Mechanismus geht von der in Kapitel 4.2 diskutierten Initiationssequenz aus. Isomerisiert der über die Hydrometallierung von Cyclohexanon gebildete Komplex **6** zur Verbindung **29**, so entsteht damit eine Spezies deren *trans*-Position zum *pincer*-Liganden unbesetzt ist (Schema 4.16). Von **29** aus kann eine Reduktion des Komplexes durch den Wasserstoffdonor 2-Propanol stattfinden, über die barrierefreie Sequenz  $\mathbf{30} \rightarrow \text{TS}_{30-31} \rightarrow \mathbf{31}$ , so dass **32** gebildet wird, die anschließend das Substrat reduzieren kann. **32** ist dabei strukturell wie auch energetisch ein Pendant zu Verbindung **24**, mit dem einzigen Unterschied dass in **32** Cyclohexanol als Ligand fungiert und in **24** 2-Propanol. Auch **32** zeigt eine Präorganisation des Substrates vor dem Übergangszustand durch eine Wasserstoffbrückenbindung ( $d(\text{H} \cdots \text{O}) = 1.398 \text{ \AA}$ ). Die weiteren Schritte des Zyklus entsprechen der Sequenz aus Schema 4.14. Dabei verläuft auch die Reduktion von Cyclohexanon barrierefrei. Die höchste Energiebarriere im gesamten Zyklus muss somit nicht für den Übergangszustand  $\text{TS}_{33-34}$  aufgewandt werden, sondern für die Anlagerung des Substrates an den Komplex **32**. Diese benötigt  $+7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  und entspricht auch damit dem 2-Propanol-Fall **24** ( $+7.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Die Barriere für die Dissoziation des Produktmoleküls Cyclohexanol  $\mathbf{34} \rightarrow \mathbf{29}$  fällt vergleichbar hoch aus ( $+6.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), was auf die Instabilität von **29** zurückgeführt werden kann.



**Schema 4.16.** Vollständiger Katalysezyklus des *outer-sphere*-Mechanismus zur Transferhydrierung von Cyclohexanon mit **29** als aktiver Katalysatorspezies. (B97-D/def2-TZVP,  $\Delta G$  in kcal mol<sup>-1</sup>).

Während des simultanen Wasserstofftransfers von Hydrid und Proton auf das Substrat über die *outer-sphere*-Übergangszustände (TS<sub>25-26</sub>, TS<sub>30-31</sub>, TS<sub>33-34</sub>) wird stets die Identität der übertragenen Wasserstoffatome beibehalten. Das protische Wasserstoffatom, das zuvor am Alkoholliganden gebunden ist, wird auf das Sauerstoffatom des Substrates übertragen, wohingegen sich der Hydridligand am Kohlenstoffatom vom Substrat anlagert. Aufgrund der eindeutigen Identitätswahrung stehen auch diese drei TOL-Mechanismen im Einklang mit den experimentellen Befunden der Deuterierungsexperimente.

Weiterhin sticht umgehend die Ähnlichkeit dieser *outer-sphere*-Mechanismen mit den bifunktionellen Mechanismen des NOYORI- oder des SHVO-Katalysators ins Auge (vgl. Kap. 2.2); eine Reaktivität wie sie auch für die bifunktionellen Alkoholaddukte aus Kapitel III dieser Arbeit erwartet wurde (vgl. S. 129). Im vorliegenden Fall wird durch die Koordination eines Lösungsmittelmoleküls an das Metall ein bifunktioneller Katalysator generiert, der über einen Reaktionsmechanismus von sechs Intermediaten und zwei Übergangszuständen, die Transferhydrierung von Cyclohexanon bewerkstelligt und zudem noch ein sehr flaches Energieprofil aufweist (vgl. Abbildung 4.5).

#### 4.7 Berechnung unter Lösungsmittelberücksichtigung

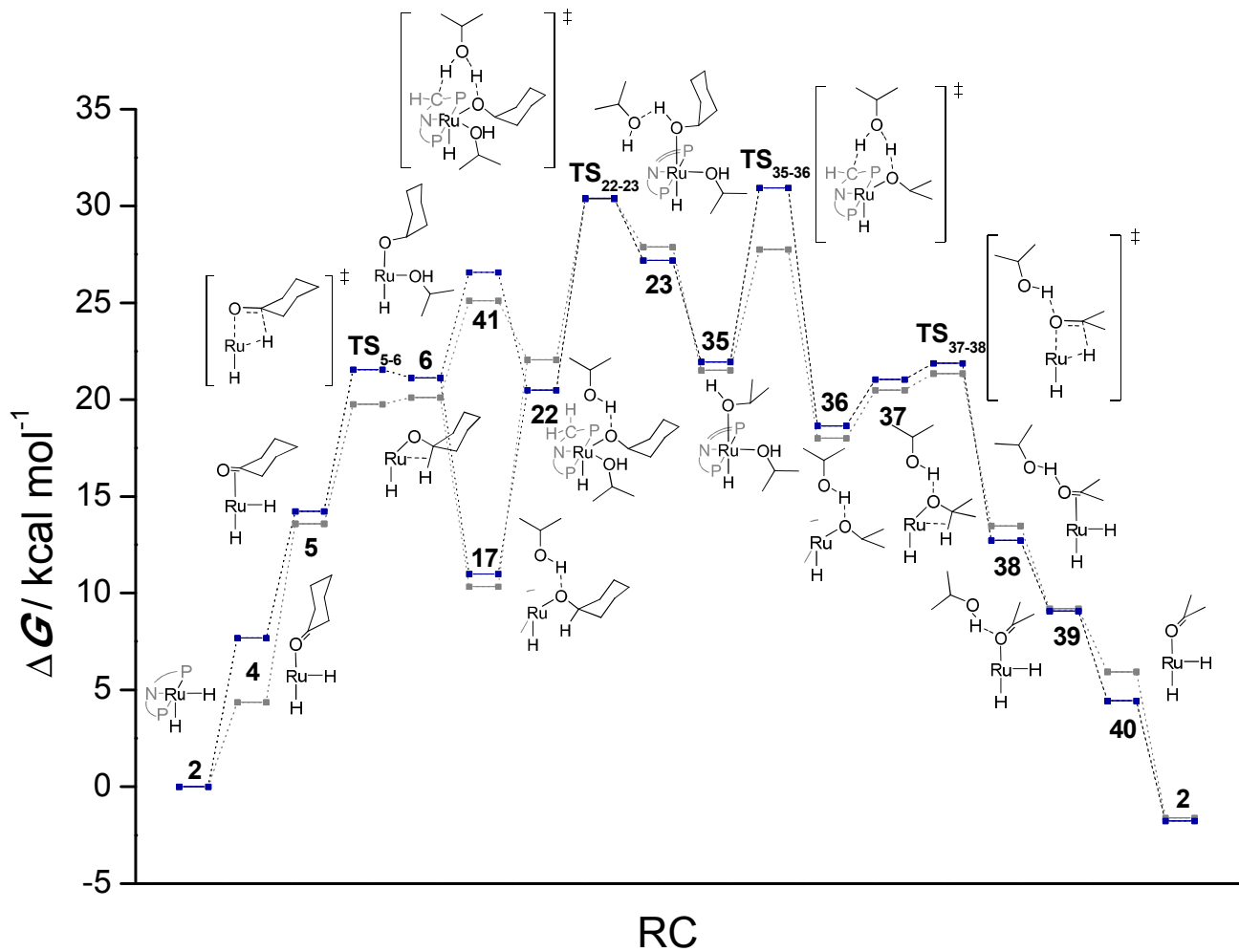
In den bisher vorgestellten Ergebnissen wurde der Einfluss des Lösungsmittels nur in Form expliziter Koordination des 2-Propanols an freie Koordinationsstellen des Metallkomplexes berücksichtigt. Die Strukturen und Energien wurden unter Gasphasenbedingungen für isolierte Moleküle berechnet. Um die realen Bedingungen in Lösungen besser anzunähern können zwei Korrekturterme bei den Rechnungen ergänzt werden:

- 1) Druck in kondensierter Materie
- 2) Dielektrizität eines polaren Reaktionsmediums

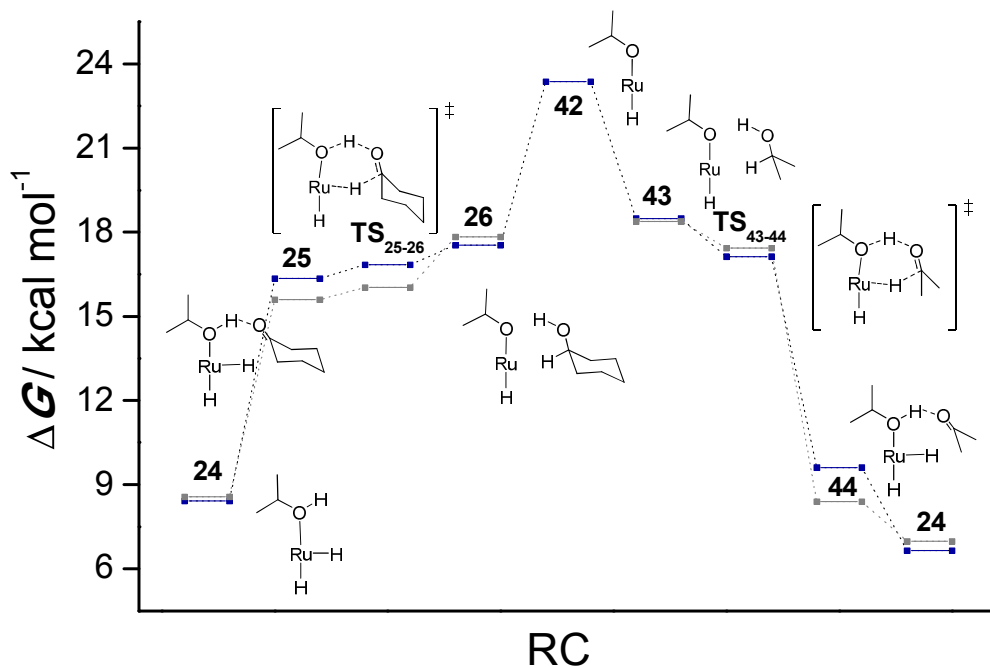
Dabei wird über den Druck-Term die räumliche Nähe sowie der geringere Entropieeinfluss der Moleküle in Lösung berücksichtigt<sup>[336]</sup> und die polare Umgebung in realen Lösungsmitteln wird über das PCM-Model simuliert. Da derartige Lösungsmittelkorrekturen sehr viel rechenintensiver als Gasphasenrechnungen sind, wurden sie nur für den **TIL** und den **TOL** Mechanismus aus Schema 4.12 und Schema 4.14, weil diese beiden unter den in dieser Studie analysierten Reaktionspfaden die niedrigsten Energiebarrieren aufweisen. Die so erhaltenen Energiediagramme sind in Abbildung 4.4 und Abbildung 4.5 dargestellt.

Der vollständige Katalysezyklus des Proton-*shuttle*-Mechanismus, bei dem ein Lösungsmittelmolekül die freie Koordinationsstelle am Katalysator besetzt, enthält insgesamt 18 Strukturen (Abbildung 4.4, vgl. Schema 4.12). Dabei liegen die Energiewerte von Gasphasen- und Lösungsmittelrechnung stets sehr nah beieinander, ein eindeutiger Trend ist aber nicht zu erkennen. Abbildung 4.4 ist weiterhin zu entnehmen, dass die Regeneration der aktiven Katalysatorspezies ausgehend von **23** auf einem der vorherigen Reduktionssequenz komplementären Weg erfolgt. Allerdings wurde für die Regenerationssequenz ein energetisch etwas tiefer liegender Reaktionspfad gefunden, bei dem es nach dem Proton-*shuttle*-Übergangszustand **TS<sub>35-36</sub>** nicht direkt zur Dissoziation des locker assoziierten 2-Propanolmoleküls kommt. Vielmehr stabilisiert das über eine Wasserstoffbrücke gebundene 2-Propanol die Strukturen der ganzen Regenerationssequenz. Eine Dissoziation findet erst nach der  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung im Schritt **39**  $\rightarrow$  **40** statt. Dieses Ergebnis verdeutlicht erneut wie wichtig die explizite Betrachtung von Lösungsmittelmolekülen in den Strukturen bei computerchemischen Rechnungen sein kann. Durch Bindung an freie Koordinationsstellen des Katalysators oder Wasserstoffbrücken, die aufgrund der Solvathülle in jedem Fall auftreten, kann es zu stabilisierenden Effekten kommen, die ohne die Betrachtung solcher Strukturen übersehen werden.

Wie in Kapitel 4.6 beschrieben, unterscheiden sich die *outer-sphere*-Mechanismen mit **24** und **29** als aktive Spezies weder energetisch noch strukturell signifikant voneinander. Beide Zyklen enthalten nur acht Strukturen und fallen somit wesentlich kürzer aus als der zuvor beschriebene Proton-*shuttle*-Mechanismus. Die Lösungsmittelkorrektur wurde daher exemplarisch nur für den Zyklus von Verbindung **24** durchgeführt (Abbildung 4.5).



**Abbildung 4.4.** Energiediagramm des Proton-*shuttle*-Mechanismus aus Schema 4.12 mit Ligand- und Lösungsmittelbeteiligung in der Gasphase (■) und im Lösungsmittel 2-Propanol (■). (B97-D/def2-TZVP)



**Abbildung 4.5.** Energiediagramm des *outer-sphere*-Mechanismus aus Schema 4.14 mit Verbindung **24** als aktive Katalysatorspezies in der Gasphase (■) und im Lösungsmittel 2-Propanol (■). (B97-D/def2-TZVP).

Auch für den *outer-sphere*-Mechanismus fällt auf, dass sich die berechneten Energiewerte in der Gasphase und im Lösungsmittel nicht sehr stark voneinander unterscheiden. Wie im zuvor beschriebenen Fall ist dabei auch kein eindeutiger Trend zu erkennen. Für die Strukturen **25**, **TS<sub>25-26</sub>** und **44** liegen die Werte der Lösungsmittelrechnungen etwa 1 bis 2 kcal mol<sup>-1</sup> über dem Wert der Gasphasenrechnungen und für **26**, **TS<sub>43-44</sub>** und **24** ist es genau umgekehrt. Ein sehr interessanter Aspekt ist allerdings, dass die Struktur des energetisch sehr hochliegenden Intermediats **42** ausschließlich in den Lösungsmittelrechnungen erhalten werden konnte. Wurde dieselbe Struktur unter Gasphasenbedingungen erneut optimiert, resultierte stets die isomere Verbindung mit dem Alkoxyrest in *trans*-Position zum *pincer*-Liganden. Dieses Ergebnis ist insofern unerwartet, als dass die entsprechende Verbindung mit dem Cyclohexanolatliganden **29** ohne weiteres auch in den Gasphasenrechnungen erhalten werden konnte.

#### 4.8 Auswertung der Ergebnisse mit Hilfe des Energetic Span Models

Aus den Energieprofilen der Lösungsmittelrechnungen für den *inner-sphere*-Mechanismus mit Ligand- und Lösungsmittelbeteiligung **TIL** und den *outer-sphere*-Mechanismus mit 2-Propanol als Ligand **TOL** können die entsprechenden *Energetic Span* Werte (*ES*) ausgelesen werden. Für den erstgenannten Fall stellt die Dihydridspezies **2** ( $\pm 0.0$  kcal mol<sup>-1</sup>) das *TOF determining intermediate* (*TDI*) dar und für den *outer-sphere*-Mechanismus das entsprechende 2-Propanoladdukt **24** (+8.4 kcal mol<sup>-1</sup>). Der höchstliegende Übergangszustand im gesamten Reaktionsprofil, also der *TOF determining transition state* (*TDTS*) ist im **TIL**-Mechanismus der Proton-*shuttle*-Prozess zur Regeneration der aktiven Spezies **TS<sub>35-36</sub>** (+30.9 kcal mol<sup>-1</sup>) und im **TOL**-Mechanismus stellt das Intermediat **42** (+23.3 kcal mol<sup>-1</sup>) die energetisch am höchstliegende Spezies dar. Da die Übergangszustände zur Dissoziation oder Assoziation **TS<sub>26-42</sub>** bzw. **TS<sub>42-43</sub>** nicht bestimmt werden konnten, wird der *TDTS* in diesem Fall mit der Energie von **42** angenähert. Per Definition müssten **TS<sub>26-42</sub>** und **TS<sub>42-43</sub>** jedoch über dem Intermediat selbst liegen, so dass der auf diese Weise ermittelte *TDTS*-Wert nur eine Untergrenze für den wirklichen Wert repräsentiert. Aus der Differenz von *TDI*- und *TDTS*-Werten berechnen sich die *ES* der beiden Mechanismen zu +30.9 bzw. +14.9 kcal mol<sup>-1</sup>. Der *ES* des *outer-sphere*-Mechanismus fällt somit weniger als halb so groß aus wie der entsprechende Wert des Mechanismus mit Metall-Ligand-Kooperation.

Die Aktivierungsenergie für die Transferhydrierung von Cyclohexanon katalysiert durch **1** konnte experimentell zu +18.4 $\pm$ 2 kcal mol<sup>-1</sup> bestimmt werden.<sup>[328]</sup> Dieser Wert liegt -12.5 kcal mol<sup>-1</sup> unter dem *ES* des betrachteten **TIL**-Mechanismus mit expliziter Lösungsmittelbeteiligung, jedoch nur +3.5 kcal mol<sup>-1</sup> über dem *ES*-Wert des *outer-sphere*-Mechanismus. Bedenkt man weiterhin, dass der Wert für den *outer-sphere*-Mechanismus nur eine mögliche Untergrenze des *ES* darstellt und über DFT-Methoden erhaltene Energiewerte einen intrinsischen Fehler von mindestens  $\pm 2$  kcal mol<sup>-1</sup> aufweisen<sup>[337]</sup>, stimmt der computerchemisch bestimmte Wert recht gut mit dem experimentell ermittelten Wert überein.

**Tabelle 4.1.** Vergleich experimentell erhaltener Werte mit berechneten Werten für den *Energetic Span* (*ES*) und die *turnover frequency*  $TOF_{calc}$ .

	<i>ES</i> / kcal mol <sup>-1</sup>	$TOF_{calc}^{[a]}$ / h <sup>-1</sup>	<i>TDI</i> ( $\Delta G$ )	<i>TDS</i> ( $\Delta G$ )
<b>Experiment</b>	18.4±2 <sup>[b]</sup>	3430±110 <sup>[c]</sup>	--	--
<b>TIL-Mechn.</b>	30.9	2.0 × 10 <sup>-3</sup>	<b>2</b> (±0.0)	<b>TS<sub>35-36</sub></b> (+30.9)
<b>TOL-Mechn.</b>	14.9	1.3 × 10 <sup>7</sup>	<b>24</b> (+8.4)	<b>42</b> (+23.3)

[a] Berechnet mit dem AUTOF-Programm für 80°C; [b] experimentell bestimmte Aktivierungsenergie; [c] experimenteller  $TOF_{50}$ -Wert.

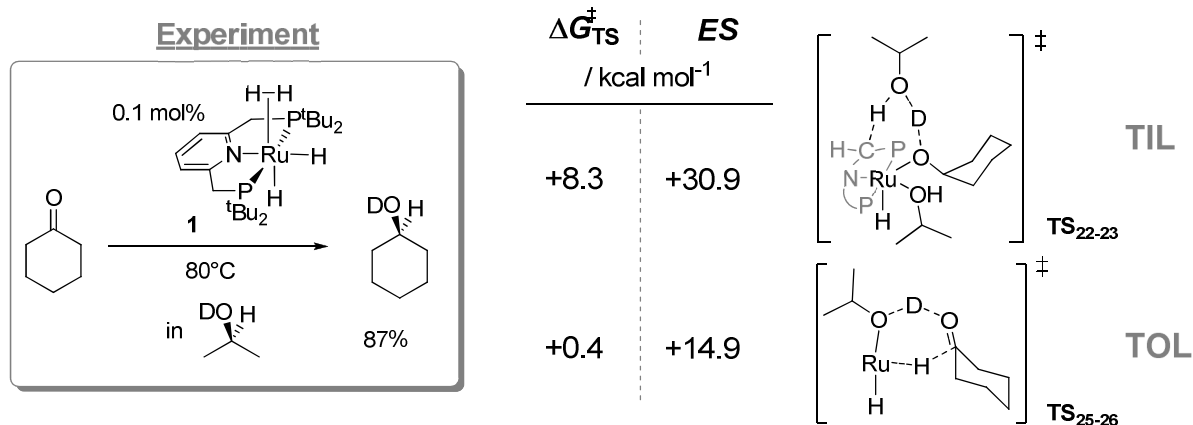
Mit Hilfe des von SHAIK und KOZUCH eingeführten *Energetic Span Models*<sup>[109]</sup> ist es möglich anhand der zuvor berechneten *ES*-Werte  $TOF_{calc}$ -Werte der jeweiligen Katalysezyklen abzuschätzen. Für den **TIL**-Mechanismus mit 2-Propanolkoordination aus Schema 4.12 ergibt sich dabei basierend auf den Lösungsmittelrechnungen eine  $TOF_{calc}$  von  $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$  (Tabelle 4.1). Im Fall des *outer-sphere*-Mechanismus erhält man hingegen einen  $TOF_{calc}$ -Wert von  $1.3 \cdot 10^7 \text{ h}^{-1}$ . Beide Werte weichen damit deutlich von der experimentell bestimmten  $TOF_{50} = 3430 \pm 110 \text{ h}^{-1}$  ab. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass die *ES*-Werte über die *ARRHENIUS*-Gleichung exponentiell in die Berechnung der  $TOF_{calc}$  eingehen und ein geringer Fehler in *ES* demnach eine deutliche Abweichung im  $TOF_{calc}$ -Wert bedingt. Wie anfangs erwähnt, wurde die Aktivierungsenergie experimentell über temperaturabhängige Messungen und eine *ARRHENIUS*-Auftragung der Messwerte zu  $+18.4 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  bestimmt, wohingegen die experimentell ermittelte  $TOF_{50}$  für Standardkatalysebedingungen nach 50 % Umsatz berechnet wurde. Nutzt man nun diesen experimentell bestimmten  $TOF_{50}$ -Wert, um mit Hilfe des *Energetic Span Models* einen dazugehörigen *Energetic Span* zu berechnen erhält man einen Wert von  $+20.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Selbst zwischen den beiden auf Experimenten beruhenden Werten von Aktivierungsenergie und *Energetic Span* liegen somit ca.  $2.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Nutzt man hingegen die experimentell bestimmte Aktivierungsenergie von  $+18.4 \pm 2 \text{ kcal mol}^{-1}$  um mit Hilfe des *Energetic Span Models* einen  $TOF_{calc}$ -Wert abzuschätzen, erhält man Werte von  $1.4 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$  bis  $8.2 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$  je nach eingesetzter Nachkommastelle. Diese drastischen Unterschiede verdeutlichen nochmals wie sensibel die Berechnung des *TOF*-Wertes auf leichte Abweichungen in Werten der Aktivierungsenergie bzw. des *Energetic Spans* reagiert. Mit den computerchemisch erhaltenen Werten des **TOL**-Mechanismus und den experimentell ermittelten Werten wurde im Rahmen der Mess- und Rechengenauigkeit somit eine sehr gute Übereinstimmung erzielt. Auf Basis aller zuvor dargelegten Ergebnisse kann daher davon ausgegangen werden, dass der *outer-sphere*-Mechanismus wie in Abbildung 4.5 dargestellt, den vorherrschenden Reaktionspfad der Transferhydrierung mit Komplex **1** als Katalysator repräsentiert.

## 5 Zusammenfassung

Die Übertragungen von Wasserstoffatomen in Form von Protonen und Hydriden stellen entscheidende Elementarschritte in diversen Übergangsmetallkatalysierten Transformationen dar. Insbesondere homogenkatalysierte Transferhydrierungen und verwandte Reaktionen verfügen dabei über eine reichhaltige Fülle mechanistischer Varianten, wie dieser Wasserstofftransfer vonstattengeht (Kap. 2.2). Kürzlich wurde in der eigenen Arbeitsgruppe ein Rutheniumkomplex mit nichtklassischen Hydridliganden als aktiver Katalysator für die Transferhydrierung von Ketonen identifiziert (Kap. 4.1). Kinetische Studien und Deuterierungsexperimente lieferten dabei erste Hinweise auf den Mechanismus; ein vollständiges Bild konnte aufgrund der experimentellen Grenzen beim Umgang mit hochsensiblen und kurzlebigen Katalysatorspezies jedoch nicht erhalten werden. Ziel dieser Arbeit war daher auf Basis computerchemischer Rechnungen den zugrunde liegenden Mechanismus aufzuklären und diesen mit Hilfe des *Energetic Span Models* und den bereits bestehenden experimentellen Daten zu verifizieren.

Eine Besonderheit des untersuchten Rutheniumkatalysators besteht darin, dass er nicht - wie viele vergleichbare Komplexe - erst durch den Zusatz von starken Basen für die Transferhydrierung aktiviert werden muss, sondern eine intrinsische Aktivität aufweist. Über die Berechnung der Initiationssequenz konnte gezeigt werden, dass dieses Verhalten auf die thermische Dissoziation des H<sub>2</sub>-Liganden zurückzuführen ist, bei der direkt eine katalytisch aktive Dihydridspezies **2** entsteht (Kap. 4.2). Diese weist eine freie Koordinationsstelle auf, an der die Substrate katalytisch umgesetzt werden können.

Ausgehend von der aktivierten Dihydridspezies **2** können verschiedene Reaktionspfade eingeschlagen werden. Insgesamt wurden neun unterschiedliche Wasserstofftransfersequenzen für das vorliegende System berechnet. Als Modellsubstrat diente dabei stets Cyclohexanon, das durch 2-Propanol als Wasserstoffdonor zu Cyclohexanol reduziert wird (Abbildung 5.1). Ein Korrelationskriterium zwischen computerchemischen und experimentellen Arbeiten bestand in der Identitätswahrung der übertragenen Wasserstoffatome, die gemäß der Deuterierungsexperimente beobachtet wird. Zwei der neun untersuchten Mechanismen verlaufen über Dihydridrouten, die dieses Kriterium nicht erfüllen, da sie zum Identitätsverlust der Wasserstoffatome führen (Kap. 4.3). Diese beiden Reaktionspfade konnten somit als operative Mechanismen dieses Systems ausgeschlossen werden. Die verbleibenden sieben mechanistischen Alternativen unterscheiden sich hauptsächlich im Protonentransferschritt, während der Hydridtransfer weitestgehend über dieselben Intermediate abläuft. Eine Einteilung der sieben Varianten kann über die MORRIS-Klassifikation von Wasserstofftransferreaktionen getroffen werden (Kap. 2.1): In einem Fall kommt es zur Wasserstoffübertragung in der inneren Koordinationsphäre ohne direkte Ligandbeteiligung (**TI**), in drei Fällen greift der Ligand ins Reaktionsgeschehen direkt ein (**TIL**) und in weiteren drei Fällen verläuft der Wasserstofftransfer in der äußeren Koordinationsphäre unter Ligandbeteiligung (**TOL**). Dabei wiesen jeweils ein **TIL**- und ein **TOL**-Mechanismus niedrigere Aktivierungsbarrieren im Wasserstofftransfer-Übergangszustand auf als die anderen dieses Typs.



**Abbildung 5.1.** Übersichtsschema zu den zwei favorisierten mechanistische Varianten der Transferhydrierung von Cyclohexanon mit dem Katalysatorkomplex **1**.

Der favorisierte **TIL**-Mechanismus enthält eine für *pincer*-Liganden typische Sequenz einer Metall-Ligand-Kooperation. Über ein verbrückendes Lösungsmittelmolekül wird das Ligandenrückgrat des *pincer*-Komplexes deprotoniert, während konzertiert das Proton über einen *shuttle*-Mechanismus auf das Substrat übertragen wird (Abbildung 5.1). Die Aktivierungsenergie  $\Delta G_{TS}^\ddagger$  für den Wasserstofftransfer-Übergangszustand **TS<sub>22-23</sub>** des favorisierten **TIL**-Mechanismus beträgt +8.3 kcal mol<sup>-1</sup> (Kap. 4.5).

Beim favorisierten **TOL**-Mechanismus assistiert ebenfalls ein an den Katalysatorkomplex koordiniertes Lösungsmittelmolekül 2-Propanol dem Wasserstofftransfer. Über die Assoziation des Substrates an die zweite Koordinationssphäre des Katalysators kommt es in einem sechsgliedrigen Übergangszustand **TS<sub>25-26</sub>** zur konzertierten Übertragung von protischen und hydridischen Wasserstoffatom (Abbildung 5.1). Die Aktivierungsbarriere  $\Delta G_{TS}^\ddagger$  für diesen Schritt beträgt dabei nur +0.4 kcal mol<sup>-1</sup> (Kap. 4.6).

Für diese beiden energetisch favorisierten Reaktionspfade wurde geprüft, welcher am besten mit den experimentell erhaltenen Daten übereinstimmt. Dazu wurden beide Reaktionsmechanismen in einem ersten Schritt unter Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten - wie dem Einfluss einer dielektrischen Reaktionsumgebung und geringeren Entropiebeiträgen von Mehrkomponentenreaktionen - korrigiert, damit die berechneten Energiewerte realere Bedingungen widerspiegeln (Kap. 4.7). Mit den korrigierten Energiewerten wurden dann im zweiten Schritt die *Energetic Spans (ES)* für beide Mechanismusvarianten bestimmt (Kap. 4.8). Dabei zeigte sich, dass der **TOL**-Mechanismus gegenüber dem **TIL**-Mechanismus deutlich begünstigt ist. Der *outer-sphere*-Mechanismus weist nur einen *ES*-Wert von +14.9 kcal mol<sup>-1</sup> auf, wohingegen die *inner-sphere*-Variante des **TIL**-Mechanismus einen *ES* von +30.9 kcal mol<sup>-1</sup> zeigt.

Im Rahmen der Mess- und Rechengenauigkeit stimmt der für den **TOL**-Mechanismus ermittelte *ES*-Wert von ca. +15 kcal mol<sup>-1</sup> zudem sehr gut mit der experimentell bestimmten Aktivierungsenergie von +18 kcal mol<sup>-1</sup> überein. Über diesen Mechanismus kann auch das experimentell beobachtete Deuterierungsverhalten vollständig erklärt werden. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen somit, dass die Reaktion über den *outer-sphere*-Mechanismus abläuft, bei dem ein Lösungsmitteladdukt die aktive Spezies bildet, von der aus ein konzertierter Wasserstofftransfer von Proton und Hydrid auf das Substrat stattfindet.

## 6 Computerchemische Methoden

Alle DFT Rechnungen dieser Arbeit wurden mit dem Programmpaket *Gaussian 09* durchgeführt.<sup>[152]</sup> Alle Energiewerte und Geometrien wurden dabei mit dem dispersionskorrigierten Funktional B97-D<sup>[111]</sup> und dem *triple- $\zeta$* -Basissatz def2-TZVP<sup>[112]</sup> mit entsprechendem effektiven Kernpotenzial (ECP) für Ruthenium berechnet, wobei die *automatic density-fitting approximation* (auto-Einstellung) des *Gaussian* Programms verwendet wurde. Frequenzrechnungen auf demselben Level wurden durchgeführt, um die stationären Punkte zu lokalisieren und Nullpunktsenergien zu berechnen. Die Verbindung zwischen den Übergangszuständen und den entsprechenden Minima erfolgte durch Geometrieoptimierung von minimal veränderten Übergangszustandsstrukturen unter Verwendung der *manual displacement* Funktion des *Gaussview* Programms. Alle Werte der freien Enthalpie  $\Delta G$  (korrigiert über Nullpunktsenergien, berechnet für  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 1 \text{ atm}$ ) sind in  $\text{kcal mol}^{-1}$  angegeben und auf die Dihydridspezies **2** normiert. Die TOF-Werte wurden mit Hilfe einer vereinfachten Version des AUTOF-Programms<sup>[151]</sup> berechnet, die freundlicherweise von A. Uhe zur freien Verfügung bereitgestellt wurde. Einige Strukturen dieser Arbeit wurden erneut optimiert unter Einbezug des IEF-PCM-Modells für 2-Propanol als Lösungsmittel und einer Methode zur Korrektur der Entropieterme in kondensierter Materie nach MARTIN *et al.*<sup>[336, 338]</sup> Die absoluten Energiewerte sowie die kartesischen Koordinaten für alle im vorliegenden Abschnitt berechneten Verbindungen sind in elektronischer Form auf einer CD dieser Arbeit beigelegt.

Bei einigen Sequenzen, die in dieser Studie beschrieben sind, kommt es vor, dass die Minima vor oder nach einem Übergangszustand einen etwas höheren  $\Delta G$ -Wert aufweisen, als der Übergangszustand selbst, was auf den ersten Blick falsch erscheint. Dieses computerchemische Artefakt ist jedoch auf die Methode zurückzuführen, mit der das *Gaussian*-Programm  $\Delta G$ -Werte berechnet. Eine Erklärung dazu wird auf der *Gaussian*-homepage gegeben ([http://www.gaussian.com/g\\_tech/g\\_ur/k\\_freq.htm](http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_freq.htm) Stand Nov. 2012). Dort heisst es: „...*The analysis uses the standard expressions for an ideal gas in the canonical ensemble. Details can be found in 'D. A. McQuarrie, Statistical Thermodynamics, Harper and Row, New York, 1973' and other standard statistical mechanics texts. The thermochemistry analysis treats all modes other than the free rotations and translations as harmonic vibrations. For molecules having hindered internal rotations, this can produce slight errors in the energy and heat capacity at room temperatures and can have a significant effect on the entropy. ...*”. Allerdings sind die aufgetretenen Artefakte in keinem Fall ausschlaggebend für Schlüsse, die aus den vorliegenden Rechnungen gezogen wurden, so dass auf eine genauere Berechnung der Energie verzichtet wurde.



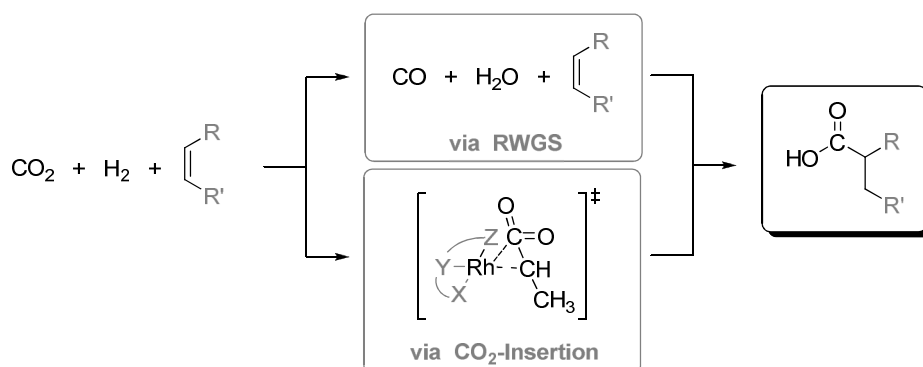
Zusammenfassung  
und  
Literaturverzeichnis  
der Dissertation



## Zusammenfassung der Dissertation

Die Aktivierung kleiner Moleküle stellt ein zentrales Forschungsfeld der aktuellen Homogenkatalyse dar. Eine große Herausforderung für die Katalysatorentwicklung besteht dabei darin, diese Moleküle für atomökonomische Umsetzungen zu nutzen, so dass Nebenprodukte vermieden werden. Vor dem Hintergrund der gewaltigen Menge an verfügbarem CO<sub>2</sub>, das als ungiftiges und günstiges Abfallprodukt in der Energiewirtschaft anfällt, ist es von besonderem Interesse dieses Gas als C1-Baustein für die chemische Wertschöpfung verfügbar zu machen. Um das Ziel der Atomökonomie für Umsetzungen von CO<sub>2</sub> zu erreichen, ist es notwendig ein geeignetes Reduktionsmittel zu verwenden. Dabei stellt H<sub>2</sub> eine attraktive Möglichkeit dar. Da sowohl CO<sub>2</sub> als auch H<sub>2</sub> jedoch sehr stabile Moleküle sind, müssen potente Katalysatorstrukturen rational entwickelt werden, um eine gleichzeitige Aktivierung beider Verbindungen zu ermöglichen. In dieser Arbeit werden verschiedene Konzepte zur homogenkatalytischen Aktivierung kleiner Moleküle vorgestellt. Die Schwerpunkte liegen dabei auf der Entwicklung neuer atomökonomischer Umsetzungen von CO<sub>2</sub> und Wasserstofftransferreaktionen. Als gemeinsames Element der untersuchten Katalysatorsysteme werden Hydridliganden eingesetzt, deren Reaktivität die Aktivierung von inerten kleinen Molekülen begünstigen soll.

Die Hydrocarboxylierung von Olefinen mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> unter Erzeugung von Carbonsäuren ist ein atomökonomischer Weg der stofflichen CO<sub>2</sub>-Verwertung, der bislang noch nicht experimental realisiert werden konnte. Für die katalysierte Addition der beiden Moleküle an Olefine gibt es zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze, die als indirekte und direkte Hydrocarboxylierung bezeichnet werden (Schema 6.1).



**Schema 6.1.** Übersichtsschema zur Hydrocarboxylierung von Olefinen mit CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

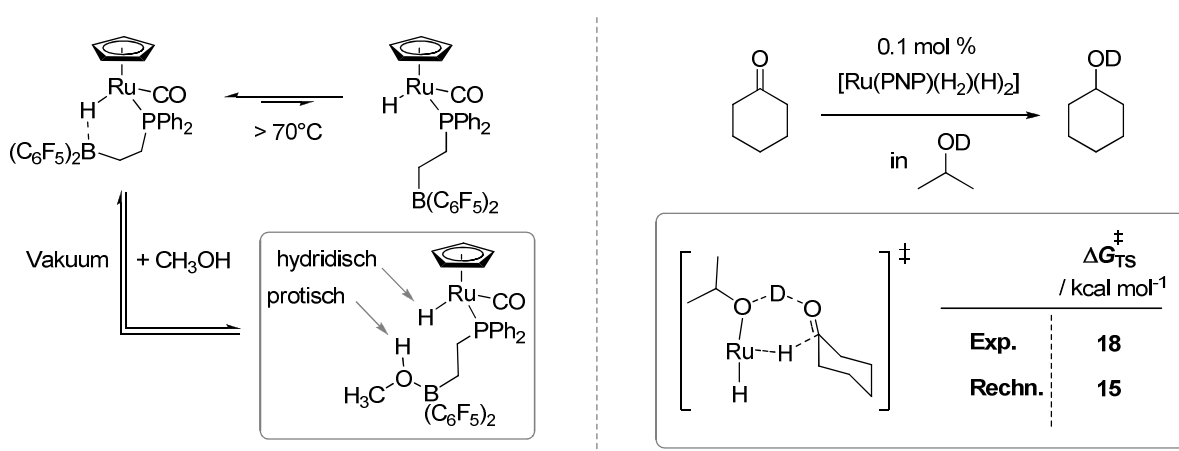
Bei der indirekten Hydrocarboxylierung nutzt man das Gasgemisch aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, um in einer vorgelagerten *reverse*-Wassergas-*shift*-Reaktion CO und H<sub>2</sub>O zu erzeugen, die dann über eine Hydroxycarbonylierung *in situ* mit dem Olefin zur Carbonsäure umgesetzt werden. Dieses Konzept wurde in Kapitel I dieser Arbeit verfolgt (ab S. 5). Dabei war es über systematische Variation der Komponenten und eine anschließende strukturierte Optimierung der Versuchsbedingungen möglich, ein Rh-basiertes Katalysatorsystem zu entwickeln, das diesen Reaktionsweg für Olefine und Alkohole eröffnet.

Die direkte Hydrocarboxylierung verläuft ohne vorherige Konvertierung des CO<sub>2</sub>-Moleküls und muss demnach als Elementarschritt eine CO<sub>2</sub>-Insertion enthalten. Diesem Ansatz wurde in Kapitel II dieser

Arbeit nachgegangen (ab S. 37). Als potenzielle Katalysatorstrukturen wurden 38 Rhodium-*pincer*-Komplexe mit Hilfe computerchemischer Methoden auf ihre Fähigkeit hin untersucht, CO<sub>2</sub> in eine Rh-C-Bindung zu inserieren. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend dazu genutzt, anhand vollständiger Katalysezyklen der Hydrocarboxylierung und wahrscheinlicher Nebenreaktionen eine funktionale Katalysatorleitstruktur für die Umsetzung von Olefinen zu Carbonsäuren auszumachen.

Während der Fokus in den ersten beiden Kapiteln auf der stofflichen Nutzung von CO<sub>2</sub> liegt, behandeln das dritte und vierte Kapitel dieser Arbeit Aspekte von Wasserstofftransferreaktionen, die für die rationale Katalysatorentwicklung relevant sind. In Kapitel III wird dabei ein neues Konzept der Bifunktionalität vorgestellt und realisiert, das für Homogenkatalysatoren genutzt werden kann (ab S. 85). Durch die Kombination von Rutheniumhydridkomplexen mit flexiblen Lewis-Säure-funktionalisierten Liganden wurden kooperative Effekte und dynamisches Verhalten erzielt. Um Reaktivitätscharakteristika der Wechselwirkung zwischen Hydridligand und Lewis-Säure zu untersuchen, wurden verschiedene Derivate mit unterschiedlich starker Lewis-Azidität synthetisiert. Es konnte gezeigt werden, dass die Lewis-Säure als Anker fungieren kann, um Lewis-basische Moleküle in der Nähe des Hydridliganden zu koordinieren und gleichzeitig zu aktivieren. Eine neue Form von Proton/Hydrid-Bifunktionalität wird dabei für Alkoholaddukte der Komplexe erhalten (Schema 6.2).

Bifunktionalität ist auch das zentrale Thema verschiedener Transferhydriermechanismen, die für einen Rutheniumkomplex in Kapitel IV dieser Arbeit untersucht wurden (ab S. 173). Dieser *pincer*-Komplex enthält sowohl klassische als auch nichtklassische Hydridliganden und vermag mit hoher Aktivität die Transferhydrierung von Ketonen ohne Basenzusatz zu katalysieren. Zur Aufklärung des zugrunde liegenden Mechanismus wurden detaillierte DFT-Studien durchgeführt, bei denen neun komplementäre Reaktionspfade analysiert wurden. Über den Vergleich experimentell bestimmter Aktivierungsbarrieren mit computerchemisch berechneten Energien, war es dabei möglich einen *outer-sphere*-Mechanismus als operativen Reaktionspfad dieser katalytischen Transferhydrierung zu identifizieren (Schema 6.2).

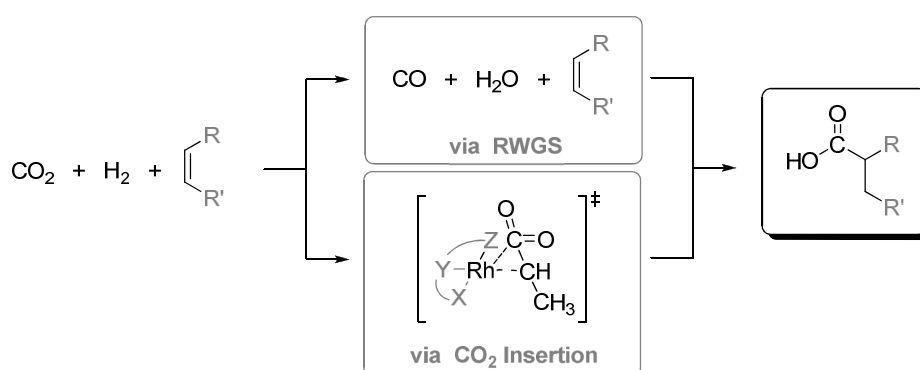


**Schema 6.2.** Übersichtsschema zu Untersuchungen bezüglich rutheniumvermittelter Wasserstofftransferreaktionen. *Links:* Charakteristische Eigenschaften neuartiger bifunktionaler Rutheniumhydrid/Lewis-Säure-Komplexe. *Rechts:* *outer-sphere*-Mechanismus der Transferhydrierung von Cyclohexanon mit einem nichtklassischen Rutheniumhydridkomplex.

## Summary of the Thesis

The activation of small molecules represents a central field of research in homogeneous catalysis. One of the major challenges of catalyst development addresses the utilization of these molecules in an atom economic fashion to avoid waste production and to follow the principles of green chemistry. The utilization of CO<sub>2</sub> as a sustainable C1 building block in chemical value chains is a very attractive transformation due to its abundance, non-toxicity and low-cost, but represents a challenging small molecule to activate. Atom economic processes for the valorization of CO<sub>2</sub> require a suitable reducing agent, of which H<sub>2</sub> offers great potential to reach this goal. Since CO<sub>2</sub> as well H<sub>2</sub> are very stable molecules, effective catalyst structures have to be developed to facilitate the simultaneous activation of both compounds. In this thesis, different concepts for small molecule activation are presented, with an emphasis on the development of novel atom economic transformations of CO<sub>2</sub> and hydrogen transfer reactions. A main theme in this thesis was the application of reactive hydride ligands to achieve the activation of inert small molecules.

The hydrocarboxylation of olefins with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> to produce carboxylic acids is an atom economic way of CO<sub>2</sub> utilization that has not been previously realized experimentally. The addition of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> to olefins to achieve an overall hydrocarboxylation reaction can proceed via two different routes, an indirect and a direct one (Scheme 6.1).



**Scheme 6.1.** Overview on hydrocarboxylation pathways of olefins with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>.

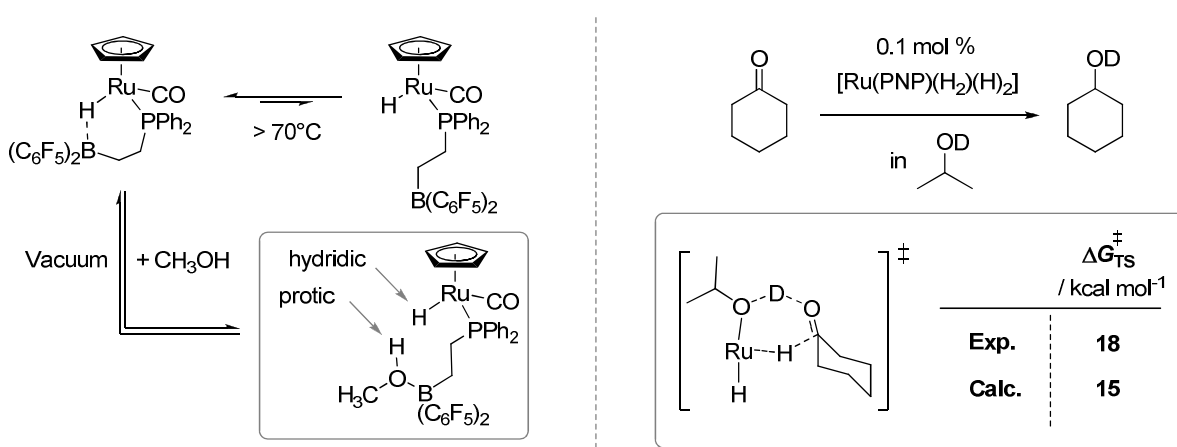
For the indirect hydrocarboxylation the gas mixture of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> is converted to CO and H<sub>2</sub>O in a reverse water gas shift reaction. The resulting CO and H<sub>2</sub>O are then used *in situ* in combination with olefins to synthesize the desired carboxylic acids in a hydroxycarbonylation reaction. This concept was applied in Chapter I of this thesis (see p. 5), in which a systematic modification of the reaction components and an optimization of the reaction conditions made it possible to develop a catalyst system that facilitates the hydrocarboxylation of olefins and alcohols as substrates.

In contrast, the direct hydrocarboxylation proceeds without the prior conversion of CO<sub>2</sub> to CO, in which CO<sub>2</sub> insertion is the crucial elementary step of this pathway. This approach was pursued in Chapter II of this thesis (see p. 37). In the study 38 rhodium pincer complexes were analyzed as potential

catalyst structures with computational methods owing to their capability to insert CO<sub>2</sub> into Rh-C bonds. The results of this investigation were applied in calculations of complete catalytic cycles for the hydrocarboxylation as well as the most likely occurring site reactions for promising candidates. By doing so, it was possible to identify a functional catalyst lead structure for the selective conversion of olefins, H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

While the first two chapters focus on the utilization of CO<sub>2</sub> as a raw material, the third and the fourth chapters of the thesis cover different aspects of hydrogen transfer reactions that are relevant for rational catalyst design. In Chapter III a new concept of bifunctionality is presented that has been realized aiming to applications in homogeneous catalysis (see p. 85). The combination of ruthenium hydride complexes with flexible Lewis acid functionalized ligands provided both a hydride donor and a Lewis-base acceptor within one complex, in which cooperative effects and dynamical behavior were obtained (Scheme 6.2). To examine characteristic reactivities and interactions of the hydride ligand with the Lewis acid residue, different derivatives with varying Lewis acid strength were synthesized. Furthermore, the pendant Lewis acid moiety can operate as anchor for Lewis basic substrates in this system. Thereby, the anchored substrates are activated and coordinated in close proximity to the reactive hydride ligand at the same time. A novel type of proton/hydride bifunctionality was observed for the alcohol adducts of these complexes.

Bifunctionality is also the central topic in various transfer hydrogenation pathways that have been investigated in Chapter IV of this thesis with another ruthenium complex acting as a catalyst (see p. 173). This specific pincer complex contains both classical and non-classical hydride ligands and for this reason is able to catalyze the transfer hydrogenation of ketones without further addition of base additives. To elucidate the underlying reaction mechanism a detailed DFT study was performed, in which nine complementary reaction pathways were analyzed. By comparison of experimentally determined activation barriers and computationally derived energies it was possible to identify an outer sphere mechanism as the operating reaction pathways of this catalytic transfer hydrogenation (Scheme 6.2).



**Scheme 6.2.** Overview on the investigations towards ruthenium mediated hydrogen transfer reactions. *Left:* Characteristic reactivity pattern of novel bifunctional ruthenium hydride/Lewis acid complexes. *Right:* Outer sphere mechanism of the transfer hydrogenation of cyclohexanone catalyzed by a ruthenium complex with classical and non-classical hydride ligands.

## Literaturverzeichnis

- [1] F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92-103.
- [2] *Katalyse in Deutschland*, Broschüre des Kompetenznetzwerkes Katalyse ConNeCat, DECHEMA, Frankfurt, **2007**.
- [3] W. B. Tolman, *Activation of Small Molecules*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2006**.
- [4] a) I. Andersson, *J. Exp. Bot.* **2008**, *59*, 1555-1568; b) R. F. Sage, D. A. Way, D. S. Kubien, *J. Exp. Bot.* **2008**, *59*, 1581-1595.
- [5] a) W. D. Nordhaus, *J. Econom. Lit.* **2007**, *45*, 686-702; b) G. Peters, E. Hertwich, *Clim. Change* **2008**, *86*, 51-66.
- [6] a) D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 135-174; b) W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207-2221; c) H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, *et al.*, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 953-996; d) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Catal. Today* **2004**, *98*, 455-462.
- [7] a) T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365-2387; b) M. Aresta, *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2010**; c) S. N. Riduan, Y. Zhang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3347-3357; d) M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 43-81; e) M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8510-8537; f) M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T. E. Müller, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1216-1240.
- [8] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2007**.
- [9] I. Wender, *Fuel Process. Technol.* **1996**, *48*, 189-297.
- [10] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 117-130.
- [11] V. Smil, *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch and the Transformation of World Food Production*, MIT Press, Cambridge, **2001**.
- [12] D. S. Newsome, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, *21*, 275-318.
- [13] B. Smith R J, M. Loganathan, M. S. Shantha, *Int. J. Chem. Reactor Eng.* **2010**, *8*.
- [14] C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2009**, *51*, 325-440.
- [15] C. P. P. Singh, D. N. Saraf, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1980**, *19*, 393-396.
- [16] C. P. P. Singh, D. N. Saraf, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1977**, *16*, 313-319.
- [17] a) P. C. Ford, P. Yarrow, H. Cohen "The Water Gas Shift Reaction as Catalyzed by Ruthenium Carbonyl in Acidic Solutions" in *Catalytic Activation of Carbon Monoxide, Vol. 152*, ACS, **1981**, pp. 95-105; b) R. B. King, A. D. King, D. B. Yang "Homogeneous Catalysis of the Water Gas Shift Reaction Using Simple Mononuclear Carbonyls" in *Catalytic Activation of Carbon Monoxide, Vol. 152*, ACS, **1981**, pp. 123-132; c) W. A. R. Slegeir, R. S. Sapienza, B. Easterling "Mechanistic Aspects of the Homogeneous Water Gas Shift Reaction" in *Catalytic Activation of Carbon Monoxide, Vol. 152*, ACS, **1981**, pp. 325-343; d) P. C. Ford, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 31-37; e) R. M. Laine, E. J. Crawford, *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 357-387; f) P. C. Ford, A. Rokicki "Nucleophilic Activation of Carbon Monoxide: Applications to Homogeneous Catalysis by Metal Carbonyls of the Water Gas Shift and Related Reactions" in *Adv. Organomet. Chem., Vol. Volume 28* (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1988**, pp. 139-217.
- [18] a) A. D. King, R. B. King, D. B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1028-1032; b) A. D. King, R. B. King, D. B. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2699-2704.
- [19] N. Kuriakose, S. Kadam, K. Vanka, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 377-385.
- [20] T. Yoshida, T. Okano, Y. Ueda, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3411-3422.
- [21] P. C. Ford, R. G. Rinker, C. Ungermann, R. M. Laine, V. Landis, S. A. Moya, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4595-4597.
- [22] a) C.-H. Cheng, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2791-2792; b) R. Eisenberg, C.-H. Cheng (U. Rochester), US 4107076, **1978**; c) E. C. Baker, D. E. Hendriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1020-1027.
- [23] N. von Kutepow, H. Kindler, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 802-805.
- [24] H. C. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8323-8325.

- [25] a) K. Cann, T. Cole, W. Slegeir, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3969-3971; b) J. Kaspar, R. Spogliarich, A. Cernogoraz, M. Graziani, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, 371-376.
- [26] G. L. Tinge, *J. Phys. Chem.* **1966**, *70*, 1406-1412.
- [27] a) M. S. Spencer, *Catal. Lett.* **1995**, *32*, 9-13; b) J. Yoshihara, C. T. Campbell, *J. Catal.* **1996**, *161*, 776-782; c) C.-S. Chen, W.-H. Cheng, S.-S. Lin, *Catal. Lett.* **2000**, *68*, 45-48; d) A. Goguet, F. C. Meunier, D. Tibiletti, J. P. Breen, R. Burch, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20240-20246; e) V. Arunajatesan, B. Subramaniam, K. W. Hutchenson, F. E. Herkes, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5062-5069.
- [28] H. Koinuma, Y. Yoshida, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1975**, *4*, 1223-1226.
- [29] a) K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 629-631; b) K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, K. Hagihara, T. Watanabe, M. Saito, *Chem. Lett.* **1994**, *23*, 1391-1394; c) K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, M. Saito, K. Hagihara, T. Watanabe, *J. Mol. Catal.* **1994**, *89*, 51-55; d) K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, T. Watanabe, M. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1489-1490.
- [30] a) C. Liu, L. Munjanja, T. R. Cundari, A. K. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6207-6216; b) C. Liu, T. R. Cundari, A. K. Wilson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8782-8789.
- [31] M. Beller, *Catalytic Carbonylation Reactions* (Top. Organomet. Chem.), *18*, Springer Berlin Heidelberg, **2006**.
- [32] a) M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *104*, 17-85; b) K.-D. Wiese, D. Obst "Hydroformylation" in *Catalytic Carbonylation Reactions, Vol. 18* (Ed.: M. Beller), Springer Berlin Heidelberg, **2006**, pp. 1-33; c) R. Franke, D. Selent, A. Börner, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 5675-5732.
- [33] a) D. Forster, T. C. Singleton, *J. Mol. Catal.* **1982**, *17*, 299-314; b) P. M. Maitlis, A. Haynes, G. J. Sunley, M. J. Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2187-2196; c) C. M. Thomas, G. Süss-Fink, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 125-142; d) A. Haynes "Acetic Acid Synthesis by Catalytic Carbonylation of Methanol" in *Catalytic Carbonylation Reactions, Vol. 18* (Ed.: M. Beller), Springer Berlin Heidelberg, **2006**, pp. 179-205; e) A. Haynes "Chapter 1 - Catalytic Methanol Carbonylation" in *Adv. Catal., Vol. Volume 53* (Eds.: C. G. Bruce, K. Helmut), Academic Press, **2010**, pp. 1-45.
- [34] a) C. W. Bird, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 283-302; b) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, Weinheim, **1996**; c) P. Kalck, M. Urrutigoity, O. Dechy-Cabaret "Hydroxy- and Alkoxy-carbonylations of Alkenes and Alkynes" in *Catalytic Carbonylation Reactions, Vol. 18* (Ed.: M. Beller), Springer Berlin Heidelberg, **2006**, pp. 97-123.
- [35] a) C. Tortosa Estorach, A. Orejón, N. Ruiz, A. M. Masdeu-Bultó, G. Laurenczy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3524-3531; b) T. M. Konrad, J. A. Fuentes, A. M. Z. Slawin, M. L. Clarke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9197-9200 und Referenzen darin.
- [36] T. Morimoto, K. Kakiuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5580-5588.
- [37] P. Isnard, B. Denise, R. P. A. Sneed, J. M. Cognion, P. Durual, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 135-139.
- [38] G. Jenner, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 505-508.
- [39] H. Koch, W. Haaf, *Liebigs Ann. Chem.* **1958**, *618*, 251-266.
- [40] a) J.-P. Simonato, T. Walter, P. Métivier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *171*, 91-94; b) J.-P. Simonato, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 61-64.
- [41] M. G. Mura, L. D. Luca, G. Giacomelli, A. Porcheddu, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3180-3186.
- [42] T. Morimoto, K. Fuji, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3806-3807.
- [43] K. Fuji, T. Morimoto, K. Tsutsumi, K. Kakiuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2409-2411.
- [44] J. H. Park, Y. Cho, Y. K. Chung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5138-5141.
- [45] O.-S. Joo, K.-D. Jung, I. Moon, A. Y. Rozovskii, G. I. Lin, S.-H. Han, S.-J. Uhm, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 1808-1812.
- [46] S. Srinivas, R. K. Malik, S. M. Mahajani, *Energy Sustain. Dev.* **2007**, *11*, 66-71.
- [47] G. Centi, G. Iaquaniello, S. Perathoner, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1265-1273.
- [48] a) K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, *Catal. Commun.* **2000**, *1*, 1-3; b) K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *220*, 159-165; c) K.-I. Tominaga, *Catal. Today* **2006**, *115*, 70-72.
- [49] a) S. Jääskeläinen, M. Haukka, *Appl. Catal. A* **2003**, *247*, 95-100; b) S.-i. Fujita, S. Okamura, Y. Akiyama, M. Arai, *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 749-759.

- [50] A. Fukuoka, N. Gotoh, N. Kobayashi, M. Hirano, S. Komiyama, *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 567-568.
- [51] M. Gauß, A. Seidel, P. Torrence, P. Heymanns "Synthesis of Acetic Acid and Acetic Acid Anhydride from Methanol" in *Applied Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 1*, 2nd ed. (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, pp. 104-136.
- [52] J. Rankin, A. C. Benyei, D. J. Cole-Hamilton, A. D. Poole, *Chem. Commun.* **1997**, 1835-1836.
- [53] L. A. Oro, D. Carmona "Rhodium" in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, pp. 2-30.
- [54] a) W. Reppe, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 1-37; b) W. Reppe, H. Kröper, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 38-71; c) W. Reppe, H. Kröper, N. v. Kutepow, H. J. Pistor, *Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *582*, 72-86.
- [55] B. L. Smith, G. P. Torrence, A. Aguilo, J. S. Alder (H. C. Corporation), US 5001259, **1991**.
- [56] A. Michaelis, H. v. Soden, *Liebigs Ann. Chem.* **1885**, *229*, 295-334.
- [57] L. Vallarino, *J. Chem. Soc. (Resumed)* **1957**, 2287-2292.
- [58] a) D. Forster "Mechanistic Pathways in the Catalytic Carbonylation of Methanol by Rhodium and Iridium Complexes" in *Adv. Organomet. Chem., Vol. Volume 17* (Eds.: F. G. A. Stone, W. Robert), Academic Press, **1979**, pp. 255-267; b) T. W. Dekleva, D. Forster, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3568-3572.
- [59] A. Haynes, P. M. Maitlis, G. E. Morris, G. J. Sunley, H. Adams, P. W. Badger, C. M. Bowers, D. B. Cook, P. I. P. Elliott, T. Ghaffar, H. Green, T. R. Griffin, M. Payne, J. M. Pearson, M. J. Taylor, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2847-2861.
- [60] a) J. J. Daly, F. Sanz, D. Forster, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2551-2553; b) A. S. Kumbhar, S. B. Padhye, V. G. Puranik, N. N. Dhaneshwar, S. S. Tavale, A. A. Kelkar, R. V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* **1992**, *75*, 187-198; c) P. Smoleński, F. P. Pruchnik, Z. Ciunik, T. Lis, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3318-3322.
- [61] B. T. Heaton, C. Jacob, S. Moffet, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *462*, 347-352.
- [62] A. Haynes, J. McNish, J. M. Pearson, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 339-347.
- [63] a) E. A. Ivanova, P. Gisdakis, V. A. Nasluzov, A. I. Rubailo, N. Rösch, *Organometallics* **2001**, *20*, 1161-1174; b) T. Kinnunen, K. Laasonen, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 222-232.
- [64] a) A. Fulford, C. E. Hickey, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *398*, 311-323; b) P. R. Ellis, J. M. Pearson, A. Haynes, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *Organometallics* **1994**, *13*, 3215-3226.
- [65] a) M. Cheong, T. Ziegler, *Organometallics* **2005**, *24*, 3053-3058; b) M. Feliz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, C. Bo, *Organometallics* **2005**, *24*, 5718-5723.
- [66] M. Schmitz, *Master thesis*, RWTH Aachen University (Aachen), **2012**.
- [67] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [68] *SAINT+ and SADABS* (Vers. 6.45), *APEX2*, Bruker AXS Inc., Wisonsin US, **2003**.
- [69] a) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97 Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**; b) G. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [70] P. McArdle, *OSCAIL for Windows* (Vers. 10), Crystallography Centre, Chemistry Department, NUI Galway, Ireland, **2003**.
- [71] C. Jia, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 633-639.
- [72] F. R. Hartley, S. Patai, *The Chemistry of Metal-Carbon Bonds, Vol. 3*, Wiley, New York, **1985**.
- [73] a) S. Niu, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353-406; b) M. Torrent, M. Solà, G. Frenking, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439-494; c) A. Dedieu, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 543-600.
- [74] a) M. Drees, M. Cokoja, F. E. Kühn, *ChemCatChem* **2012**, n/a-n/a; b) D. H. Paull, C. Fang, J. R. Donald, A. D. Pansick, S. F. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 120627142418003.
- [75] C. Mealli, R. Hoffmann, A. Stockis, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 56-65.
- [76] A. Dedieu, F. Ingold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1694-1695.
- [77] S. Sakaki, A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3278-3284.
- [78] V. Branchadell, A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3966-3968.
- [79] R. Caballol, E. Sanchez Marcos, J. C. Barthelat, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1328-1333.
- [80] X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27-59.
- [81] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, I. Pápai, G. Schubert, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 71-81.
- [82] M. P. Kallhor, H. Chermette, S. Chambrey, D. Ballivet-Tkatchenko, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2401-2408.

- [83] M. L. Man, K. C. Lam, W. N. Sit, S. M. Ng, Z. Zhou, Z. Lin, C. P. Lau, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1004-1015.
- [84] C.-H. Guo, H.-S. Wu, X.-M. Zhang, J.-Y. Song, X. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6710-6723.
- [85] Y. Ren, C.-H. Guo, J.-F. Jia, H.-S. Wu, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2258-2267.
- [86] G. A. Luinstra, G. R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6298-6314.
- [87] F. Hutschka, A. Dedieu, M. Eichberger, R. Fornika, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4432-4443.
- [88] Y. Musashi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3867-3877.
- [89] F. Huang, C. Zhang, J. Jiang, Z.-X. Wang, H. Guan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3816-3825.
- [90] C. Bo, A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 304-309.
- [91] M. Torrent, M. Solà, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, *18*, 2801-2812.
- [92] a) S. Sakaki, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2020-2021; b) S. Sakaki, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2583-2590; c) S. Sakaki, Y. Musashi, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1914-1923.
- [93] F. Hutschka, A. Dedieu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1899-1902.
- [94] M. S. G. Ahlquist, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *324*, 3-8.
- [95] A. Urakawa, F. Jutz, G. Laurenczy, A. Baiker, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3886-3899.
- [96] L. Dang, Z. Lin, T. B. Marder, *Organometallics* **2010**, *29*, 917-927.
- [97] S. Sakaki, K. Ohkubo, *Organometallics* **1989**, *8*, 2970-2973.
- [98] a) R. Alvarez, E. Carmona, D. J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, M. L. Poveda, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5529-5531; b) A. Galindo, A. Pastor, P. J. Perez, E. Carmona, *Organometallics* **1993**, *12*, 4443-4451.
- [99] G. Schubert, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14847-14858.
- [100] H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 771-773.
- [101] I. Pápai, G. Schubert, I. Mayer, G. Besenyi, M. Aresta, *Organometallics* **2004**, *23*, 5252-5259.
- [102] D. C. Graham, C. Mitchell, M. I. Bruce, G. F. Metha, J. H. Bowie, M. A. Buntine, *Organometallics* **2007**, *26*, 6784-6792.
- [103] M. L. Lejkowski, R. Lindner, T. Kageyama, G. É. Bódizs, P. N. Plessow, I. B. Müller, A. Schäfer, F. Rominger, P. Hofmann, C. Futter, S. A. Schunk, M. Limbach, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 14017-14025.
- [104] a) S. Sakaki, K. Mine, D. Taguchi, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3289-3299; b) S. Sakaki, K. Mine, T. Hamada, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1873-1882.
- [105] a) D. C. Graham, M. I. Bruce, G. F. Metha, J. H. Bowie, M. A. Buntine, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 2703-2710; b) J. Li, G. Jia, Z. Lin, *Organometallics* **2008**, *27*, 3892-3900.
- [106] a) L. Zhang, J. Cheng, T. Ohishi, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8670-8673; b) I. I. F. Boogaerts, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8858-8859; c) I. I. F. Boogaerts, G. C. Fortman, M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8674-8677.
- [107] H. Mizuno, J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *133*, 1251-1253.
- [108] A. Uhe, M. Hölscher, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 170-177.
- [109] a) S. Kozuch, S. Shaik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3355-3365; b) S. Kozuch, S. Shaik, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6032-6041; c) S. Kozuch, S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *44*, 101-110; d) S. Kozuch, J. M. L. Martin, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1413-1418.
- [110] N. J. Brookes, A. Ariafard, R. Stranger, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5800-5808.
- [111] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787-1799.
- [112] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [113] S. D. Ittel, C. A. Tolman, A. D. English, J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7577-7585.
- [114] a) K. Osakada, R. Sato, T. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, *13*, 4645-4647; b) S. Saito, S. Nakagawa, T. Koizumi, K. Hirayama, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3975-3978; c) M. Takimoto, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10008-10009; d) M. Aoki, M. Kaneko, S. Izumi, K. Ukai, N. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2004**, 2568-2569; e) C. M. Williams, J. B. Johnson, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14936-14937; f) C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reichardt, S. Vagin, B. Rieger, *Organometallics* **2010**, *29*, 2199-2202; g) C. S. Yeung, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7826-7827.
- [115] a) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3207-3212; b) E. Dinjus, W. Leitner, *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, *9*, 43-50; c) M. Shi, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*

- 1997, 119, 5057-5058; d) S. Pitter, E. Dinjus, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, 125, 39-45; e) R. Johansson, M. Jarenmark, O. F. Wendt, *Organometallics* **2005**, 24, 4500-4502; f) R. Johansson, O. F. Wendt, *Dalton Trans.* **2007**, 488-492; g) J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15254-15255; h) A. Correa, R. n. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15974-15975; i) J. Wu, J. C. Green, N. Hazari, D. P. Hruszkewycz, C. D. Incarvito, T. J. Schmeier, *Organometallics* **2010**, 29, 6369-6376.
- [116] a) J. F. Hartwig, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6499-6508; b) O. R. Allen, S. J. Dalgarno, L. D. Field, P. Jensen, A. C. Willis, *Organometallics* **2009**, 28, 2385-2390.
- [117] a) D. J. Darensbourg, G. Groetsch, P. Wiegrefe, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3827-3830; b) K. Ukai, M. Aoki, J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8706-8707.
- [118] N. P. Mankad, T. G. Gray, D. S. Laitar, J. P. Sadighi, *Organometallics* **2004**, 23, 1191-1193.
- [119] N. Fey, A. G. Orpen, J. N. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 704-722.
- [120] a) E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 623-624; b) W. C. Kaska, S. Nemeh, A. Shirazi, S. Potuznik, *Organometallics* **1988**, 7, 13-15; c) A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1996**, 15, 1839-1844.
- [121] a) S. Sakaki, Y. Musashi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 3047-3054; b) Y. Musashi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7588-7603; c) K.-W. Huang, J. H. Han, C. B. Musgrave, E. Fujita, *Organometallics* **2007**, 26, 508-513.
- [122] a) H.-Y. Jang, R. R. Huddleston, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 15156-15157; b) Y.-T. Hong, A. Barchuk, M. J. Krische, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 6885-6888; c) C. W. Cho, M. J. Krische in *Handbook of Homogeneous Hydrogenation, Vol. 2* (Eds.: J. G. d. Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim - New York, **2007**, pp. 713-741.
- [123] P. A. Evans, *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [124] D. Morales-Morales, C. Jensen, *The Chemistry of Pincer Compounds*, Elsevier Science, Amsterdam, **2007**.
- [125] a) M. Albrecht, G. van Koten, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3750-3781; b) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759-1792; c) J. T. Singleton, *Tetrahedron* **2003**, 59, 1837-1857; d) D. Benito-Garagorri, K. Kirchner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 201-213.
- [126] Für eine vollständige Liste der Literaturstellen aller 36 Liganden sei auf die beiliegende CD mit Zusatzinformationen verwiesen.
- [127] S. Nüchel, P. Burger, *Organometallics* **2001**, 20, 4345-4359.
- [128] a) M. Rosi, A. Sgamellotti, F. Tarantelli, C. Floriani, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 153-164; b) S. Sakaki, T. Aizawa, N. Koga, K. Morokuma, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 103-109; c) C. Jegat, M. Fouassier, M. Tranquille, J. Mascetti, I. Tommasi, M. Aresta, F. Ingold, A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1279-1289; d) T. Kégl, R. Ponec, L. Kollár, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 12463-12473.
- [129] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 257-284.
- [130] J. C. Calabrese, T. Herskovitz, J. B. Kinney, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5914-5915.
- [131] D. F. Shriver, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 231-238.
- [132] R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **1983**, 79, 1885-1890.
- [133] J. Saßmannshausen, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 136-141.
- [134] F. Weinhold "Natural Bond Orbital Methods" in *Encyclopedia of Computational Chemistry, Vol. 3* (Eds.: P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. A. Kollman, H. F. S. III, P. R. Schreiner), John Wiley & Sons, Chichester, **1998**, pp. 1792-1811.
- [135] R. P. Quirk, J. Yin, L. J. Fetters, R. V. Kastrup, *Macromolecules* **1992**, 25, 2262-2267.
- [136] a) V. Grignard, *Ann. Chim.* **1901**, 24, 433-490; b) B. Wirz, W. Küng, *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1983**, 20, 635-653.
- [137] T. Ohishi, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5792-5795.
- [138] DFT basierte / Kohn-Sham-Orbitale können für qualitative Interpretationen genutzt werden, da es mehrere Beispiele gibt, dass diese in Form und Knotenebenen gut mit physikalisch fundiert berechneten Orbitalen übereinstimmen. Verwiesen sei dazu auf die Diskussion in R. Stowasser, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3414-3420.
- [139] a) K. Shimizu, M. Takimoto, Y. Sato, M. Mori, *Org. Lett.* **2005**, 7, 195-197; b) T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 523-527; c) S. Li, W. Yuan, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2578-2582.

- [140] a) M. Takimoto, M. Kawamura, M. Mori, Y. Sato, *Synlett* **2005**, 2005, 2019-2022; b) M. Takimoto, M. Kawamura, M. Mori, Y. Sato, *Synlett* **2011**, 2011, 1423-1426.
- [141] "Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances" in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th ed. (Ed.: D. R. Lide), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, **2009**.
- [142] a) G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 2193-2218; b) G. A. Petersson, M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 6081-6090; c) J. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 2822-2827; d) J. J. A. Montgomery, M. J. Frisch, J. W. Ochterski, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 6532-6542.
- [143] a) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231-233; b) R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168-14169.
- [144] M. Findlater, A. Cartwright-Sykes, P. S. White, C. K. Schauer, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 12274-12284.
- [145] C. N. Rowley, T. K. Woo, *Can. J. Chem.* **2009**, 87, 1030-1038.
- [146] B. Dudle, K. Rajesh, O. Blacque, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 8168-8178.
- [147] a) G. Orlova, S. Scheiner, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 4813-4818; b) N. V. Belkova, M. Besora, L. M. Epstein, A. Lledós, F. Maseras, E. S. Shubina, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7715-7725.
- [148] E. Fujita, B. S. Brunshwig, C. Creutz, J. T. Muckerman, N. Sutin, D. Szalda, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 1595-1603.
- [149] Ein idealer Katalysator sollte weder über zu hohe Aktivierungsbarrieren noch über zu stabile Intermediate verfügen W. J. Albery, J. R. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, 16, 285-293.
- [150] L. A. Oro, D. Carmona in *Handbook of Homogeneous Hydrogenation, Vol. 1* (Eds.: J. d. Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 3-31.
- [151] A. Uhe, S. Kozuch, S. Shaik, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 978-985.
- [152] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, *et al.*, *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, **2009**.
- [153] A. D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (the "Gold Book")*, XML on-line corrected version: <http://goldbook.iupac.org> (2006-) created by M. Nic, J. Jirat, B. Kosata; updates compiled by A. Jenkins., 2 ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [154] J. M. Lee, Y. Na, H. Han, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 302-312.
- [155] W. N. Lipscomb, N. Sträter, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2375-2434.
- [156] G. J. Antos, A. M. Aitani, *Catalytic Naphtha Reforming* 2 Ed. (Chemical Industries), Marcel Dekker Inc, **2004**.
- [157] J. Scherzer, A. J. Gruia, *Hydrocracking Science and Technology*, Marcel Dekker Inc, New York-Basel-Hong Kong, **1996**.
- [158] P. Serna, B. C. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5528-5531.
- [159] M. Zimmer-De Iuliis, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11263-11269.
- [160] a) J.-K. Lee, M. Kung, H. Kung, *Top. Catal.* **2008**, 49, 136-144; b) E. L. Margelefsky, R. K. Zeidan, M. E. Davis, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1118-1126.
- [161] G. J. Rowlands, *Tetrahedron* **2001**, 57, 1865-1882.
- [162] a) S. Fan, F. Chen, X. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 5918-5923; b) Y. Tan, F. Barrios-Landeros, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 3683-3686.
- [163] a) P. Li, H. Yamamoto, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, 37, 161-183; b) H. Yamamoto, K. Futatsugi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1924-1942.
- [164] R. De Vreese, M. D'hooghe, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, 8, 398-402.
- [165] J. Mo, X. Chen, Y. R. Chi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8810-8813.
- [166] L. Zhang, X. Fu, G. Gao, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1359-1364.
- [167] R. Breslow, *J. Mol. Catal.* **1994**, 91, 161-174.
- [168] J.-A. Ma, D. Cahard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4566-4583.
- [169] a) Y. J. Park, J.-W. Park, C.-H. Jun, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 222-234; b) Z. Shao, H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2745-2755; c) C. S. Yeung, V. M. Dong, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 809-812; d) C. U. Grünanger, B. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7346-7349; e) A. D. Worthy, C. L. Joe, T. E. Lightburn, K. L. Tan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14757-14759.

- [170] a) Übersichtsartikel intramol. Lewis-Säure/Lewis-Base-Katalyse: I. Georgiou, G. Ilyashenko, A. Whiting, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 756-768; b) Beispiel für intramol. Lewis-Säure/Lewis-Base-Katalyse: S. France, M. H. Shah, A. Weatherwax, H. Wack, J. P. Roth, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1206-1215; c) Beispiel für Lewis-Säure/Bronsted-Base-Katalyse: M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1236-1256; d) Übersichtsartikel intramol. Lewis-Säure/Lewis-Säure-Katalyse: M. Shibasaki, M. Kanai, S. Matsunaga, N. Kumagai, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1117-1127; e) Beispiel für intramol. Übergangsmetall/Übergangsmetall-Katalyse: M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, W.-J. Peng, S. A. Laneman, G. G. Stanley, *Science* **1993**, *260*, 1784-1788; f) Übersichtsartikel intramol. ELHB-Systeme: B. G. Cooper, J. W. Napoline, C. M. Thomas, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2012**, *54*, 1-40; g) Beispiel für intramol. Übergangsmetall/Lewis-Base-Katalyse: V. K. Aggarwal, L. Bell, M. P. Coogan, P. Jubault, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2037-2042; h) Beispiel für intramol. Übergangsmetall/Bronsted-Base-Katalyse: P. Daw, A. Sinha, S. M. W. Rahaman, S. Dinda, J. K. Bera, *Organometallics* **2012**, *31*, 3790-3797; i) Übersichtsartikel intramol. Übergangsmetall/Basen-Katalyse: D. B. Grotjahn, *Dalton Trans.* **2008**, 6497-6508.
- [171] E. J. Corey, C. J. Helal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1986-2012.
- [172] Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400-7402.
- [173] a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562-7563; b) T. Ohkuma, K. Muñiz, C. A. Sandoval, R. Noyori, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **2005**, *363*, 901-912.
- [174] a) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102; b) B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294-2312; c) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300-1308.
- [175] a) J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10840-10841; b) C. Gunanathan, D. Milstein "Bond Activation by Metal-Ligand Cooperation: Design of "Green" Catalytic Reactions Based on Aromatization-Deaeromatization of Pincer Complexes Bifunctional Molecular Catalysis" in *Top. Organomet. Chem., Vol. 37* (Eds.: T. Ikariya, M. Shibasaki), Springer Berlin / Heidelberg, **2011**, pp. 55-84.
- [176] 10.1126/science.1145295 C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790-792.
- [177] S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science* **2009**, *324*, 74-77.
- [178] a) E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609-614; b) P. H. Dixneuf, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 578-579.
- [179] a) B. Askevold, H. W. Roesky, S. Schneider, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 307-320; b) J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 363-375; c) J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8832-8846.
- [180] a) D. Kampen, C. M. Reisinger, B. List "Asymmetric Organocatalysis" in *Top. Curr. Chem., Vol. 291*, **2009**, pp. 395-456; b) T. Akiyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5744-5758.
- [181] M. Rueping, R. M. Koenigs, I. Atodiresei, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9350-9365.
- [182] a) M. Rueping, A. P. Antonchick, C. Brinkmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6903-6906; b) S. Zhou, S. Fleischer, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5120-5124.
- [183] D. C. Koester, M. Kobayashi, D. B. Werz, Y. Nakao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6544-6547.
- [184] a) Y. Nakao, H. Idei, K. S. Kanyiva, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15996-15997; b) R. Tamura, Y. Yamada, Y. Nakao, T. Hiyama, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5679-5682.
- [185] Y. Jiang, J. Hess, T. Fox, H. Berke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 18233-18247.
- [186] A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2011**, *30*, 4308-4314.
- [187] S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1671-1674.
- [188] A. Amgoune, D. Bourissou, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 859-871.
- [189] M. Sircoglou, S. b. Bontemps, G. Bouhadir, N. Saffon, K. Miqueu, W. Gu, M. Mercy, C.-H. Chen, B. M. Foxman, L. Maron, O. V. Ozerov, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16729-16738.
- [190] P. A. Rudd, S. Liu, L. Gagliardi, V. G. Young, C. C. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20724-20727.
- [191] E. J. Derrah, M. Sircoglou, M. Mercy, S. Ladeira, G. Bouhadir, K. Miqueu, L. Maron, D. Bourissou, *Organometallics* **2011**, *30*, 657-660.

- [192] C. Tschersich, C. Limberg, S. Roggan, C. Herwig, N. Ernsting, S. Kovalenko, S. Mebs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4989-4992.
- [193] a) S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1611-1614; b) C. M. Conifer, D. J. Law, G. J. Sunley, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Organometallics* **2011**, *30*, 4060-4066.
- [194] W. H. Harman, J. C. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5080-5082.
- [195] S. K. Podiyanachari, R. Fröhlich, C. G. Daniliuc, J. L. Petersen, C. Mück-Lichtenfeld, G. Kehr, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8830-8833.
- [196] F.-G. Fontaine, D. Zargarian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8786-8794.
- [197] G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 805-811.
- [198] a) M.-H. Thibault, J. Boudreau, S. Mathiotte, F. Drouin, O. Sigouin, A. Michaud, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2007**, *26*, 3807-3815; b) J. Boudreau, F.-G. Fontaine, *Organometallics* **2011**, *30*, 511-519.
- [199] G. Bouhadir, A. Amgoune, D. Bourissou "Chapter 1 – Phosphine-Boranes and Related Ambiphilic Compounds: Synthesis, Structure, and Coordination to Transition Metals" in *Adv. Organomet. Chem.*, Vol. 58 (Eds.: F. H. Anthony, J. F. Mark), Academic Press, **2010**, pp. 1-107.
- [200] R. T. Baker, D. W. Ovenall, R. L. Harlow, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Organometallics* **1990**, *9*, 3028-3030.
- [201] R. T. Baker, D. W. Ovenall, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, N. J. Taylor, I. D. Williams, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9399-9400.
- [202] R. T. Baker, J. C. Calabrese, S. A. Westcott, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8777-8784.
- [203] S. J. Coles, P. Faulds, M. B. Hursthouse, D. G. Kelly, G. C. Ranger, A. J. Toner, N. M. Walker, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 234-240.
- [204] L. B. Fields, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2229-2240.
- [205] G. C. Fu, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3245-3249.
- [206] S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056-12057.
- [207] a) J. Vergnaud, M. Grellier, G. Bouhadir, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, D. Bourissou, *Organometallics* **2008**, *27*, 1140-1146; b) J. Vergnaud, T. Ayed, K. Hussein, L. Vendier, M. Grellier, G. Bouhadir, J.-C. Barthelat, S. Sabo-Etienne, D. Bourissou, *Dalton Trans.* **2007**, 2370-2372.
- [208] M. Sircoglou, S. Bontemps, M. Mercy, K. Miqueu, S. Ladeira, N. Saffon, L. Maron, G. Bouhadir, D. Bourissou, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 3983-3990.
- [209] A. Fischbach, P. R. Bazinet, R. Waterman, T. D. Tilley, *Organometallics* **2008**, *27*, 1135-1139.
- [210] a) P. Jutzi, A. Seufert, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *169*, 373-380; b) S. A. Larkin, J. T. Golden, P. J. Shapiro, G. P. A. Yap, D. M. J. Foo, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1996**, *15*, 2393-2398; c) O. Alhomaïdan, G. Bai, D. W. Stephan, *Organometallics* **2008**, *27*, 6343-6352; d) P. Binger, F. Sandmeyer, C. Krüger, G. Erker, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4277-4290.
- [211] a) E. Skrzypczak-Jankun, B. V. Cheesman, B. Zheng, R. M. Lemert, S. Asthana, M. Srebnik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 127-128; b) B. Zheng, M. Srebnik, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 49-53; c) B. Zheng, M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4133-4136; d) G. Erker, R. Noe, D. Wingbermühle, J. L. Petersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1213-1215; e) G. Erker, R. Aul, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1301-1310.
- [212] Z. M. Hudson, S. Wang, *Organometallics* **2011**, *30*, 4695-4701.
- [213] M. Emmert, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8124-8127.
- [214] B. F. M. Kimmich, C. R. Landis, D. R. Powell, *Organometallics* **1996**, *15*, 4141-4146.
- [215] I. R. Morgan, A. Di Paolo, D. Vidovic, I. A. Fallis, S. Aldridge, *Chem. Commun.* **2009**, 7288-7290.
- [216] M. W. P. Bebbington, S. Bontemps, G. Bouhadir, M. J. Hanton, R. P. Tooze, H. van Rensburg, D. Bourissou, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1556-1559.
- [217] a) A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Organometallics* **2010**, *29*, 4499-4516; b) A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3301-3303; c) A. J. M. Miller, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11874-11875.
- [218] A. Hazari, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8268-8271.
- [219] R. F. Childs, D. L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 801-808.
- [220] D. J. Morrison, W. E. Piers, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2857-2860.

- [221] S. Döring, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, K. Bergander, *Organometallics* **1998**, *17*, 2183-2187.
- [222] a) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031; b) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1375-1377; c) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625.
- [223] R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, *Organometallics* **1995**, *14*, 4617-4624.
- [224] a) M. T. Reetz, H. Brümmer, M. Kessler, J. Kuhnigk, *Chimia* **1995**, *49*, 501-503; b) M. T. Reetz, H. Brümmer, C. Psiorz, M. Willuhn (S. K. MbH), US 5962718, **1998**.
- [225] a) B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1755-1757; b) Y. Sun, W. E. Piers, S. J. Rettig, *Organometallics* **1996**, *15*, 4110-4112; c) R. Duchateau, S. J. Lancaster, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 4995-5005; d) K. Köhler, W. E. Piers, A. P. Jarvis, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, *17*, 3557-3566; e) M. M. Corradi, G. J. Pindado, M. J. Sarsfield, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 1150-1159; f) D. Hüerländer, N. Kleigrew, G. Kehr, G. Erker, R. Fröhlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, *2002*, 2633-2642; g) S. J. Lancaster, D. L. Hughes, *Dalton Trans.* **2003**, 1779-1789; h) M. Hill, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, O. Kataeva, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11046-11057; i) M. Hill, G. Kehr, G. Erker, O. Kataeva, R. Fröhlich, *Chem. Commun.* **2004**, 1020; j) G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 1402-1412; k) L. Chen, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 73-83; l) J. Ugolotti, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1996-2007; m) C. Chen, F. Eweiner, B. Wibbeling, R. Fröhlich, S. Senda, Y. Ohki, K. Tatsumi, S. Grimme, G. Kehr, G. Erker, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2199-2208; n) M. Hill, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3583-3589; o) Y. Sun, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5132-5143.
- [226] a) S. J. Lancaster, S. Al-Benna, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **2000**, *19*, 1599-1608; b) P. Arndt, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, V. V. Burlakov, V. B. Shur, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1414-1418.
- [227] S. Liu, F.-C. Liu, G. Renkes, S. G. Shore, *Organometallics* **2001**, *20*, 5717-5723.
- [228] J. Ugolotti, G. Dierker, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2622-2625.
- [229] a) B. E. Carpenter, W. E. Piers, R. McDonald, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 291-295; b) B. E. Carpenter, W. E. Piers, M. Parvez, G. P. A. Yap, S. J. Rettig, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 857-867.
- [230] J. Chen, K. Venkatasubbaiah, T. Pakkirisamy, A. Doshi, A. Yusupov, Y. Patel, R. A. Lalancette, F. Jäkle, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8861-8867.
- [231] X. Zhao, E. Otten, D. Song, D. W. Stephan, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2040-2044.
- [232] L. H. Doerr, A. J. Graham, D. Haussinger, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 813-820.
- [233] a) C. Herrmann, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2273-2277; b) C. Herrmann, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2008**, *27*, 2328-2336.
- [234] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- [235] P. Spies, G. Erker, G. Kehr, K. Bergander, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, *Chem. Commun.* **2007**, 5072-5074.
- [236] M. O. Albers, N. J. Coville, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *53*, 227-259.
- [237] A. P. Humphries, S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1710-1714.
- [238] a) B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Köster, G. Seidel, *Magn. Reson. Chem.* **1996**, *34*, 625-630; b) B. Wrackmeyer, O. L. Tok, Y. N. Bubnov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 124-126; c) B. Wrackmeyer, W. Milius, E. V. Klimkina, Y. N. Bubnov, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 775-782; d) E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4696-4705; e) B. Wrackmeyer, Z. García Hernández, J. Lang, O. L. Tok, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1087-1093.
- [239] C. J. Jameson "The Dynamic and Electronic Factors in Isotope Effects on NMR Parameters" in *Isotopes in the Physician and Biomedical Science, Vol. 2* (Eds.: E. Buncl, J. R. Jones), Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, **1991**.
- [240] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 406-411.
- [241] B. A. Frenz, J. A. Ibers in *Transition Metal Hydrides, Vol. 1* (Ed.: E. L. Muetterties), Marcel Dekker, New York, **1971**, pp. 35-37.

- [242] T. J. Marks, J. R. Kolb, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 263-293.
- [243] T. Wiegand, H. Eckert, O. Ekkert, R. Fröhlich, G. Kehr, G. Erker, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4236-4249.
- [244] S. Aldridge, D. L. Kays, A. Al-Fawaz, K. M. Jones, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, R. W. Harrington, W. Clegg, *Chem. Commun.* **2006**, 2578.
- [245] P. Ghosh, P. J. Fagan, W. J. Marshall, E. Hauptman, R. M. Bullock, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6490-6500.
- [246] R. B. King, M. Z. Iqbal, A. D. King Jr, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *171*, 53-63.
- [247] P. M. Treichel, D. A. Komar, P. J. Vincenti, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1984**, *14*, 383-400.
- [248] F. M. Conroy-Lewis, S. J. Simpson, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 221-228.
- [249] D. H. Lee, S. I. Kim, J. I. Kim, Y. H. Oh, S. K. Kam, *J. Korean Chem. Soc.* **1997**, *41*, 645-653.
- [250] T.-Y. Cheng, R. M. Bullock, *Organometallics* **2002**, *21*, 2325-2331.
- [251] F.-C. Liu, J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6106-6107.
- [252] C. E. Plečnik, F.-C. Liu, S. Liu, J. Liu, E. A. Meyers, S. G. Shore, *Organometallics* **2001**, *20*, 3599-3606.
- [253] A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, J. Fernández-Baeza, S. García-Yuste, A. Otero, J. Sánchez-Prada, E. Villaseñor, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *609*, 123-129.
- [254] F. M. Controy-Lewis, S. J. Simpson, L. Brammer, A. Guy Orpen, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 197-207.
- [255] G. C. Welch, L. Cabrera, P. A. Chase, E. Hollink, J. D. Masuda, P. Wei, D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2007**, 3407.
- [256] L. Ballester, A. Gutierrez, M. F. Perpignan, *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 777.
- [257] L. Luo, S. P. Nolan, P. J. Fagan, *Organometallics* **1993**, *12*, 4305-4311.
- [258] a) H. L. Ji, J. H. Nelson, A. DeCian, J. Fischer, L. Solujic, E. B. Milosavljevic, *Organometallics* **1992**, *11*, 401-411; b) L. P. Barthel-Rosa, K. Maitra, J. Fischer, J. H. Nelson, *Organometallics* **1997**, *16*, 1714-1723; c) D. Duraczynska, J. H. Nelson, *Dalton Trans.* **2003**, 449-457; d) D. Duraczynska, J. H. Nelson, *Dalton Trans.* **2005**, 92-103.
- [259] a) P. C. Wailes, H. Weigold, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 405-411; b) E. Gutiérrez-Puebla, Á. Monge, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, M. L. Poveda, L. Rey, C. Ruíz, E. Carmona, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4538-4546; c) M. A. Garralda, R. Hernández, L. Ibarlucea, E. Pinilla, M. R. Torres, M. Zarandona, *Organometallics* **2007**, *26*, 1031-1038; d) R. Ciganda, M. A. Garralda, L. Ibarlucea, C. Mendicute-Fierro, M. C. Torralba, M. R. Torres, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1760-1768.
- [260] a) J. Kubas Gregory, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120-128; b) G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes : Structure, Theory, and Reactivity*, Kluwer Academic, New York, **2001**.
- [261] R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381-2394.
- [262] M. S. Chinn, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5865-5867.
- [263] C. Ammann, F. Isaia, P. S. Pregosin, *Magn. Reson. Chem.* **1988**, *26*, 236-238.
- [264] M. S. Chinn, D. M. Heinekey, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5166-5175.
- [265] a) L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1943-1950; b) P. L. Gaus, S. C. Kao, M. Y. Darensbourg, L. W. Arndt, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4752-4755; c) A. C. Albeniz, D. M. Heinekey, R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3632-3635; d) S. K. S. Tse, P. Xue, Z. Lin, G. Jia, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1512-1522.
- [266] a) A. D. Horton, J. de With, *Organometallics* **1997**, *16*, 5424-5436; b) J. M. Blackwell, W. E. Piers, M. Parvez, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 695-698.
- [267] A. L. E. Larsson, B. A. Persson, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1211-1212.
- [268] a) S. Burling, G. Kociok-Köhn, M. F. Mahon, M. K. Whittlesey, J. M. J. Williams, *Organometallics* **2005**, *24*, 5868-5878; b) J. P. Lee, Z. Ke, M. A. Ramirez, T. B. Gunnoe, T. R. Cundari, P. D. Boyle, J. L. Petersen, *Organometallics* **2009**, *28*, 1758-1775.
- [269] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259-272.
- [270] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643-6646.
- [271] S.-I. Murahashi, *Ruthenium in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2005**.
- [272] J. S. J. McCahill, G. C. Welch, D. W. Stephan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4968-4971.
- [273] a) M. A. Dureen, C. C. Brown, D. W. Stephan, *Organometallics* **2010**, *29*, 6594-6607; b) M. A. Dureen, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8396-8397.

- [274] a) M. Bruce, R. Wallis, *Aust. J. Chem.* **1979**, *32*, 1471-1485; b) M. Bruce, A. Swincer, *Aust. J. Chem.* **1980**, *33*, 1471-1483; c) M. R. Torres, A. Vegas, A. Santos, J. Ros, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 169-177; d) G. Jia, D. W. Meek, *Organometallics* **1991**, *10*, 1444-1450; e) B. Reinhart, D. G. Gusev, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1-3.
- [275] K. M. McWilliams, A. Ellern, R. J. Angelici, *Organometallics* **2007**, *26*, 1665-1673.
- [276] P. J. Thistlethwaite, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *96*, 509-512.
- [277] D. J. Parks, W. E. Piers, G. P. A. Yap, *Organometallics* **1998**, *17*, 5492-5503.
- [278] L. Sominsky, E. Rozental, H. Gottlieb, A. Gedanken, S. Hoz, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1492-1496.
- [279] a) R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129-170; b) F. Alonso, P. Riente, M. Yus, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 379-391; c) G. K. Chuah, S. Jaenicke, Y. Z. Zhu, S. H. Liu, *Curr. Org. Chem.* **2006**, *10*, 1639-1654.
- [280] H. Meerwein, R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *444*, 221-238.
- [281] N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916-4917.
- [282] H. Brunner, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1180-1181.
- [283] a) D. Ma, X. Lu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 890-891; b) B. M. Trost, R. C. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9586-9587.
- [284] Y. Watanabe, T. Ohta, Y. Tsuji, T. Hiyoshi, Y. Tsuji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2440-2444.
- [285] Y. Sasson, G. L. Rempel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *15*, 3221-3224.
- [286] G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051-1069.
- [287] a) S. Gladiali, E. Alberico in *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 2*, 2 ed. (Eds.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**, pp. 145-166; b) M. Kitamura, R. Noyori in *Ruthenium in Organic Synthesis* (Ed.: S.-I. Murahashi), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2004**, pp. 3-52; c) D. Klomp, U. Hanefeld, J. A. Peters in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation* (Eds.: J. G. d. Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2007**, pp. 585-630.
- [288] J. S. M. Samec, J.-E. Backvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237-248.
- [289] C. F. de Graauw, J. A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* **1994**, *1994*, 1007-1017.
- [290] K. Nishide, M. Node, *Chirality* **2002**, *14*, 759-767.
- [291] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201-2237.
- [292] O. Pàmies, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5052-5058.
- [293] a) Y. R. S. Laxmi, J.-E. Backvall, *Chem. Commun.* **2000**, 611-612; b) J.-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 105-111; c) J. Nyhlén, T. Privalov, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5220-5229; d) O. Verho, E. V. Johnston, E. Karlsson, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11216-11222.
- [294] B. Martín-Matute, J. B. Åberg, M. Edin, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6063-6072.
- [295] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2955-2961.
- [296] R. Cohen, C. R. Graves, S. T. Nguyen, J. M. L. Martin, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14796-14803.
- [297] B. Chan, L. Radom, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 6456-6467.
- [298] D. A. Alonso, P. Brandt, S. J. M. Nordin, P. G. Andersson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9580-9588.
- [299] a) M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466-1478; b) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931-7944.
- [300] J.-W. Handgraaf, E. J. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3099-3103.
- [301] D. G. I. Petra, J. N. H. Reek, J.-W. Handgraaf, E. J. Meijer, P. Dierkes, P. C. J. Kamer, J. Brussee, H. E. Schoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2818-2829.
- [302] a) P. Brandt, P. Roth, P. G. Andersson, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4885-4890; b) S. J. M. Nordin, P. Roth, T. Tarnai, D. A. Alonso, P. Brandt, P. G. Andersson, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1431-1436.
- [303] D. Zuccaccia, E. Clot, A. Macchioni, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 430-433.
- [304] G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, E. Clot, A. Macchioni, *Organometallics* **2009**, *28*, 960-967.
- [305] a) J. i. Václavík, M. Kuzma, J. Přech, P. Kačer, *Organometallics* **2011**, *30*, 4822-4829; b) P. Šot, M. Kuzma, J. Václavík, J. Pecháček, J. Přech, J. Januščák, P. Kačer, *Organometallics* **2012**, *31*, 6496-6499.

- [306] Ó. Pablo, D. Guijarro, G. Kovács, A. Lledós, G. Ujaque, M. Yus, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1969-1983.
- [307] X. Guo, Y. Tang, X. Zhang, M. Lei, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12321-12330.
- [308] J.-W. Handgraaf, J. N. H. Reek, E. J. Meijer, *Organometallics* **2003**, *22*, 3150-3157.
- [309] S. Bi, Q. Xie, X. Zhao, Y. Zhao, X. Kong, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 633-638.
- [310] a) M. Bernard, V. Guiral, F. Delbecq, F. Fache, P. Sautet, M. Lemaire, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1441-1446; b) A. J. Blacker, E. Clot, S. B. Duckett, O. Eisenstein, J. Grace, A. Nova, R. N. Perutz, D. J. Taylor, A. C. Whitwood, *Chem. Commun.* **2009**, 6801-6803; c) M. Nordin, R.-Z. Liao, K. Ahlford, H. Adolfsson, F. Himmo, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1095-1104.
- [311] M. Bertoli, A. Choualeb, A. J. Lough, B. Moore, D. Spasyuk, D. G. Gusev, *Organometallics* **2011**, *30*, 3479-3482.
- [312] a) D. E. Prokopchuk, J. F. Sonnenberg, N. Meyer, M. Zimmer-De Iuliis, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2012**, *31*, 3056-3064; b) D. E. Prokopchuk, R. H. Morris, *Organometallics* **2012**.
- [313] K. Abdur-Rashid, S. E. Clapham, A. Hadzovic, J. N. Harvey, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15104-15118.
- [314] F. Hasanayn, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10808-10818.
- [315] Y. Chen, S. Liu, M. Lei, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13524-13527.
- [316] X. Zhang, X. Guo, Y. Chen, Y. Tang, M. Lei, W. Fang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 6003-6012.
- [317] C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, M. Kavana, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090-1100.
- [318] a) Y. Shvo, I. Goldberg, D. Czerkie, D. Reshef, Z. Stein, *Organometallics* **1997**, *16*, 133-138; b) G. Csajernyik, A. H. Éll, L. Fadini, B. Pugin, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 1657-1662.
- [319] C. P. Casey, G. A. Bikzhanova, Q. Cui, I. A. Guzei, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14062-14071.
- [320] J. S. M. Samec, A. H. Éll, J. B. Åberg, T. Privalov, L. Eriksson, J.-E. Bäckvall, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14293-14305.
- [321] T. Privalov, J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, *Organometallics* **2007**, *26*, 2840-2848.
- [322] a) A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, *Organometallics* **2007**, *26*, 4135-4144; b) A. Comas-Vives, G. Ujaque, A. Lledós, *Organometallics* **2008**, *27*, 4854-4863.
- [323] A. Landwehr, B. Dudle, T. Fox, O. Blacque, H. Berke, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5701-5714.
- [324] A. Friedrich, S. Schneider, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 72-73.
- [325] N. Sieffert, M. Bühl, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8056-8070.
- [326] A. J. Johansson, E. Zuidema, C. Bolm, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13487-13499.
- [327] A. Nova, D. Balcells, N. D. Schley, G. E. Dobereiner, R. H. Crabtree, O. Eisenstein, *Organometallics* **2010**, *29*, 6548-6558.
- [328] J. Ahmad, *PhD thesis*, RWTH Aachen University (Aachen), **2012**.
- [329] siehe z.B. W. Baratta, K. Siega, P. Rigo, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7479-7486.
- [330] A. Aranyos, G. Csajernyik, K. J. Szabo, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **1999**, 351-352.
- [331] R. K. Harris, N. Sheppard, *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *23*, 231-235.
- [332] A. Sacco, G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Piergiovanni, M. A. Pellinghelli, M. Lanfranchi, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *356*, 397-409.
- [333] a) E. Ben-Ari, G. Leitius, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15390-15391; b) J. Zhang, G. Leitius, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113-1115; c) E. Khaskin, M. A. Iron, L. J. W. Shimon, J. Zhang, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8542-8543.
- [334] a) J. Li, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13584-13585; b) X. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 120-130; c) L. Schwartsburd, M. A. Iron, L. Konstantinovski, Y. Diskin-Posner, G. Leitius, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **2010**, *29*, 3817-3827; d) X. Yang, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12836-12843; e) X. Yang, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 964-970.
- [335] H. E. Bryndza, L. K. Fong, R. A. Paciello, W. Tam, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1444-1456.
- [336] a) R. L. Martin, P. J. Hay, L. R. Pratt, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3565-3573; b) N. Sieffert, M. Bühl, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4622-4624.
- [337] a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5656-5667; b) S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10439-10452; c) L. Goerigk, S. Grimme, *J.*

- Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 291-309; d) W. Hujo, S. Grimme, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13942-13950.
- [338] a) S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117-129; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669-681; c) J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094.



Vorabveröffentlichungen,  
Lebenslauf  
und  
Eidesstattliche Erklärung



## Vorabveröffentlichungen

Teile der vorgelegten Dissertation wurden bereits vorab in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht:

- *CO<sub>2</sub> Insertion into Metal-Carbon Bonds: A Computational Study of Rh<sup>I</sup> Pincer Complexes*  
T. G. Ostapowicz, M. Hölscher, W. Leitner, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 10329-10338.
- *Catalytic Hydrocarboxylation of Olefins with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> - A DFT Computational Analysis -*  
T. G. Ostapowicz, M. Hölscher, W. Leitner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *34*, 5632-5641.
- *Bifunctional Ruthenium(II) Hydride Complexes with Pendant Strong Lewis Acid Moieties: Structure, Dynamics, and Cooperativity*  
T. G. Ostapowicz, C. Merckens, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2104-2107.



---

## Lebenslauf

### **Persönliche Daten**

<i>Name</i>	Ostapowicz
<i>Vorname</i>	Thomas Georg
<i>Geburtstag</i>	13. Februar 1984
<i>Geburtsort</i>	Berlin
<i>Staatsangehörigkeit</i>	deutsch
<i>Aktuelle Anschrift</i>	Lochnerstraße 65/67 52064 Aachen

### **Ausbildung**

<i>Aug. 1990 – Juli 1994</i>	Grunewald-Grundschule, Berlin
<i>Aug. 1994 – Juni 2003</i>	Evangelisches Gymnasium zum Grauen Kloster, Berlin-Wilmersdorf
<b>Juni 2003</b>	<b>Allgemeine Hochschulreife</b>
<i>Okt. 2003 – Sept. 2005</i>	Grundstudium Chemie (Dipl.) an der Philipps-Universität Marburg
<b>Sept. 2005</b>	<b>Vordiplom Chemie</b>
<i>Okt. 2005 – Nov. 2008</i>	Hauptstudium Chemie (Dipl.) an der Philipps-Universität Marburg
<i>Okt. 2006 – Feb. 2007</i>	Forschungssemester an der ETH Zürich, Schweiz Institut für Organische Chemie Prof. Dr. A. Vasella
<i>Feb. 2008 – Okt. 2008</i>	Diplomarbeit an der Philipps-Universität Marburg Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie Prof. Dr. M. Bröring
<b>Nov. 2008</b>	<b>Diplom Chemie</b>
<i>seit April 2009</i>	Promotion an der RWTH Aachen University Lehrstuhl für Technische Chemie und Petrolchemie Prof. Dr. W. Leitner
<i>Aug. 2009 – Juli 2012</i>	Kekulé-Stipendium des Fonds der Chemischen Industrie (VCI)



## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „*Aktivierung kleiner Moleküle mit maßgeschneiderten Rhodium- und Rutheniumkomplexen*“ selbständig verfasst, keine Textabschnitte von Dritten oder aus eigenen Prüfungsarbeiten ohne Kennzeichnung übernommen und alle von mir benutzten Hilfsmittel und Quellen angegeben habe. Dritte haben weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Vermittlungstätigkeiten oder für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Weiterhin versichere ich, dass die vorgelegte Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht wurde. Ein Promotionsgesuch wurde von mir an noch keiner anderen Universität oder Fakultät gestellt. Ich erkläre, dass durch die Veröffentlichung als Dissertation der RWTH Aachen bestehende Schutzrechte – insbesondere Urheberrechte – nicht verletzt werden und ich zur Anfertigung der Arbeit die Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis der RWTH Aachen zur Kenntnis genommen und eingehalten habe.

Aachen, 17. Juli 2013 \_\_\_\_\_