

Maßgeschneiderte molekulare Katalysatoren auf Cyclohexylbasis und Reaktionskonzepte für die Nutzung von CO₂ als C1-Baustein

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

Robin Spitzner, M. Sc. RWTH

aus Kempen

Berichter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Jürgen Klankermayer

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Iris Oppel

Tag der mündlichen Prüfung: 01.10.2024

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek verfügbar

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, *Robin Spitzner*, dass diese Dissertation und die darin dargelegten Inhalte die eigenen sind und selbstständig als Ergebnis der eigenen originären Forschung, generiert wurden.

Hiermit erkläre ich an Eides statt

1. Diese Arbeit wurde vollständig oder größtenteils in der Phase als Doktorand dieser Fakultät und Universität angefertigt;
2. Sofern irgendein Bestandteil dieser Dissertation zu vor für einen akademischen Abschluss oder eine andere Qualifikation an dieser oder einer anderen Institution verwendet wurde, wurde dies klar angezeigt;
3. Wenn immer andere eigene- oder Veröffentlichungen Dritter herangezogen wurden, wurden diese klar benannt;
4. Wenn aus anderen eigenen- oder Veröffentlichungen Dritter zitiert wurde, wurde stets die Quelle hierfür angegeben. Diese Dissertation ist vollständig meine eigene Arbeit, mit der Ausnahme solcher Zitate;
5. Alle wesentlichen Quellen von Unterstützung wurden benannt;
6. Wenn immer ein Teil dieser Dissertation auf der Zusammenarbeit mit anderen basiert, wurde von mir klar gekennzeichnet, was von anderen und was von mir selbst erarbeitet wurde;
7. Teile dieser Arbeit wurden zuvor veröffentlicht, und zwar in:

Fuel Science - From Production to Propulsion, 11. internationale Konferenz, 23. – 25. Mai **2023**
Posterpräsentation „Separable and recyclable Catalyst System for the reduction of carbon dioxide to Dimethoxymethane“.

NAMOSYN Projekt (BMFB) - Nachhaltige Mobilität mit synthetischen Kraftstoffen, öffentlicher Projektabschlussbericht **2023**.

Datum, Unterschrift (Robin Spitzner)

Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Entwicklung von Reaktionskonzepten und Katalysatorsystemen auf Basis von Ruthenium und neuartigen tripodalen Cyclohexylliganden für die partielle Reduktion von CO₂ mit molekularem Wasserstoff.

Im ersten Kapitel der Arbeit wird eine kurze Einführung gegeben und die aktuelle Situation verschiedener Wirtschaftssektoren in Bezug auf ihre CO₂-Emissionen in der EU eingehend beleuchtet. Die Nutzung von CO₂ als C1-Baustein wird als ein möglicher Ansatz für die nachhaltige Transformation der aktuell auf fossilen Rohstoffen basierenden Industrie identifiziert und die ökonomischen Randbedingungen und chemischen Herausforderungen werden dargestellt. Zuletzt werden die Aufgabenstellung und Struktur dieser Arbeit vorgestellt.

Das zweite Kapitel behandelt die Synthese und Charakterisierung der Katalysatorstrukturen auf Basis von tripodalen Cyclohexylliganden und deren Rutheniumkomplexe. Diese neuartige Leitstruktur soll unter Variation des Ligandengerüsts mittels Einführung funktioneller Gruppen mit unterschiedlichen Eigenschaften untersucht werden, sodass Struktur-Wirkungsbeziehungen der Katalysatoren offengelegt und diskutiert werden können.

In Kapitel 3 werden die synthetisierten Ruthenium-Komplexe der Cyclohexylliganden in der katalytischen Hydrierung von CO₂ zu verschiedenen Produkten genutzt. Im Einzelnen wird die Synthese von Dialkoxymethan, cyclischen- und linearen Acetalen und schließlich die Herstellung von Methanol in der Reihenfolge der Oxidationsstufen des zentralen Kohlenstoffatoms untersucht. Dabei werden die cyclohexylbasierten Katalysatoren anhand wichtiger Kennzahlen in den ausgewählten Transformationen von CO₂ mit dem aktuellen Stand der Technik verglichen.

Kapitel 4 befasst sich mit der Entwicklung einer Immobilisierungs- und Recyclingstrategie für das vorgestellte Katalysatorsystem. Dabei wird die Immobilisierung von Katalysatoren an festen, polymerbasierten Säureträgern untersucht. Diese Art der Immobilisierung wird in der Synthese von Dimethoxymethan, cyclischen und linearen Acetalen sowie Methanol angewandt. Im Detail wird hierfür ein sogenanntes Ionomer (Nafion NR50) eingesetzt, das durch seine interessanten spezifischen Eigenschaften wie hohe Brönsted-Acidität, Lewis-Acidität und hohe Stabilität wichtige Voraussetzungen für eine einfache Abtrennung und Recyclingfähigkeit erfüllt.

Abstract

This thesis deals with the development of reaction concepts and catalyst systems based on ruthenium and novel tripodal cyclohexylligands for the partial reduction of CO₂ with molecular hydrogen.

In the first chapter, a short introduction is given and the current situation of different economic sectors with regard to their CO₂ emissions in the EU is examined in detail. The usage of CO₂ as a C1 building block is identified as a possible approach for the sustainable transformation of the current fossil-based industry and the economic constraints and chemical challenges are discussed. Finally, the objective and structure of this thesis are presented.

The second chapter deals with the synthesis and characterisation of catalyst structures based on tripodal cyclohexylligands and their ruthenium complexes. This novel lead structure will be investigated by varying the ligand backbone through the introduction of functional groups with different properties, so that structure-activity relationships of the catalysts can be revealed and discussed.

In Chapter 3, the synthesised ruthenium complexes of the cyclohexylligands are used in the catalytic hydrogenation of CO₂ to various products. In detail, the synthesis of dialkoxymethane, cyclic and linear acetals and finally the production of methanol are investigated in the order of the oxidation level of the central carbon atom. The cyclohexylbased catalysts are compared with the current state of the art based on important key values in selected transformations of CO₂.

Chapter 4 deals with the development of an immobilisation and recycling strategy for the catalyst system presented. The immobilisation of catalysts on solid polymer-based acid supports is investigated. This type of immobilisation is used in the synthesis of dimethoxymethane, cyclic and linear acetals and methanol. In detail, a so-called ionomer (Nafion NR50) is used for this purpose, which fulfils important requirements for easy separation and recyclability due to its interesting specific properties such as high Brönsted acidity, Lewis acidity and high stability.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung.....	I
Zusammenfassung.....	II
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis.....	IV
Abkürzungsverzeichnis	VI
Verbindungsverzeichnis / Nomenklatur.....	VIII
1. Einleitung und Struktur der Arbeit.....	1
1.1 Alternative Kohlenstoffquelle: CO ₂ als C1-Baustein.....	2
1.2 Aufgabenstellung und Struktur dieser Arbeit.....	5
2. Synthese und Charakterisierung	6
2.1 Einführung: Cyclohexylbasierte tripodale Liganden	6
2.2 Synthese der Cy.-basierten Liganden (td-R ¹ -pcy-R ²)	8
2.3 Charakterisierung und Synthese Cy.-basierter Komplexe	16
2.3.1 Charakterisierung der [Mo(td-R ¹ -pcy-R ²)(CO) ₃] Komplexe.....	16
2.3.2 Synthese der [Ru(td-R ¹ -pcy-R ²)(tmm)] Komplexe	21
3. Katalytische Hydrierung von CO ₂	27
3.1 Katalytische Hydrierung von CO ₂ zur Formaldehyd-Stufe.....	27
3.1.1 Synthese von Dimethoxymethan.....	32
3.1.2 Synthese von cyclischen und linearen Acetalen.....	38
3.2 Katalytische Hydrierung von CO ₂ zu Methanol.....	52
4. Recycling- und Immobilisierungsstrategien.....	63
4.1 Einführung: Immobilisierung tripodaler Liganden	64
4.2 Immobilisierung der Katalysatoren mit Ionomeren	66
4.2.1 Immobilisiertes Katalysatorsystem: Synthese von Dimethoxymethan	66
4.2.2 Immobilisiertes Katalysatorsystem: Synthese cyclischer Acetale.....	78
4.2.3 Immobilisiertes Katalysatorsystem: Synthese von Methanol.....	97
5. Zusammenfassung	106
6. Experimenteller Teil.....	110
6.1 Allgemeine Informationen, Chemikalien, Lösungsmittel	110
6.2 Analytische und präparative Methoden.....	111
6.2.1 Präparative Chromatographie.....	111

6.2.2	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)	111
6.2.3	Infrarotspektroskopie (IR)	112
6.2.4	Massenspektrometrie (HRMS)	112
6.2.5	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (OES-ICP)	112
6.3	Synthesevorschriften	113
6.3.1	Synthesen der Vorstufen (Vx)	113
6.3.2	Synthesen der Cyclohexylliganden (td-R ¹ -pcy-R ²) (Lx)	117
6.3.3	Synthesen der Cyclohexylkomplexe [Mo(td-R ¹ -pcy-R ²)(CO) ₃]	124
6.3.4	Synthesen der Cyclohexylkomplexe [Ru(td-R ¹ -pcy-R ²)(tmm)]	131
6.4	Versuchsvorschriften für die katalytische CO ₂ -Hydrierung	138
6.4.1	Allgemeine Vorschrift: Synthese von Dimethoxymethan	139
	6.4.1.1 Homogenes System mit löslichen Säureadditiven	139
	6.4.1.2 Immobilisiertes Katalysatorsystem mit Nafion NR50	140
6.4.2	Allgemeine Vorschrift: Synthese von cycl.- und linearen Acetalen	141
	6.4.2.1 Homogenes System mit löslichen Säureadditiven	141
	6.4.2.2 Immobilisiertes Katalysatorsystem mit Nafion NR50	143
6.4.3	Allgemeine Vorschrift: Synthese von Methanol	144
	6.4.3.1 Homogenes System mit löslichen Säureadditiven	144
	6.4.3.2 Immobilisiertes Katalysatorsystem mit Nafion NR50	145
6.4.4	Bestimmung der Turnover Frequency TOF _{ini}	146
6.5	Quellungsexperimente mit Nafion NR50 Pellets	147
6.6	Strukturberechnungen und Geometrieoptimierungen	151
	Literaturverzeichnis	152
	Anhang	157
	Danksagung	181

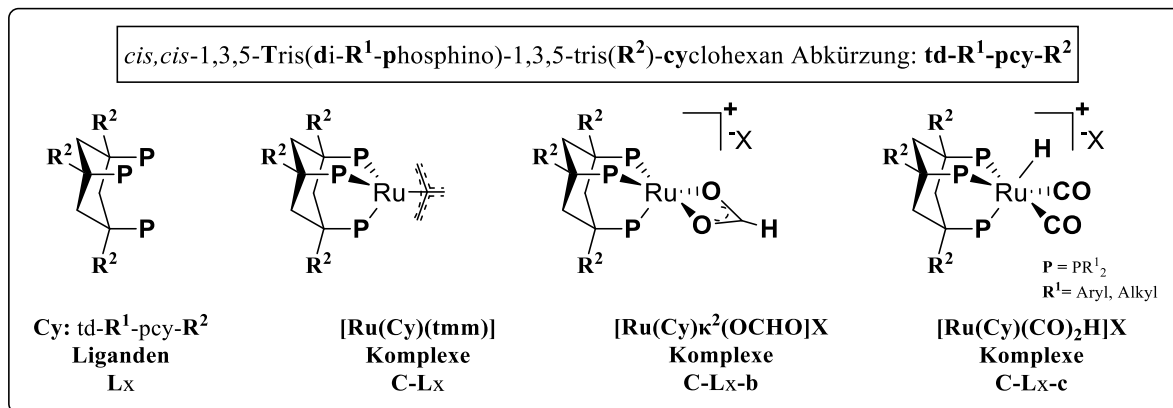
Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
acac	acetylacetonato
AcOH	Essigsäure
AF	Alkylformiat
Al(OTf) ₃	Aluminium trifluoromethansulfonat
Ar	aromatisch (Rest)
br	breit
cod	1,5-Cyclooctadien
CO	Kohlenstoffmonoxid
d	Dublett
dd	Dublett von Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DME	Dimethylether
DMF	Dimethylformamid
DMM	Dimethoxymethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMSO- <i>d</i> ₆	deutერიertes Dimethylsulfoxid
E	Energie
EF	Ethylformiat
eq.	Äquivalente
<i>et al.</i>	et alia (<i>lat.</i> und weitere)
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
EtOAc	Ethylacetat
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
hv	hochvakuum
<i>in situ</i>	<i>lat.</i> vor Ort
<i>i</i>	iso
<i>J</i>	Kopplungskonstante
KO ^t Bu	Kalium- <i>tert</i> -butanolat
LDA	Lithium-di- <i>iso</i> -propylamid
M	Molar
m	Multiplett
<i>m</i>	meta
MeOH	Methanol
MF	Methylformiat
min	Minute(n)
mmol	Millimol
2-MTHF	2-Methyltetrahydrofuran

<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i>	ortho
OAc	Acetat
p.A.	pro Analysis
<i>p</i>	<i>para</i>
<i>p</i> -TsOH	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
<i>p</i> -TsCl	<i>para</i> -Toluolsulfonsäurechlorid
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur (22 °C)
S	Selektivität
s	Singulett
<i>T</i>	Temperatur
<i>t</i>	Zeit
t	Triplett
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
THF	Tetrahydrofuran
TON	Turnover Number
TOF	Turnover Frequency
TOF _{ini}	initial Turnover Number
tmm	Trimethylenmethan
Triphos	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
UV	Ultraviolett
Xyl	3,5-Dimethylphenyl
Y	Yield (engl. Ausbeute)
μmol	Mikromol
δ	chemische Verschiebung
Δ	Delta (Differenz)

Verbindungsverzeichnis / Nomenklatur

Allgemeine Nummerierung und Abkürzungen



Nummerierung und Abkürzungen der Cyclohexylliganden (td- R^1 -pcy- R^2)

L1	td-Ph-pcy-H (<i>tdppcy</i>)	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan
L2	td-Ph-pcy-CO ₂ Me (<i>tdppcyme</i>)	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan
L3	td-Ph(<i>p</i> -OMe)-pcy-CO ₂ Me	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(di(4-methoxyphenyl)phosphino)-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan
L4	td-Ph(<i>p</i> -CF ₃)-pcy-CO ₂ Me	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(di(4-trifluoromethylphenyl)phosphino)-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan
L5	td-Ph(<i>p</i> -F)-pcy-CO ₂ Me	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(di(4-Fluorophenyl)phosphino)-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan
L6	td-Xyl-pcy-CO ₂ Me	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(di(3,5-dimethylphenyl)phosphino)-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan
L7	td-Cy-pcy-CO ₂ Me	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(dicyclohexylphosphino)-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan
L8	td- ^{<i>i</i>} Pr-pcy-CO ₂ Me	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diisopropylphosphino)-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan
L9	td-Ph-pcy-CN	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris(cyano)cyclohexan
L10	td-Ph-pcy-CO ₂ ^{<i>i</i>} Pr	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris(isopropylloxycarbonyl)cyclohexan
L11	td-Ph-pcy-CO ₂ Na	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris((sodiooxy)carbonyl)cyclohexan
L12	td-Ph-pcy-CO ₂ C ₈ H ₁₇	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris(octylloxycarbonyl)cyclohexan
L13	td-Ph-pcy-CH ₂ OMe	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris(methoxymethyl)cyclohexan
L14	td-Ph-pcy-CH ₂ OC ₈ H ₁₇	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris(methoxyoctyl)cyclohexan
L15	td-Ph-pcy-CH ₂ OEtOMe	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(diphenylphosphino)-1,3,5-tris((methoxyethoxy)methyl)cyclohexan

Nummerierung und Abkürzungen der [Ru(Cy)(tmm)] Komplexe

C-L1	[Ru(td-Ph- <i>pcy</i> -H)(tmm)]
C-L2	[Ru(td-Ph- <i>pcy</i> -CO ₂ Me)(tmm)]
C-L3	[Ru(td-Ph(<i>p</i> -OMe)- <i>pcy</i> -CO ₂ Me)(tmm)]
C-L4	[Ru(td-Ph(<i>p</i> -CF ₃)- <i>pcy</i> -CO ₂ Me)(tmm)]
C-L5	[Ru(td-Ph(<i>p</i> -F)- <i>pcy</i> -CO ₂ Me)(tmm)]
C-L6	[Ru(td-Xyl- <i>pcy</i> -CO ₂ Me)(tmm)]
C-L7	[Ru(td-Cy- <i>pcy</i> -CO ₂ Me)(tmm)]
C-L8	[Ru(td- <i>i</i> Pr- <i>pcy</i> -CO ₂ Me)(tmm)]
C-L9	[Ru(td-Ph- <i>pcy</i> -CN)(tmm)]
C-L10	[Ru(td-Ph- <i>pcy</i> -CO ₂ <i>i</i> Pr)(tmm)]
C-L11	[Ru(td-Ph- <i>pcy</i> -CO ₂ Na)(tmm)]
C-L12	[Ru(td-Ph- <i>pcy</i> -CO ₂ C ₈ H ₁₇)(tmm)]
C-L13	[Ru(td-Ph- <i>pcy</i> -CH ₂ OMe)(tmm)]
C-L14	[Ru(td-Ph- <i>pcy</i> -CH ₂ OC ₈ H ₁₇)(tmm)]
C-L15	[Ru(td-Ph- <i>pcy</i> -CH ₂ OEtOMe)(tmm)]

Nummerierung und Abkürzungen der [Mo(Cy)(CO)₃] Komplexe

C-L1a	[Mo(td-Ph- <i>pcy</i> -H)(CO) ₃]
C-L2a	[Mo(td-Ph- <i>pcy</i> -CO ₂ Me)(CO) ₃]
C-L9a	[Mo(td-Ph- <i>pcy</i> -CN)(CO) ₃]
C-L11a	[Mo(td-Ph- <i>pcy</i> -CO ₂ Na)(CO) ₃]
C-L12a	[Mo(td-Ph- <i>pcy</i> -CO ₂ C ₈ H ₁₇)(CO) ₃]
C-L13a	[Mo(td-Ph- <i>pcy</i> -CH ₂ OMe)(CO) ₃]
C-L14a	[Mo(td-Ph- <i>pcy</i> -CH ₂ OC ₈ H ₁₇)(CO) ₃]
C-L15a	[Mo(td-Ph- <i>pcy</i> -CH ₂ OEtOMe)(CO) ₃]
C-L16a	[Mo(td-Ph- <i>pcy</i> -CH ₂ OH)(CO) ₃]

Nummerierung und Abkürzungen der Cyclohexyl Vorstufen

V1	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(methoxycarbonyl)cyclohexan
V2	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(octyloxycarbonyl)cyclohexan
V3	<i>cis,cis</i> -Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure
V4	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(2-(Perfluorooctyl)ethoxycarbonyl)cyclohexan
V5	<i>cis,cis</i> -1,3,5-Tris(Carbonitril)cyclohexan

Nummerierung Abkürzungen der Triphos-basierten Liganden und Katalysatoren

T1	1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan
T2	((methylsilantriyl)Tris(methylen))tris(diphenylphoshin) <u>^{Me}Si-Triphos</u>
T3	((<i>n</i> -dodecylsilantriyl)Tris(methylen))tris(diphenylphoshin) <u>^{<i>n</i>-Dodecyl}Si-Triphos</u>
T4	<i>N,N,N</i> -Tris(diphenylphosphinomethyl)amin <u>N-Triphos</u>
T5	<i>N,N,N,N</i> -Tris(diphenylphosphinomethyl)(methyl)ammonium <u>Me-⁺N-Triphos</u>
C-T1	[Ru(triphos)(tmm)]
C-T2	[Ru(^{Me} Si-Triphos)(tmm)]
C-T3	[Ru(^{<i>n</i>-Dodecyl} Si-Triphos)(tmm)]
C-T4	[Ru(N-triphos)(tmm)]
C-T5	[Ru(Me- ⁺ N-triphos)(tmm)]

Allgemeine Nummerierung der Verwendeten Strukturen

1	<i>cis, cis</i> -1,3,5-Cyclohexantriol
2	<i>cis, cis</i> -1,3,5-Cyclohexantritosylat
3	Molybdänhexacarbonyl
4	Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) (Ruthenium-Präkursor)

1. Einleitung und Struktur der Arbeit

Die Chemie-, Energie- und Transportwirtschaft nutzen kohlenstoffbasierte Bausteine als Energieträger und als Ausgangsstoffe für die Synthese vielfältiger chemischer Produkte. Kohlenstoffhaltige Bausteine werden zu einem großen Teil aus nicht erneuerbaren fossilen Ressourcen wie Erdöl, Erdgas und Kohle gewonnen. Deren Nutzung führt zu einer Freisetzung des Treibhausgas Kohlenstoffdioxid (CO₂) und nachweislich zum Vorantrieb des anthropogenen Klimawandels.^[1] Ein Vergleich der globalen CO₂-Emissionen der Jahre 1990 und 2021 offenbart einen starken Anstieg von 2,27 auf 3,78 Mt CO₂/Jahr in allen gezeigten Sektoren (Tabelle 1, links), sodass die globale atmosphärische CO₂-Konzentration im Jahr 2021 bereits auf 415 ppm angestiegen ist.^[2]

Tabelle 1: Vergleich der globalen und EU-weiten CO₂-Emissionen nach Sektoren von 1990 und 2021.^[2b]

Sektoren		CO ₂ -Emission fossilen Ursprungs 1990 vs. 2021:	
		Global	EU
	Strom / Wärme / Energie	+87 %	-39 %
	Industrie (z.B. Chemie)	+65 %	-41 %
	Gebäude (stationär)	+2 %	-32 %
	Transport (mobil)	+65 %	+16 %
	Andere Sektoren	+101 %	-23%

Die in diesem Zusammenhang beobachtete Verdoppelung der Temperaturanstiegsrate innerhalb der letzten 50 Jahre verdeutlicht die Notwendigkeit einer raschen und drastischen Reduktion der Treibhausgasemissionen in allen Wirtschaftssektoren.^[3] Während im Gegensatz zur globalen Lage in der Europäischen Union (EU) in den Sektoren Energie, Industrie und Gebäude die Emissionen im Zeitraum von 1990 bis 2021 um durchschnittlich 37 % abnahmen, wurde ein Anstieg von 16 % im Transportsektor verzeichnet (Tabelle 1, rechts). Dieser hat mit einem Anteil von ca. 25 % der gesamten CO₂-Emissionen^[4] selbst bei potentieller Überproduktion an regenerativer Energie die besondere Herausforderung, dass große Teile der Infrastruktur und der Flotte dieses Sektors auf die Verwendung flüssiger Kraftstoffe ausgerichtet sind.^[5] Daher wird die Ersetzung dieser Infrastruktur durch alternative Systeme wie beispielsweise deutlich

effizientere, batteriebetriebene, nicht auf flüssige Kraftstoffe angewiesene Elektrofahrzeuge bereits mit hoher Dringlichkeit betrieben.^[6] Der messbare Fortschritt dieser Transformation hin zu einer erfolgreichen Defossilisierung dieses Sektors ist kurz- und mittelfristig zu langsam, um die Ziele des Pariser Klimaabkommens zu erreichen.^[7] Aus diesem Grund ist die Verwendung von neuartigen, emissionsarmen synthetischen flüssigen Kraftstoffen und damit die Nutzung der ohnehin bestehenden Flotte und Infrastruktur des Transportsektors ein potentieller Ansatz zur Verringerung der Emissionen. Insbesondere die benötigte hohe Energiedichte des Flug- und Schiffsverkehrs machen diesen Ansatz möglicherweise auch langfristig interessant, da die Verwendung von Batterie- oder Wasserstoffbasierten alternativen Antrieben hier bisher schwer umsetzbar ist.^[8]

Die Entwicklung neuer Katalysatorsysteme insbesondere im Bereich der grünen Chemie birgt großes Potential, um mögliche neue Reaktionswege auf dem Gebiet der synthetischen Kraftstoffe zu erschließen.^[9] Die Entwicklung solcher hochaktiven Katalysatoren für die Synthese von Kraftstoffen und wichtigen Plattformchemikalien auf Basis von CO₂ als erneuerbare Kohlenstoffquelle ist Gegenstand dieser Arbeit. Im folgenden Kapitel wird daher zunächst im Allgemeinen die Verwendung von CO₂ als Kohlenstoffbaustein vorgestellt.

1.1 Alternative Kohlenstoffquelle: CO₂ als C1-Baustein

Eine erfolgsversprechende nachhaltige Alternative zu fossilen Kohlenstoffquellen wie Erdöl, Erdgas und Kohle stellt die Verwendung von CO₂ als C1-Baustein dar.^[10] So kann die Nutzung von anthropogenem CO₂ für die Herstellung von Kraftstoffen und Chemikalien zu einem geschlossenen Kohlenstoffkreislauf beitragen (Abbildung 1).

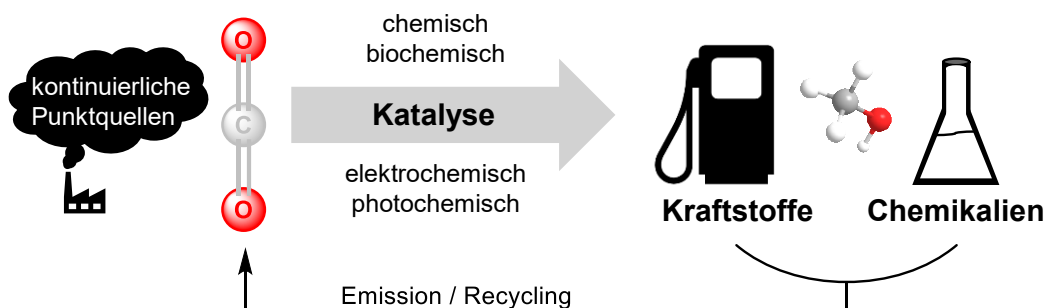


Abbildung 1: Konzept zur Nutzung von CO₂ für die Synthese von Kraftstoffen und Chemikalien.^[10a]

Nicht alle der in Tabelle 1 gezeigten Sektoren kommen für die Nutzung als Quelle anthropogener CO₂-Emissionen in Frage. Ein wichtiger Faktor ist die kontinuierliche Verfügbarkeit des

Rohstoffs CO_2 , die beispielsweise in den Sektoren Transport und Gebäude nicht gegeben ist.^[10c] Zusätzlich sind sogenannte Punktquellen (große, geographisch konzentrierte Emissionsmengen) wünschenswert. Der Energieerzeugungs- und Industriesektor, insbesondere sehr große Anlagen mit hohen Abgasströmen, erfüllen diese beiden wichtigen Voraussetzungen. Die Aufbereitungskosten solcher Abgasströme mit geringen CO_2 -Konzentrationen von maximal 14 vol.-% sind sehr unterschiedlich und variieren preislich aufgrund spezifischer Verunreinigungen wie beispielsweise Schwefeloxide (SO_x) und Stickoxide (NO_x) zwischen 15 - 90 \$/t.^[10c] Eine weitere Methode der CO_2 -Gewinnung ist die direkte Abtrennung von CO_2 aus der Luft, welche wegen der aktuell hohen Kosten von 94 - 232 \$/t kommerziell noch unrentabel ist.^[11] Fest steht, dass die Weiterentwicklung und Optimierung von CO_2 -Abtrenn- und Adsorptionstechniken von entscheidender Bedeutung sein wird, um eine kostengünstige Verfügbarkeit zu ermöglichen.^[12]

Neben den ökonomischen Randbedingungen ist die direkte Umsetzung von CO_2 auch chemisch eine enorme Herausforderung. Die hohe Bindungsenthalpie der beiden charakteristischen Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindungen von jeweils 531 kJ/mol (bei 298 K)^[13] und eine hohe thermodynamische Stabilität ($\Delta G_f^\circ = -396$ kJ/mol)^[10c] eines CO_2 -Moleküls erschweren dessen synthetische Zugänglichkeit. Daher ist die Verwendung von spezifischen Katalysatoren und hochreaktiven Substraten hilfreich, um die sonst notwendigen drastischen Reaktionsbedingungen wie hohe Drücke und Temperaturen zu reduzieren.^[14] Wichtige Beispiele der Nutzung von hochreaktiven Substraten in Kombination mit CO_2 ohne eine formale Reduktion des zentralen Kohlenstoffatoms sind in Abbildung 2 gezeigt.

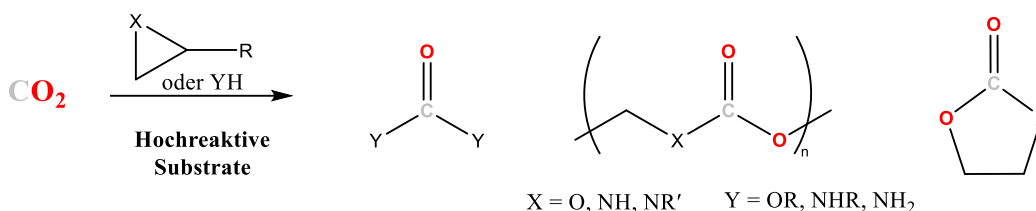


Abbildung 2: Beispiele für die Nutzung von CO_2 als C1-Synthesebaustein ohne formale Reduktion des zentralen Kohlenstoffatoms für die Synthese ausgewählter Produktklassen.^[15]

Aktuell werden insgesamt etwa 110 Mt CO_2 pro Jahr in chemischen Transformationen genutzt. Die industrielle Herstellung von Harnstoff (70 Mt CO_2 pro Jahr), sowie anorganischen Carbonaten und Pigmenten (ca. 30 Mt CO_2 pro Jahr) sind dabei die mengenmäßig relevantesten Prozesse. Die restlichen 10 Mt sind kleineren Prozessen wie der Produktion von Salicylsäure (20 kt CO_2 pro Jahr), Lactonen, cyclischen organischen Carbonaten, Polycarbonaten, Polycarbamaten und Polyurethanen zuzuordnen.^[16]

Eine weitere wichtige Nutzung von CO_2 stellt die vollständige oder partielle Reduktion mit molekularem Wasserstoff (H_2) dar. Hier wurde insbesondere bei der partiellen Reduktion in den letzten Jahrzehnten enormer Aufwand betrieben, weitere Reaktionspfade mit Hilfe geeigneter Katalysatoren zu erschließen.^[17] Wie in Abbildung 3 dargestellt, existieren eine große Anzahl verschiedener Transformationen von CO_2 mit unterschiedlichen Oxidationsstufen des zentralen Kohlenstoffatoms der allgemeinen Produktklassen.

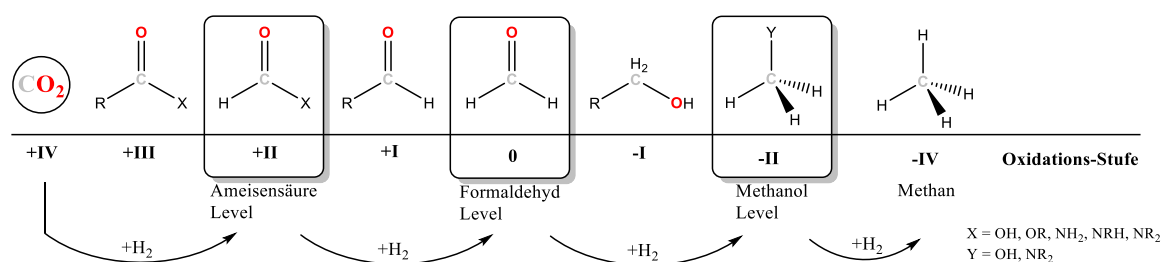


Abbildung 3: Reduktion von Kohlenstoffdioxid mit molekularem Wasserstoff zu verschiedenen allgemeinen Produktklassen geordnet nach der Oxidationsstufe des zentralen Kohlenstoffatoms.^[17b]

Bei der katalytischen Umsetzung von CO_2 mit einem Äquivalent molekularem Wasserstoff entsteht Ameisensäure. Konsekutive Reaktionen mit beispielsweise Alkoholen oder Aminen ermöglichen darüber hinaus den synthetischen Zugang zu weiteren wichtigen Produktklassen der Oxidationsstufe +II wie Amide oder Ester. Zusätzlich können Produkte in der Oxidationsstufe 0 von Formaldehyd wie z.B. Dialkoxymethane und cyclische Acetale und der Oxidationsstufe -II (Methanol) erhalten werden. Die vollständige Reduktion von CO_2 zu Methan (Oxidationsstufe -IV) ist auch unter dem Namen ihres Entdeckers, des Nobelpreisträgers *P. Sabatier*, bekannt.^[18] Diese Transformation benötigt vier Äquivalente H_2 und ist, wie auch die partielle Reduktion mit 1-3 Äquivalenten H_2 , stark von der Verfügbarkeit von grünem Wasserstoff abhängig. Eine detaillierte Kostenanalyse verschiedener Möglichkeiten der Wasserstoffherzeugung auf Basis regenerativer Energie und Rohstoffe ist an anderer Stelle zu finden.^[19] Die Anzahl hochaktiver, stabiler und recyclingfähiger Katalysatorsysteme für die dargestellten Reaktionen von CO_2 ist nach wie vor stark begrenzt und erfordert neue Alternativen. Der Stand der Technik für die einzelnen Hydrierstufen von CO_2 wird in den entsprechenden Kapiteln detailliert vorgestellt. Die Entwicklung und Optimierung geeigneter Katalysatorsysteme ist Gegenstand dieser Arbeit.

1.2 Aufgabenstellung und Struktur dieser Arbeit

Diese Arbeit handelt von der Entwicklung neuartiger Leitstrukturen hochaktiver Katalysatoren auf Basis von Ruthenium für die Hydrierung von CO₂ zu ausgewählten Synthesebausteinen für die Herstellung regenerativer Kraftstoffe, Kraftstoffadditive und Plattformchemikalien.

Im ersten Teil liegt der Fokus dabei auf der Synthese und Charakterisierung der Katalysatorstrukturen insbesondere der genutzten cyclohexylbasierten Liganden und deren Rutheniumkomplexe. Diese neuartige Leitstruktur soll unter Variation des Ligandengerüsts mittels Einführung funktioneller Gruppen mit unterschiedlichen Eigenschaften untersucht werden, sodass Struktur-Wirkungsbeziehungen der Katalysatoren offengelegt und diskutiert werden können.

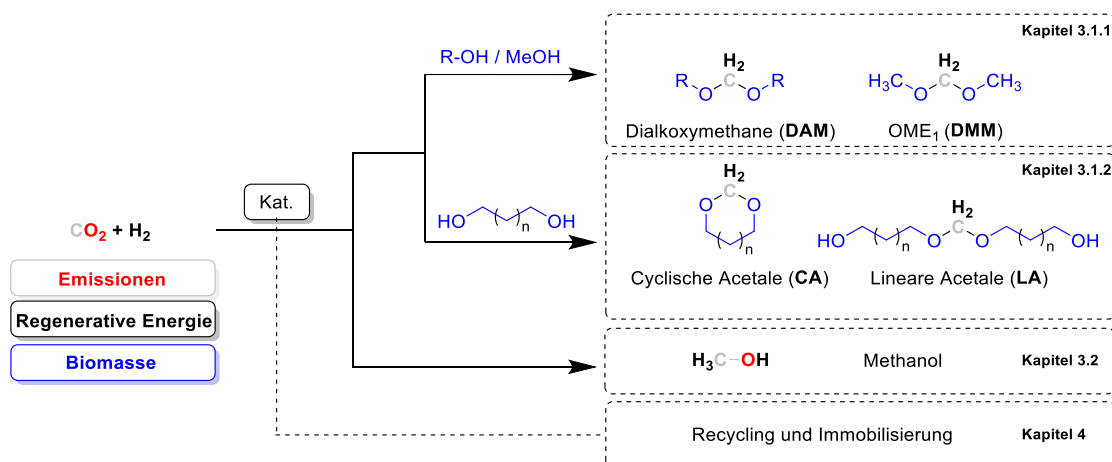


Abbildung 4: Ausgewählte Produkte der homogen katalysierten CO₂ Reduktion, die in dieser Arbeit unter Verwendung des tripodalen Cyclohexylliganden-Systems (Kat.) untersucht werden sollen.^[20]

Der folgende Teil (Kapitel 3) beschäftigt sich mit der Anwendung der dargestellten cyclohexylbasierten Katalysatoren in der Hydrierung von CO₂ in der Reihenfolge der entsprechenden Oxidationsstufe des zentralen Kohlenstoffatoms der Produkte: Dialkoxymethane (DAM), cyclischen- (CA) und linearen- (LA) Acetalen (Formaldehyd Level) sowie Methanol (Abbildung 4). Für die Synthesen der Acetale werden zusätzlich kurzkettige Alkohole genutzt, die auf Basis von Biomasse hergestellt werden können.

Ein zusätzlicher Fokus dieser Arbeit richtet sich auf die Entwicklung einer Strategie für das Recycling und die Immobilisierung der getesteten cyclohexylbasierten Katalysatoren. In Kapitel 4 werden deshalb gängige Methoden vorgestellt und auf das entwickelte Katalysatorsystem angewandt. Insbesondere die Immobilisierung innerhalb von festen polymerbasierten Säuren (sogenannte Ionomere oder Ionentauscher-Harze) werden in Bezug auf die drei genannten Produkte (DMM, Acetale und Methanol) basierend auf CO₂, Biomasse und H₂ untersucht. Schließlich werden diese Systeme bezüglich der Aktivität, Recyclingfähigkeit und Stabilität eingehend analysiert.

2 Synthese und Charakterisierung

2.1 Einführung: Cyclohexylbasierte tripodale Liganden

Polyphosphanliganden haben aufgrund ihrer potenziellen Anwendung in der homogenen Katalyse in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit erlangt.^[21] Insbesondere die hohe Stabilität der Übergangsmetall-Komplexe tripodaler Liganden ermöglichen deren katalytische Anwendung unter anspruchsvollen Reaktionsbedingungen, wie sie häufig z.B. in der CO₂-Hydrierung notwendig sind.^[22] Die ersten Berichte über die Synthese eines tripodalen cyclohexylbasierten Phosphan-Liganden stammen aus dem Jahre 1990 von *William C. Kaska* und *H. A. Mayer* (Abbildung 5).

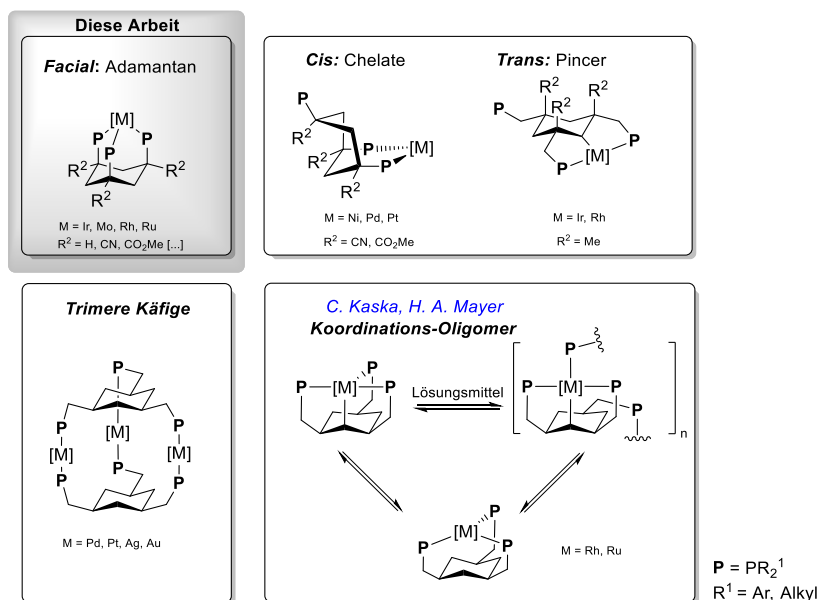


Abbildung 5: Themenabgrenzung und allgemeine Übersicht zu den verschiedenen Koordinationsmustern des in dieser Arbeit untersuchten tripodalen Cyclohexylliganden-Systems.^[23]

Ihnen gelang erstmals die fünfstufige Synthese des C_{3v}-symmetrischen Liganden *cis,cis*-1,3,5-Tris[(diphenylphosphino)methyl]cyclohexan, bei dem drei Diphenylphosphan-Gruppen (allgemein P bzw. PR₂) stereospezifisch an der 1, 3 und 5 Position eines Cyclohexylringes über eine Methylenbrücke gebunden sind.^[21c] Bei der Umsetzung dieses Liganden mit dem Rhodiumpräkursor [Rh(COD)Cl]₂ konnte neben einer κ³P-Koordination zusätzlich eine intramolekulare Metallierung der axialen C-H Bindung des Cyclohexylringes beobachtet werden (Abbildung 5, unten rechts, P = PPh₂). Die temperatur- und lösungsmittelabhängige Neigung dieses Liganden, dynamische κ²P- und κ³P-Koordinationsmuster mit Rhodium und Ruthenium einzugehen, führen vermehrt zu der Bildung von homo-bi- und tri-metallischen Koordinations-Oligomeren.^[21b] Weiterhin wurden mit diesem Liganden trimere Käfigstrukturen bei Verwendung von ausgewählten

Palladium-, Platin-, Gold- und Silber-Präkursoren beobachtet. In diesem Fall koordinieren zwei Liganden drei Metallzentren linear in *trans*-Konfiguration (Abbildung 5, unten links).^[23e] Eine hohe Flexibilität des Cyclohexylringes ist dabei die Ursache für das Vorkommen verschiedener Koordinationsmuster dieses vielseitigen Ligandensystems.^[24] Grund dafür sind geringe Energiebarrieren der unterschiedlichen Rotationskonformere des Cyclohexylgerüsts. Das Koordinationsverhalten und das resultierende Koordinationspolyeder ist somit nicht nur abhängig vom Bisswinkel der drei gebundenen Phosphane und des verwendeten Metallzentrums, sondern auch von der Flexibilität des Cyclohexylgerüsts.^[21c] Beeinflusst werden kann die Energiebarriere des axial-äquatorialen Seitenaustausches des Cyclohexylgerüsts durch dessen Modifikation. Die Einführung von Resten wie z.B. Methylgruppen an den *ipso*-Positionen verringert die Energiebarriere der verschiedenen Sesselkonformere, wie *Mayer et al.* durch NMR-spektroskopische Untersuchungen unter Variation der Temperatur zeigen konnte.^[25] Als Folge wird bei dieser Modifikation nur noch eine κ^2 P-Koordination beispielsweise mit Übergangsmetallen wie Rhodium oder Iridium beobachtet (Abbildung 5, oben rechts).^[23e]

Die Darstellung eines ähnlichen Cyclohexylliganden mit direkter Verknüpfung der Phosphane an 1, 3 und 5 Position (keine Methylenbrücke) gelang 1994 *Steimann et al.* mit der Synthese von *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan.^[26] In anschließenden Arbeiten synthetisierten sie weitere Derivate mit verschiedenen Resten in *ipso*-Position ($R = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Me}$).^[23c, 27] Diese Liganden sind in der Lage, Metalle der Gruppe 10 (Nickel, Palladium und Platin) zweifach in *cis*-Form zu koordinieren.

Eine weitere Besonderheit der Cyclohexylliganden ist die *faciale* κ^3 P-Koordination von Metallen wie beispielsweise Iridium, Molybdän, Rhodium und Ruthenium. Durch die Koordination aller drei Phosphane entsteht eine besonders stabile Struktur der entsprechenden Übergangsmetallkomplexe (Abbildung 5, oben links).^[26] Diese Adamantan-artige Komplexstruktur mit ihrer vorteilhaften Stabilität wurde 2020 erstmals im Arbeitskreis *Klankermayer* in der homogenen Katalyse untersucht. Genauer wurde der Ligand **L1** ($P = \text{PPh}_2$, $R^2 = \text{H}$) zusammen mit einem ausgewählten Ruthenium-Präkursor in der katalytischen Hydrierung von CO_2 genutzt und eine außerordentlich hohe Aktivität und Stabilität beobachtet (detaillierte Informationen in Kapitel 3.2).^[20a] Die Synthese weiterer Cyclohexylliganden-Derivate und deren Evaluierung in der katalytischen Hydrierung von CO_2 ist somit erfolgsversprechend und Gegenstand dieser Arbeit in den nachfolgenden Kapiteln.

2.2 Synthese der Cy.-basierten Liganden (td- R^1 -pcy- R^2)

In dieses Kapitel sind der Übersicht und Vollständigkeit halber Teile meiner Masterarbeit^[29] und meines Forschungsberichts „Untersuchung von cyclohexylbasierten dreizähligen Liganden für die CO₂ Hydrierung“ eingegangen, welcher im Rahmen eines Forschungspraktikums im Februar 2019 an dem Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (AK Klankermayer) verfasst wurde. Die entsprechenden Ergebnisse wurden kenntlich gemacht.

Die Abkürzung der in dieser Arbeit dargestellten cyclohexylbasierten tripodalen Liganden (**td- R^1 -pcy- R^2**) leitet sich von deren IUPAC-Namen *cis,cis*-1,3,5-Tris(di- R^1 -phosphino)cyclohexyl-1,3,5-tris(R^2) ab. Für die Synthese der unterschiedlich substituierten Derivate (Abbildung 6) bestehen im Allgemeinen zwei verschiedene retrosynthetische Ansätze.

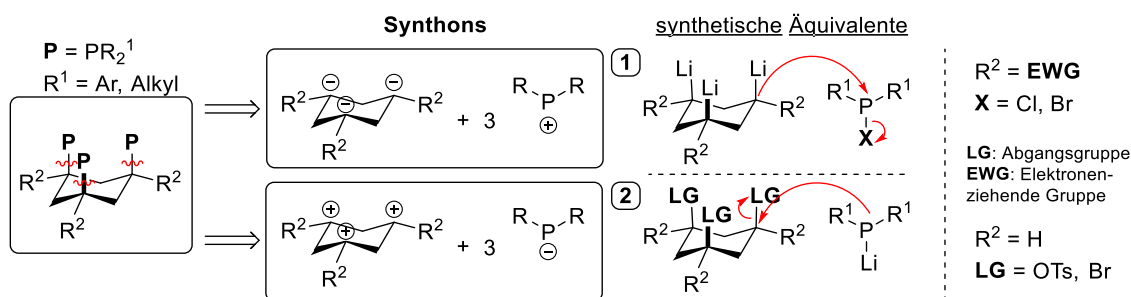


Abbildung 6: Retrosynthetische Ansätze für die Darstellung von cyclohexylbasierten Liganden.^[23c]

Der erste Ansatz ist die Reaktion des entsprechenden lithiierten Cyclohexylderivates mit einem geeigneten Halogenphosphan. Der zweite ist die Reaktion eines lithiierten Phosphans mit dem Cyclohexylderivat, welches über geeignete Abgangsgruppen (LG) verfügt.^[23c] Bei dem zweiten Ansatz ist es erforderlich, die Stereochemie der nukleophilen Substitution (S_N2) am Ringkohlenstoff so zu kontrollieren, dass selektiv das *cis-cis*-Produkt erhalten wird. Oftmals kommt es zu einer *cis-trans*-Isomerisierung und somit zu deutlich geringeren Ausbeuten im Vergleich zu dem ersten genannten Ansatz. Bei diesem können Substituenten mit einem -I-Effekt (EWG, R^2) zur Stabilisierung der Carbanionen eingesetzt werden, was zu besseren Ausbeuten führt und eine Kontrolle der Stereochemie ermöglicht.^[23c]

Die Synthesevorschriften der in dieser Arbeit dargestellten cyclohexylbasierten Liganden orientieren sich an den Pionierarbeiten von H. A. Mayer und M. Steimann *et al.*^[26-27, 30] Die Vorschriften wurden von P. Jüriling-Will, M. Lorberg, B. G. Schieweck und mir im Rahmen verschiedener Arbeiten abgewandelt, optimiert und weiterentwickelt.^[15a, 20a, 29, 31] Die Liganden **L1**, **L2**, **L9** sowie **L11**, **L13** und **L15** sind literaturbekannt.^[26-27, 30] Die Liganden **L4** und **L14** wurden erstmals in dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert. Die übrigen Liganden wurden im Rahmen meines

Forschungspraktikums und meiner Masterarbeit im Arbeitskreis Klankermayer erstmalig beschrieben und synthetisiert. Die entwickelten Synthesen wurden während meiner Doktorarbeit wiederholt und fehlende spektroskopische Daten für eine vollständige Charakterisierung ergänzt (siehe Kapitel 6.2). Eine Übersicht zu den dargestellten Liganden-Derivaten mit den Resten R^1 und R^2 befindet sich in Tabelle 2. Durch die Einführung verschiedener aromatischer und aliphatischer Reste am Phosphan (R^1) und funktionaler Reste (R^2) am Rückgrat des Cyclohexylliganden können dessen sterische und elektronische Eigenschaften für eine spezifische Anwendung als Katalysator in der Hydrierung von CO_2 maßgeschneidert werden.

Tabelle 2: Übersicht der in dieser Arbeit synthetisierten Liganden ($\text{td-}R^1\text{pcy-}R^2$) (**LX**) und deren Reste.

Nr.	Rest R^1	Rest R^2
L1	Phenyl	-H
L2	Phenyl	- CO_2Me
L3	Phenyl (<i>p</i> -OMe)	- CO_2Me
L4	Phenyl (<i>p</i> - CF_3)	- CO_2Me
L5	Phenyl (<i>p</i> -F)	- CO_2Me
L6	1,3-Xylyl	- CO_2Me
L7	Cyclohexyl	- CO_2Me
L9	Phenyl	-CN
L11	Phenyl	- CO_2Na
L12	Phenyl	- $\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$
L13	Phenyl	- CH_2OMe
L14	Phenyl	- $\text{CH}_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$
L15	Phenyl	- CH_2OEtOMe

Allg. Abkürzung: $[\text{M}(\text{td-}R^1\text{pcy-}R^2)\text{L}_3]$

Phosphan-Reste

Liganden-Rückgrat

Variation des Ligandengerüsts
+ Aktivität, Produktivität, Selektivität

Ein hoher Einfluss der Reste (R^1 , R^2) auf Aktivität, Produktivität und Selektivität konnte bereits gezeigt werden.^{[20a] [29, 31b]} Für die Variation von R^1 wurden verschiedene substituierte und damit elektronenreichere und ärmere Phenylderivate (**L2** - **L5**) ausgewählt, um elektronische Effekte offenzulegen. Zusätzlich wurden die sterisch anspruchsvolleren Reste 1,3-Xylyl (**L6**) und Cyclohexyl (**L7**) eingeführt. Die Variation der funktionalen Reste am Rückgrat (R^2) folgte einer analogen Strategie. Eine detaillierte Charakterisierung der entsprechenden Metallkomplexe (ausgegraut) der hier gezeigten Liganden erfolgt in Kapitel 2.3. Nachfolgend werden die einzelnen Synthesen im Detail vorgestellt.

Der Ligand *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexane (**L1**, P = PPh₂, R² = H) wurde nach einer abgewandelten Synthese von *Mayer et al.* dargestellt. Dies entspricht dem retrosynthetischen Ansatz 2 (Abbildung 6). Der synthetische Zugang *via* Ansatz 1 ist trotz der genannten Vorteile nicht möglich, da bei diesem Liganden keine EWG (elektronenziehende Gruppe) vorliegt (R² = H), sodass weder eine CH-Acidität in *ipso*-Position noch die Möglichkeit einer Stabilisierung der Carbanionen besteht. In der zweistufigen Synthese von **L1** wird zunächst kommerziell erhältliches *cis,cis*-1,3,5-Cyclohexantriol (**1**) mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (TsCl) in Pyridin bei 0 °C nach einer literaturbekannten Vorschrift quantitativ zu dem entsprechenden Tritosylat (**2**) umgesetzt (Abbildung 7).^[32]

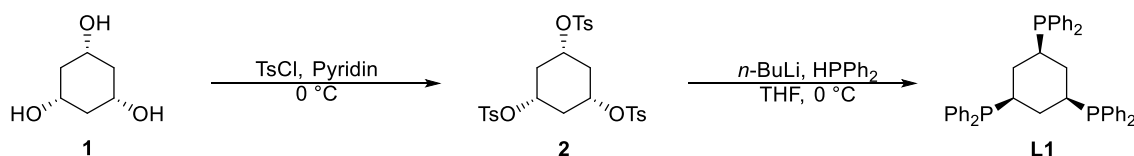


Abbildung 7: Synthese von **L1** ausgehend von *cis,cis*-1,3,5-Cyclohexantriol (**1**) nach *Mayer et al.*^[26]

Untersuchungen des zweiten Syntheseschrittes von **2** zu **L1** (Phosphorylierung) von *P. Jürling-Will* und *Mayer et al.* zeigten, dass es aufgrund der hohen Basizität des [PPh₂]⁻ Anions neben vermehrter *E2*-Eliminierung ebenfalls zur Bildung von Tetraphenyldiphosphan (P₂Ph₄) kommt.^[33] Aufgrund dieser Nebenreaktionen konnte **L1** mit einer abgewandelten Vorschrift von *Mayer et al.* auch hier nur in einer niedrigen Ausbeute von 5 % als farbloser Feststoff erhalten werden. Infolge der C_{3v}-Symmetrie von **L1** wird ein Singulett im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum bei -4,52 ppm beobachtet.

Die elektronenziehenden Ester- und Nitril-Reste (EWG, R²) von **L2** - **L9** und **L12** sorgen für eine Stabilisierung der entsprechenden intermediären Carbanionen, weshalb diese Liganden über den retrosynthetischen Ansatz 1 zugänglich sind (Abbildung 8).

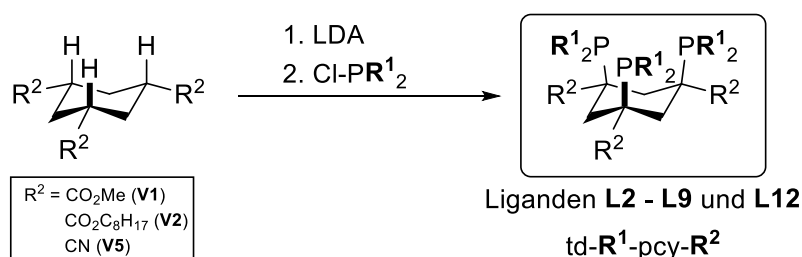
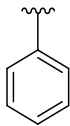
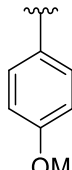
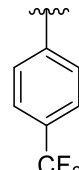
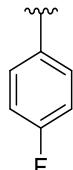
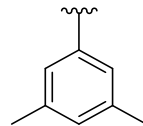
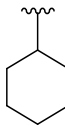


Abbildung 8: Synthese von **L2** - **L9** und **L12** über den retrosynthetischen Ansatz 2 nach *Mayer et al.*^[27]

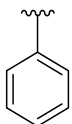
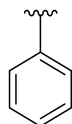
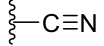
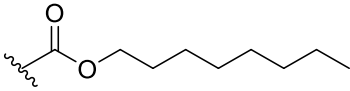
Die benötigten stereospezifischen Vorstufen **V1** (Methylester)^[34] **V2** (*n*-Octylester)^[29] sind nach literaturbekannten Vorschriften hergestellt worden. Die Vorstufe **V5** sowie die verwendeten

Chlorophosphane (Cl-PR_2^1) sind kommerziell erhältlich. Für die Synthese der Liganden **L2** - **L9** und **L12** wurden die entsprechenden Vorstufen in einem THF/Diethylether Lösungsmittelgemisch gemäß der Vorschrift nach *Mayer et al.* in *ipso*-Position (1, 3 und 5) mit drei Äquivalenten Lithium-di-*iso*-propylamid (LDA) lithiiert (Abbildung 8).^[27] Langsames zutropfen der Chlorophosphane (Cl-PR_2^1) führte über eine nukleophile Substitution ($\text{S}_{\text{N}}2$) zu den entsprechenden dreifach substituierten Cyclohexylderivaten. Die Reaktionen wurden nach einer Reaktionszeit von 18 h durch die Zugabe von entgastem Wasser abgebrochen. Durch intensives Waschen der entstandenen Feststoffe mit *n*-Pentan und Diethylether konnten die Liganden **L2-7** ($\text{R}^1 = \text{Ph-Derivate}$, $\text{R}^2 = \text{Methylester}$), **L9** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = \text{Carbonitril}$) und **L12** ($\text{R}^1 = \text{Ph}$, $\text{R}^2 = n\text{-Octylester}$) in Ausbeuten von bis zu 82 % erhalten werden. Die jeweiligen Ausbeuten und die zugehörigen Strukturen der Reste R^1 und R^2 befinden sich in Tabelle 3 und Tabelle 4.

Tabelle 3: Ausbeuten der isolierten Cyclohexylliganden **L2** - **L7** mit Methylester-Rest (R^2).

Nr.	L2^b	L3^b	L4^{b*}	L5^b	L6^b	L7^a
Name R^1	Phenyl (Ph)	Ph(<i>p</i> -MeO)	Ph(<i>p</i> -CF ₃)	Ph(<i>p</i> -F)	1,3-Xyl	Cy
$\text{R}^1 =$ $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Me}$						
Y [%]	40	23	13	7	45	23

^a Die Synthesen wurden während des Forschungspraktikums/Masterarbeit durchgeführt (s. Vorwort).^b Die Synthesen wurden in dieser Arbeit erneut bzw. erstmals* durchgeführt.Tabelle 4: Ausbeuten der isolierten Cyclohexylliganden **L9** und **L12**. mit Phenyl-Rest (R^1).

Nr.	L9^{b*}	L12^a
Name R^1	Phenyl (Ph)	Phenyl (Ph)
$\text{R}^1 =$		
$\text{R}^2 =$		
Y [%]	82	71

^a Die Synthese wurden während des Forschungspraktikums/Masterarbeit durchgeführt (s. Vorwort).^b Die Synthese wurden in dieser Arbeit erneut bzw. erstmals* durchgeführt.

Die aufgenommenen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Liganden zeigen ein Singulett, was die C_{3v} -Symmetrie und somit die erfolgreiche dreifache Phosphorylierung belegt. Ein Beispiel eines typischen ^1H -NMR-Spektrums ist in Abbildung 9 auf Basis des Cyclohexylliganden **L6** ($\text{R}^1 = 1,3\text{-Xylyl}$, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Me}$) dargestellt.

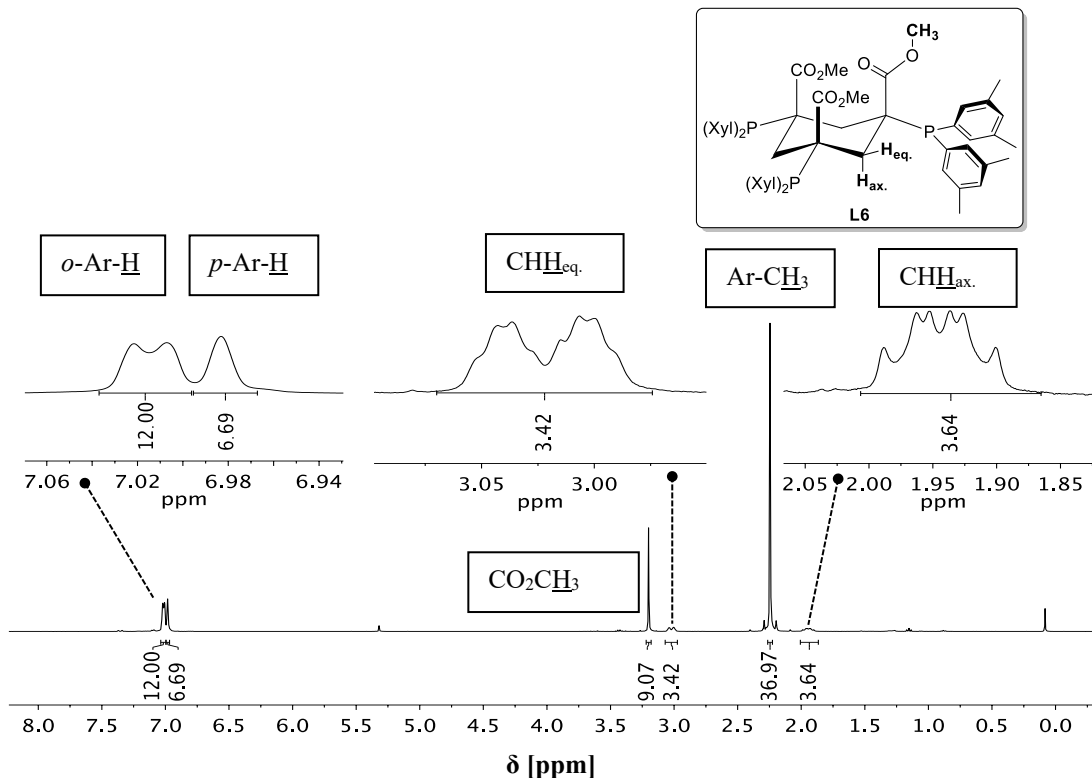


Abbildung 9: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum (CD_2Cl_2 , 400 MHz) des Cyclohexylliganden **L6** mit Strukturformel.^[35]

Das ^1H -NMR-Spektrum von **L6** zeigt aufgrund der C_{3v} -Symmetrie des Liganden den Erwartungen entsprechend sechs Protonensignale. Das Singulett bei einer chemischen Verschiebung (δ) von 3,20 ppm kann den hochfeldverschobenen Protonen der Methyl ester-Gruppe zugeordnet werden. Ein weiteres Singulett bei 2,24 ppm stammt von den sechs Methyl-Gruppen der Xylyl-Reste des Phosphans. Da die Phosphan- und Methyl ester-Substituenten entweder axial (ax.) oder äquatorial (eq.) in den entsprechenden Sesselkonformationen des Cyclohexylrings vorliegen können, wurden die *vicinalen* Kopplungskonstanten (3J) der Protonen mit den Phosphorkernen untersucht. Aus der *Karplus*-Korrelation dieser Kopplungskonstanten mit dem Torsionswinkel der koppelnden Spezies können Rückschlüsse auf deren Lage zueinander erhalten werden. Spezies, bei denen der Torsionswinkel nahe 0° oder nahe 180° liegt (insbesondere *anti*) zeigen eine höhere *vicinale* Kopplungskonstante im Vergleich zu koppelnden Spezies mit anderen Torsionswinkeln (*gauche* 60°) zueinander. Für Ligand **L6** wurde eine *vicinale* Kopplungskonstante von 10 Hz für das axiale und 4 Hz für das äquatoriale Proton bestimmt ($^3J_{\text{Hax,P}} = 10 \text{ Hz}$ und $^3J_{\text{Heq,P}} = 4 \text{ Hz}$). Dies deutet darauf hin, dass die Phosphan-Gruppen alle eq. angeordnet sind.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, existieren verschiedene bevorzugte und weniger bevorzugte Konformere der Cyclohexylliganden. Diese stehen in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander, wobei im Allgemeinen Sessel-Konformationen gegenüber den ebenfalls möglichen Halb-Sessel- und Twist/Boot-Konformationen energetisch bevorzugt sind (Abbildung 10).

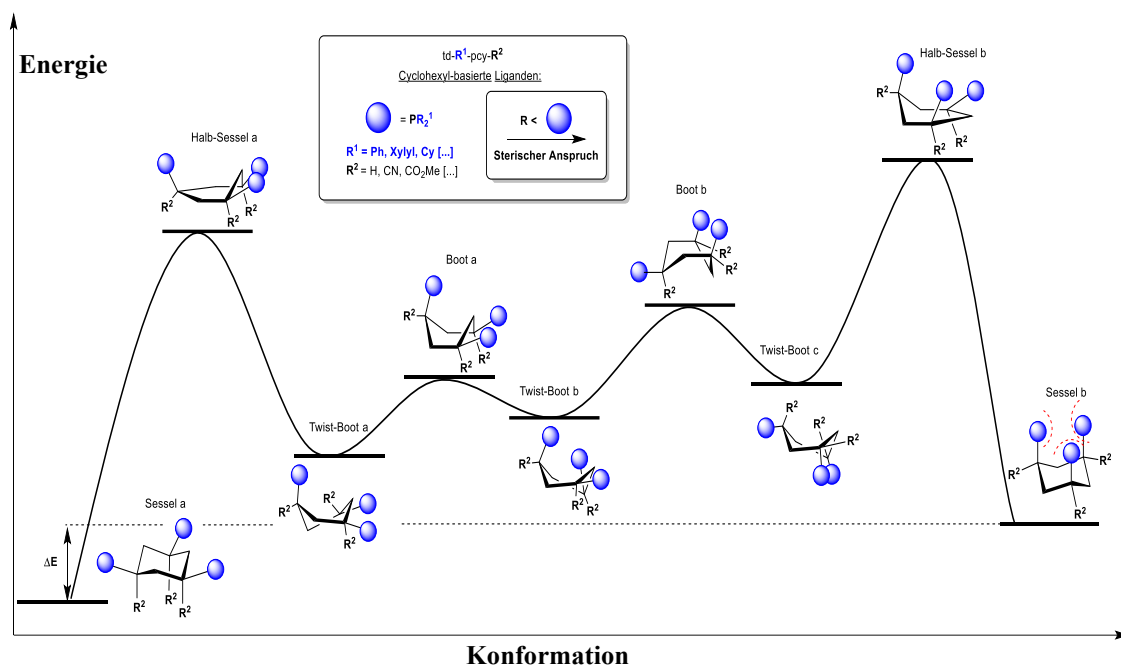


Abbildung 10: Relative Energiebarrieren der verschiedenen Konformationen von cyclohexylbasierten Liganden.^[36]

Abhängig von den Resten des Cyclohexylliganden (R^1 , R^2) ergeben sich unterschiedliche Energiebarrieren zwischen der stabilen Sesselkonformation **a** (alle R^2 axial) und **b** (alle R^2 äquatorial). Mit steigendem sterischen Anspruch der Phosphanreste (R^1 , blau) nimmt die Energiedifferenz ΔE zwischen diesen beiden Konformeren zu (Abbildung 10).^[36] ^[27] So konnten Mayer *et al.* NMR-spektroskopisch zeigen, dass sich die sterisch anspruchsvollen Diphenylphosphangruppen des Liganden **L2** in Lösung bevorzugt in äquatorialer Position befinden, wohingegen sich die Methyl ester-Gruppen (R^2) axialer in der Sesselkonformation (**a**) anordnen.^[25, 37]

Die bisher genannten Synthesansätze zur Darstellung von Cyclohexylliganden sind entweder durch erhöhte Nebenproduktbildung (Ansatz 2) oder durch die Voraussetzung der Anwesenheit von elektronenziehenden Gruppen (EWG, R^2) in Ansatz 1 stark eingeschränkt. Die genannten Möglichkeiten der Ausrichtungen der Reste in axialer oder äquatorialer Position in den entsprechenden Sesselkonformationen des Cyclohexylringes sind von hoher Relevanz für die Synthese der Liganden. Für eine effektive Umfunktionalisierung einer Esterfunktion (R^2) z.B. zu Alkoholen, Säuren oder Ethern ist es notwendig, diese Gruppe in äquatorialer Position auszurichten. Ein synthetischer Zugang zu den Estergruppen in axialer Position wie in Sessel **a** gezeigt, ist auch unter harschen Bedingungen nicht möglich, da die Estergruppen sterisch abgeschirmt sind.

Diesbezüglich berichteten *Steimann et al.* von Versuchen mit **L2** und großen Überschüssen an Säuren, Basen oder in Metall-unterstützter Hydrolyse. Auch nach sehr langer Reaktionszeit und erhöhten Temperaturen konnte kein Umsatz der Estergruppen beobachtet werden.^[30b] Als Lösung dieses Problems führten sie eine organometallische Molybdän-tricarbonyl $\text{Mo}(\text{CO})_3$ Schutzgruppe ein. Durch den oxidativen Schutz der Phosphangruppen und die Ausrichtung der Esterfunktion (R^2) in die äquatoriale Position erlaubt diese Schutzgruppe die Synthese von Cyclohexylliganden auch mit sterisch anspruchsvollen Phosphanresten und erweiterter Funktionalität in *ipso*-Position (R^2).^[30b, 38] Mit der Schutzgruppen-Technik nach *Steimann et al.* wurden die Liganden **L13** - **L15** erfolgreich dargestellt. Eine detaillierte Syntheseroute ist in Abbildung 11 gezeigt.

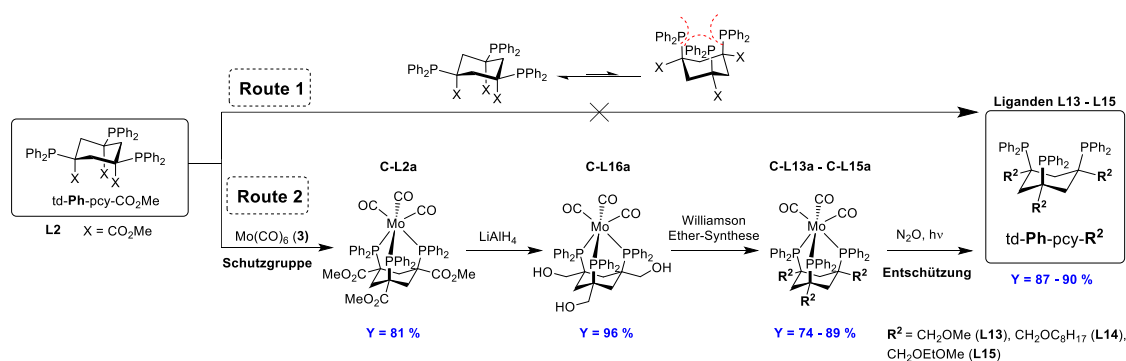


Abbildung 11: Syntheserouten der Cyclohexylliganden **L13** - **L15** (td-Ph-pcy- R^2) mit verschiedenen Etherfunktionen (R^2) am Rückgrat via Molybdän-Schutzgruppentechnik ausgehend von **L2**.^[30b]

Durch die äquimolare Umsetzung von **L2** mit Molybdän-hexacarbonyl (**3**) in Mesitylen bei 120 °C konnte der Tricarbonyl-Molybdänkomplex **C-L2a** mit einer Ausbeute von 81 % erhalten und somit die Schutzgruppe erfolgreich eingeführt werden. Der Komplex fiel dabei unter Gasentwicklung aus dem Reaktionsgemisch aus und konnte durch einfaches Waschen mit *n*-Pentan isoliert werden.

Da die Carbonyl-Schwingungsbanden (Infrarot-Spektroskopie) dieser Art von Molybdänkomplexen besonders geeignet für Rückschlüsse auf den elektronischen Einfluss der unterschiedlichen Reste (R^2) am Cyclohexylrückgrat ist, wurden weiterhin die analogen Komplexe der übrigen in dieser Arbeit dargestellten Liganden synthetisiert. Durch eine anschließende Reduktion von **C-L2a** mit Lithiumaluminiumhydrid konnte der Cyclohexantriol-Komplex **C-L16a** mit einer Ausbeute von 96 % erhalten werden. Dieser dient im weiteren als Ausgangsstoff für die Einführung der in Abbildung 11 gezeigten Ether (R^2) via Williamson'scher Ether-Synthese. Hierzu wurde **C-L16a** mit drei Äquivalenten Natriumhydrid zum Alkoholat umgesetzt und anschließend bei 85 °C der entsprechende Tosylester des Alkohols hinzugegeben. Nach wässriger Aufarbeitung und dreifachem Waschen der erhaltenen gelben bis farblosen Feststoffe

mit *n*-Pentan konnten die Komplexe **C-L13a** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{-Methylether}$)^a, **C-L14a** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{-(}n\text{-Octylether)}$) und **C-L15a** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{-Methoxyethoxy-methylether}$) in Ausbeuten von bis zu 89 % erhalten werden.

Die Entschützung der Liganden, also die Abspaltung des Tricarbonyl-Molybdän-Fragments von den Liganden wurde nach einer abgewandelten Vorschrift von *Stöbel et al.* durchgeführt.^[38a] Dazu wurden die entsprechenden Molybdän-Komplexe **C-L13a** - **C-L14a** in THF zusammen mit einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung unter einer Distickstoffmonoxid-Atmosphäre (N_2O) für 1,5 h mit *UV*-Licht einer Quecksilberdampfampe bestrahlt. Durch eine niedrige Reaktionstemperatur von 15 °C konnte dabei die vollständige Oxidation der Phosphane unterdrückt werden, während das Molybdän-Fragment selektiv oxidativ abgespalten wurde. Das dabei entstehende Molybdän(IV)-oxid ging während der Reaktion in die wässrige Phase über, sodass das in der organischen Phase verbleibende Produkt durch Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Trocknung leicht isoliert werden konnte. Auf diese Weise konnten die freien Liganden **L13** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{-Methylether}$), **L14** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{-(}n\text{-Octylether)}$) und **L15** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{-Methoxyethoxy-methylether}$) in Ausbeuten von bis zu 90 % erhalten werden.

Im folgenden Kapitel werden zunächst die dargestellten Molybdän-Komplexe **C-LXa** charakterisiert. So sollen mittels NMR- bzw. IR-Spektroskopie anhand der chemischen Verschiebung bzw. der Carbonyl-Schwingungsbanden Erkenntnisse über den elektronischen Einfluss der unterschiedlichen Reste (R^2) am Cyclohexylrückgrat erlangt werden. Im Anschluss daran wird die Synthese von Ruthenium-Komplexen der entsprechenden Cyclohexylliganden beschrieben.

^a Bei der Synthese von **L13** wurde mit Natriumhydroxid anstatt mit Natriumhydrid für die Deprotonierung des Alkohols (**C-L16a**) gearbeitet. Als Methylierungsreagenz diente nicht der entsprechende Tosylmethylester sondern Dimethylsulfat (DMS).

2.3 Charakterisierung und Synthese Cy.-basierter Komplexe

2.3.1 Charakterisierung der $[\text{Mo}(\text{td-R}^1\text{-pcy-R}^2)(\text{CO})_3]$ Komplexe

Um den Einfluss der Reste R^2 des Cyclohexylrückgrats auf die elektronischen Eigenschaften des Metallzentrums evaluieren zu können, wurden die Carbonyl-(CO) Schwingungsbanden der verschiedenen Molybdäntricarbonylkomplexe miteinander verglichen. Da die CO-Liganden der Molybdän-Komplexe sich jeweils in *trans*-Position bezüglich einer der drei Phosphanzentren der Cyclohexylliganden befinden und damit an das gleiche *d*-Orbital des Molybdänzentrums binden, ist diese Methode der Charakterisierung besonders geeignet.^[39] Bei dem Vergleich werden sowohl eigene Messdaten als auch teilweise verfügbare Literaturwerte mit einbezogen (Tabelle 5). Die untersuchten Molybdänkomplexe des Typs *fac*- $\text{L}_3\text{-Mo}(\text{CO})_3$ mit L_3 = Cyclohexylligand weisen eine C_{3v} -Symmetrie auf. Dies bestätigt ebenfalls die beobachtete Anzahl von zwei Banden für die CO-Valenzschwingung im IR-Spektrum für alle untersuchten Komplexe.^[40]

Tabelle 5: Vergleich der CO-Valenzschwingungsbanden der Molybdänkomplexe $[\text{Mo}(\text{td-Ph-pcy-R}^2)(\text{CO})_3]$.

Eintrag	Katalysator ($\text{R}^2 =$)	A bk. Nr.	Bande 1 $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}]		Bande 2 $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm^{-1}]	
			Exp.	Literatur	Exp.	Literatur
1 ^[23c]	-CN	(C-L9a)	1954	1961	1880/1863	1881/1864
2 ^[30b]	-CO ₂ Na	(C-L11a)	1949	1951	1857	1864
3 ^[27]	-CO ₂ Me	(C-L2a)	1936	1939	1849	1856
4	-CO ₂ C ₈ H ₁₇	(C-L12a)	1938	-	1850	-
5 ^[26]	-H	(C-L1a)	1929	1932	1824	1827
6 ^[30b]	-CH ₂ OMe	(C-L13a)	1935	1938	1842	1847
7	-CH ₂ OC ₈ H ₁₇	(C-L14a)	1936	-	1844	-
8 ^[30b]	-CH ₂ OEtOMe	(C-L15a)	1927	1938	1821	1845
9 ^[41]	[Ru(triphos)(tmm)]	(C-T1)	1926	1937	1827	1844

Die elektronischen Eigenschaften eines Metallzentrums können durch die Untersuchung der CO-Schwingungsbanden charakterisiert werden, da die Stärke der π -Bindung zwischen dem Metall und dem CO-Liganden von den elektronischen Eigenschaften des Metalls abhängt. Die Stärke dieser π -Bindung beeinflusst wiederum die Elektronendichte der Dreifachbindung des CO-Liganden und damit die Frequenz der CO-Schwingung. Dies wird in Abbildung 12 schematisch dargestellt. Die σ -Bindung ermöglicht den Transfer von Elektronendichte vom CO-Liganden zum Metall, während die π -Rückbindung gleichzeitig die Elektronendichte zu den antibindenden

π^* -Molekülorbitalen der CO-Bindung zurückführt und damit die CO-Dreifachbindung schwächt. Wird ein konkurrierender Ligand mit größerer π -Akzeptorfähigkeit als der CO-Ligand selbst an das Metallzentrum gebunden, wird mit diesem eine stärkere π -Rückbindung gebildet, wodurch wiederum die Rückbindung der CO-Liganden geschwächt wird.^[39b] Folglich führt eine verringerte Elektronendichte in den antibindenden π^* -Orbitalen zu einer stärkeren CO-Bindung, was sich durch eine erhöhte CO-Schwingungsfrequenz bemerkbar macht. In Komplexen mit ähnlicher Geometrie kann damit der Einfluss anderer Liganden auf das Metallzentrum beurteilt werden. Liganden mit elektronenziehenden Substituenten (R), die eine höhere π -Akzeptorfähigkeit haben, verringern die Stärke der π -Rückbindung des Metalls an das CO und führen zu einer höheren Streckschwingungsfrequenz.^[40] Diese Frequenz ist proportional zur Wellenzahl $\tilde{\nu}$, d.h. höhere Wellenzahlen deuten somit auf stärkere elektronenziehende Liganden und ein elektronenärmeres Metall hin.^[42]

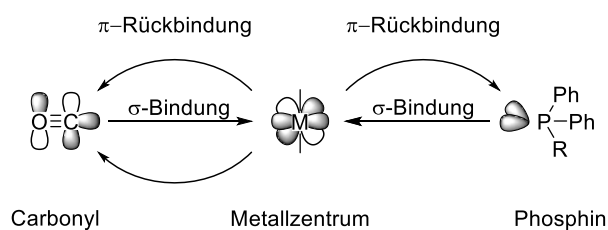


Abbildung 12: Schematische Darstellung eines Metallzentrums mit einem Carbonyl- und Phosphinliganden (-Phenyl bzw. allgemein -R), sowie deren Bindungen mit dem Metall.^[43] Schema adaptiert von S. Westhues.^[43-44]

Die in dieser Arbeit verwendeten Cyclohexylliganden weisen ein breites Spektrum an elektronischen Eigenschaften auf (Tabelle 5). Die maximale Differenz bei den CO-Schwingungsbanden der entsprechenden Molybdänkomplexe beträgt 25 cm^{-1} für die Schwingungen bei 1900 cm^{-1} (Bande 1) und 39 cm^{-1} für die Schwingungen bei 1800 cm^{-1} (Bande 2). Der Molybdänkomplex mit dem Liganden **L1** ($R^2 = \text{H}$) zeigt die niedrigsten Schwingungsbanden ($1929, 1828\text{ cm}^{-1}$), gefolgt von den Komplexen der Ether-Liganden (**C-L13** – **C-L15a**) mit fast identischen Schwingungsbanden ($1935, 1842\text{ cm}^{-1}$ für **C-L13a**). Die Molybdänkomplexe des Methyl- und Octylester-Liganden ($R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$, **C-L2a** und $R^2 = \text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$, **C-L12a**) zeigen geringfügig höhere Banden ($1936, 1849$ und $1938, 1850\text{ cm}^{-1}$) im Vergleich zu **C-L1a**, während die Komplexe des Carbonsäure- (**C-L13a** $1949, 1857\text{ cm}^{-1}$) und Nitril-Liganden (**C-L9a** $1954, 1863\text{ cm}^{-1}$) deutlich höhere Wellenzahlen aufgrund des stärkeren (-I)- und (-M)-Effektes aufweisen. Die Ausschnitte der IR-Spektren in dem Bereich der Maxima der Carbonyl-Banden 1 und 2 sind in Abbildung 13 dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass trotz des großen Abstands der funktionellen Gruppen (R^2) zum Metallzentrum über drei Bindungen derart signifikante Unterschiede in den CO-Schwingungsbanden zu beobachten sind, was auf einen möglichen Einfluss der unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der Liganden auf ihre katalytische Aktivität und Stabilität in der Hydrierung von CO_2 hindeutet.

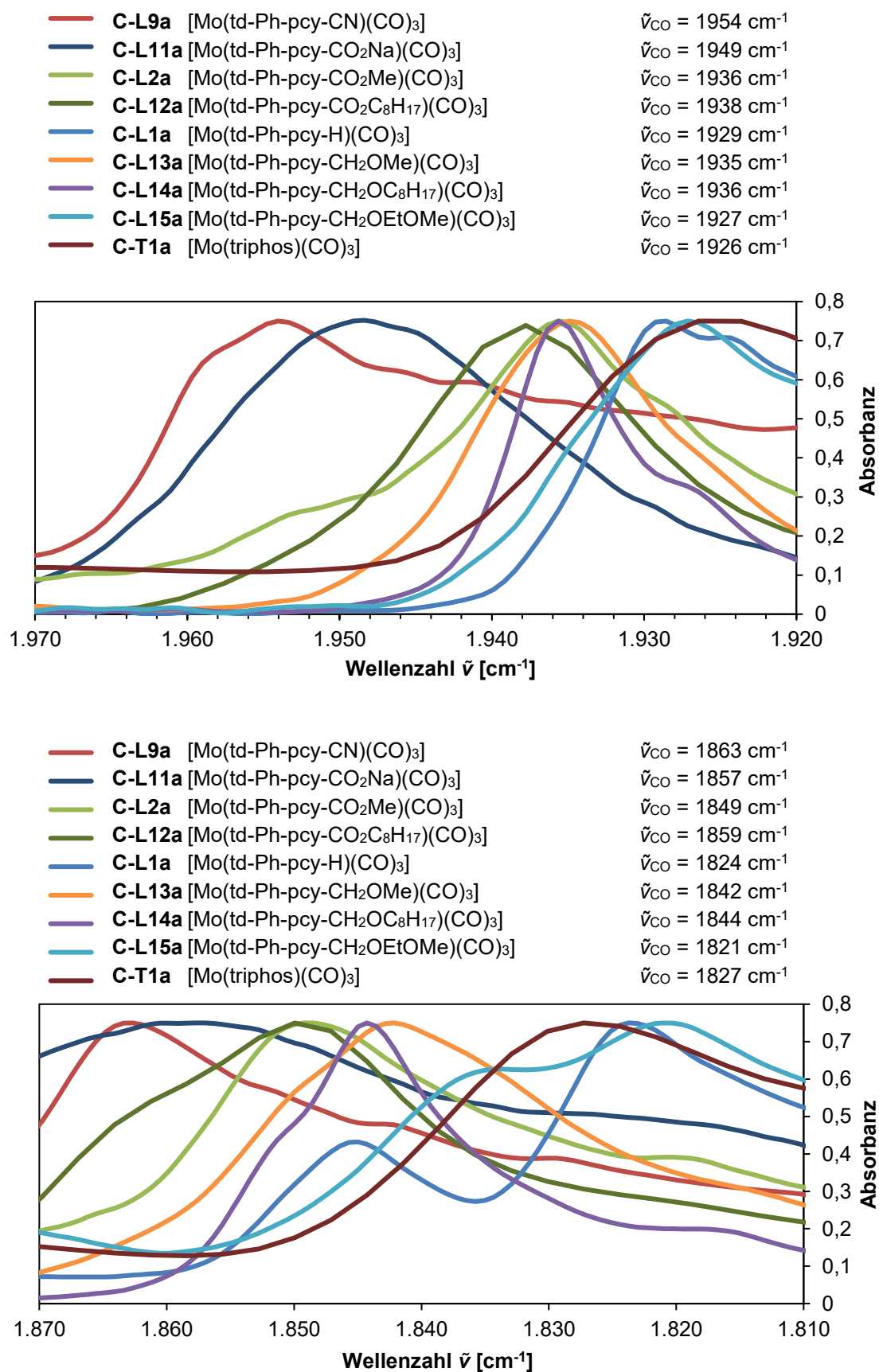


Abbildung 13: Vergleich der CO-Streckschwingungsbanden der Molybdänkomplexe mit der allgemeinen Abkürzung [Mo(td-Ph-*pcy*-R³)(CO)₃] (**C-LXa**) und [Mo(triphos)(CO)₃] (**C-T1a**) im Bereich von 1810 bis 1870 cm⁻¹ und 1920 bis 1970 cm⁻¹.

Zusätzlich geben die Signale der Molybdän-Komplexe im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften der Liganden. Die Position des Signals im Spektrum wird nicht nur durch die elektronischen Bedingungen am Phosphoratom, sondern auch durch Abschirmungseffekte und entfernte magnetische Wechselwirkungen beeinflusst. Abbildung 14 zeigt die Positionen der Phosphorsignale (Singulett aufgrund der C_{3v} -Symmetrie) in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Molybdän-Komplexe **C-LXa**.

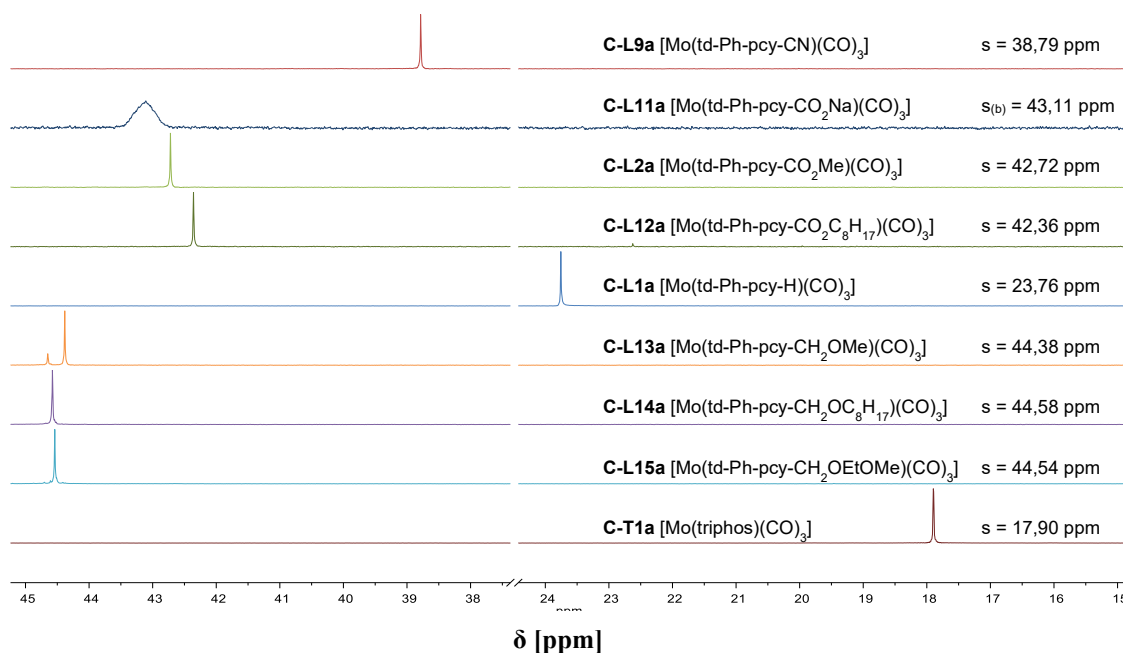


Abbildung 14: Ausschnitt der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (161 MHz, 22 °C, DCM-d_2) der Molybdänkomplexe mit der allgemeinen Abkürzung $[\text{Mo}(\text{td-Ph-pcy-R}^2)(\text{CO})_3]$ (**C-LXa**) und $[\text{Mo}(\text{triphos})(\text{CO})_3]$ (**C-T1a**).

Neben den in dieser Arbeit diskutierten cyclohexylbasierten Liganden (Komplexen) wird hier ein weiterer Molybdänkomplex (**C-Ta**) dargestellt, der als spätere Referenz in der CO_2 -Hydrierung dienen soll. Der Ligand (1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan, kurz: triphos) bzw. dessen Komplex besitzt ebenfalls drei Phosphorzentren und weist eine ähnliche Koordinationsgeometrie auf. Im Vergleich zeigen die drei Phosphandonoren des triphos-Systems eine erhöhte Flexibilität und Drehbarkeit, da sie über eine Methylenbrücke an ein zentrales quaternäres Kohlenstoffatom gebunden sind.^[20a] Hierdurch weisen die Phosphorkerne von Komplex **C-T1** durch einen größeren Abstand zueinander eine geringere elektronische Abschirmung auf und damit eine vergleichsweise niedrigere chemische Verschiebung von 17,90 ppm.^[41]

Der Komplex des Liganden **L-11a** ($\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Na}$) zeigt im Vergleich zu den übrigen Signalen ein breites Singulett bei 43,11 ppm, was auf einen Austauschprozess des Kontakt- bzw. Solvensgetrennten Ionenpaares (Carboxylat und Na) zurückzuführen ist.^[45] Die unerwartet geringe Tieffeldverschiebung, die für die Komplexe der Liganden mit elektronenziehenden Resten (**C-L2a**, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Me}$, 42,72 ppm), (**C-L9a**, $\text{R}^2 = \text{CN}$, 38,79 ppm) und (**C-L11a**, $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Na}$, 43,11 ppm)

beobachtet wurde, kann mit einer Änderung der Geometrie der Liganden im Komplex begründet werden. Im Molybdänkomplex wird das Cyclohexylgerüst stark deformiert, sodass einerseits die Valenzwinkel der Ringatome deutlich vergrößert, andererseits die Torsionswinkel verringert werden. Es entsteht eine insgesamt flachere Ringstruktur im Vergleich zur klassischen Sesselkonformation.^[30] Darüber hinaus weisen die Phenylringe an den Phosphangruppen aufgrund ihrer räumlichen Nähe und der Abstoßung zwischen ihren konjugierten π -Systemen eine verdrehte Konfiguration auf, die einem Korkenzieher ähnelt.^[23f] Vergleicht man die räumlichen Anforderungen der Nitrilgruppe mit denen anderer funktioneller Gruppen, so zeigt sich, dass die Nitrilgruppe, abgesehen vom unsubstituierten Liganden, die kleinste und am wenigsten flexible Gruppe ist. Der Abstand der Phenylgruppen untereinander vergrößert sich und führt zu einer geringeren Abschirmung der Phosphane.

Zusammenfassend lässt sich anhand der IR- und NMR-spektroskopischen Charakterisierung der Cyclohexylliganden die folgende Reihenfolge für deren elektronische Eigenschaften festlegen (von stark- zu schwach elektronenschiebendem Charakter):

$$(T1) \approx (L1) > (L13) \approx (L14) \approx (L15) \gg (L2) \approx (L12) > (L9) > (L11)$$

Zuverlässigere Schlussfolgerungen in Bezug auf die sterischen Effekte der Liganden sind anhand der geometrieoptimierten berechneten Strukturen der Rutheniumkomplexe möglich. Die Synthese und Charakterisierung dieser wird im folgenden Kapitel dargestellt.

2.3.2 Synthese der $[\text{Ru}(\text{td-R}^1\text{-pcy-R}^2)(\text{tmm})]$ Komplexe

Im Jahr 2020 publizierten *Klankermayer et al.* den definierten Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{L1})(\text{tmm})]$ (**L1**: *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan, *tdppcy*, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$) (*tmm*: trimethylenmethan) basierend auf einem Cyclohexylliganden, der erfolgreich in der katalytischen Aktivierung von CO_2 genutzt werden konnte. In Kombination mit Säureadditiven ist dieser Komplex (**C-L1**) in der Lage, CO_2 in einer katalytischen Hydrierung zu Methanol umzusetzen.^[15a, 20a]

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Synthese der entsprechenden Rutheniumkomplexe der in dieser Arbeit dargestellten Cyclohexylliganden fokussiert. Die Synthesen wurden nach einer abgewandelten Vorschrift von *Klankermayer* und *Leitner et al.* durchgeführt.^[20a, 20e] Hierzu wurden die cyclohexylbasierten-Liganden (**L1** - **L15**) mit äquimolaren Mengen von bis(η^3 -2-methylallyl)(1,5-cyclooctadienyl)ruthenium(II) (**4**) in Mesitylen bei 140 °C unter einer Argonatmosphäre umgesetzt (Tabelle 6).

Tabelle 6: Ausbeuten der isolierten $[\text{Ru}(\text{Cy.-Ligand})(\text{tmm})]$ -Komplexe **L2-7** mit Methylester-Rest (R^2).

L1 - L15 td-Ph-pcy-R^2 P = PPh_2 + Mesitylen 140 °C, 24 h C-L1 - C-L15 $[\text{Ru}(\text{td-Ph-pcy-}\text{R}^2)(\text{tmm})]$						
Nr.	C-L1	C-L9	C-L12 ^a	C-L13	C-L14	C-L15
$\text{R}^2 =$ $\text{R}^1 = \text{Ph}$	H	CN	$\text{CO}_2\text{C}_8\text{H}_{17}$	CH_2OMe	$\text{CH}_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$	CH_2OEtOMe
Y [%]	51	54	79	55	32	22

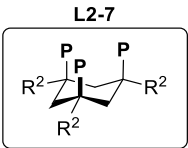
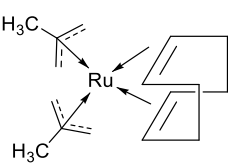
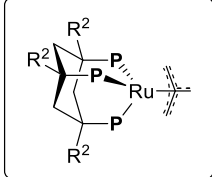
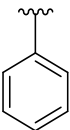
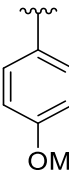
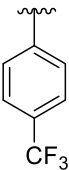
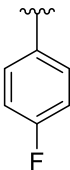
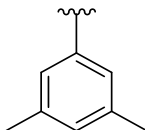
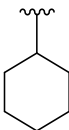
^a Die Synthese wurde während der Masterarbeit durchgeführt (s. Vorwort).

Dabei verfärbte sich bei allen Ansätzen die zu Beginn grau bis farblose Suspension nach kurzer Zeit intensiv rot und innerhalb von 30 min fielen die entsprechenden Komplexe als Feststoffe aus. Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 16 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch die Zugabe von *n*-Pentan weiterer Feststoff ausgefällt.

Durch Abtrennung des Lösungsmittels und intensivem Waschen mit *n*-Pentan oder kaltem Diethylether/Methanol konnten die Komplexe (**C-L1** – **C-L15**) als Feststoffe mit den in Tabelle 6 und Tabelle 7 gezeigten Ausbeuten isoliert werden. In vorangegangenen Arbeiten konnte bereits

gezeigt werden, dass **C-L7** trotz verschiedener Ansätze nicht darstellbar ist.^[29] Mögliche Gründe hierfür könnten ein hoher sterischer Anspruch der Cyclohexyl-Reste (R^1) sowie fehlende stabilisierende π - π -Stapel-Wechselwirkungen, welche bei aromatischen Resten von *P. Juerling-Will* in seiner Masterarbeit beschrieben wurden.^[31a] Ein stabiler Solvations-Zustand konnte durch Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln als Ursache bereits im Rahmen der Masterarbeit von Robin Spitzner ausgeschlossen werden.^[29]

Tabelle 7: Ausbeuten der isolierten $[\text{Ru}(\text{Cy.}-\text{Ligand})(\text{tmm})]$ -Komplexe **L2** - **L7** mit Methylester-Rest (R^2).

 L2-7 td-R^1-pcy-R^2 $P = \text{PR}^1_2$ +  →  C-L2-7 $[\text{Ru}(\text{td-}R^1\text{-pcy-}R^2)(\text{tmm})]$ Mesitylen 140 °C, 24 h						
Nr.	C-L2	C-L3^a	C-L4	C-L5^a	C-L6	C-L7
Name R^1	Phenyl Ph	Ph(<i>p</i> -MeO)	Ph(<i>p</i> -CF ₃)	Ph(<i>p</i> -F)	1,3-Xyl	Cy
$R^1 =$ $R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$						
Y [%]	55	78	29	77	26	-

^a Die Synthesen wurden während des Forschungspraktikums/Masterarbeit durchgeführt (s. Vorwort).

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Ruthenium-Komplexe **C-L1** - **C-L15** sind in Abbildung 15 vergleichend gegenübergestellt und zeigen die Signale der jeweils drei chemisch äquivalenten Phosphorkerne als scharfe Singuletts (C_{3v} -Symmetrie) mit einer chemischen Verschiebung von 38,28 ppm bis 59,20 ppm. Dabei führte eine Absenkung der Elektronendichte durch die Einführung funktioneller Gruppen mit elektronenziehendem Charakter am Cyclohexylrückgrat (R^2) zu einer Tieffeldverschiebung des Singuletts im Vergleich zum unsubstituierten Liganden (**C-L1**).

Eine Besonderheit im Falle der Cyclohexylstrukturen ist, dass diesem Effekt ein weiterer bereits bei den Molybdäbkomplexen beobachteter Effekt entgegenwirkt. Abhängig von dem sterischen Anspruch der Reste (R^2 , R^1) verändert sich der Torsions- und Valenzwinkel des Cyclohexylgerüsts und damit die räumliche Nähe der Phosphan-Gruppen zueinander, wodurch letztlich die Abschirmung der Phosphorkerne beeinflusst wird.

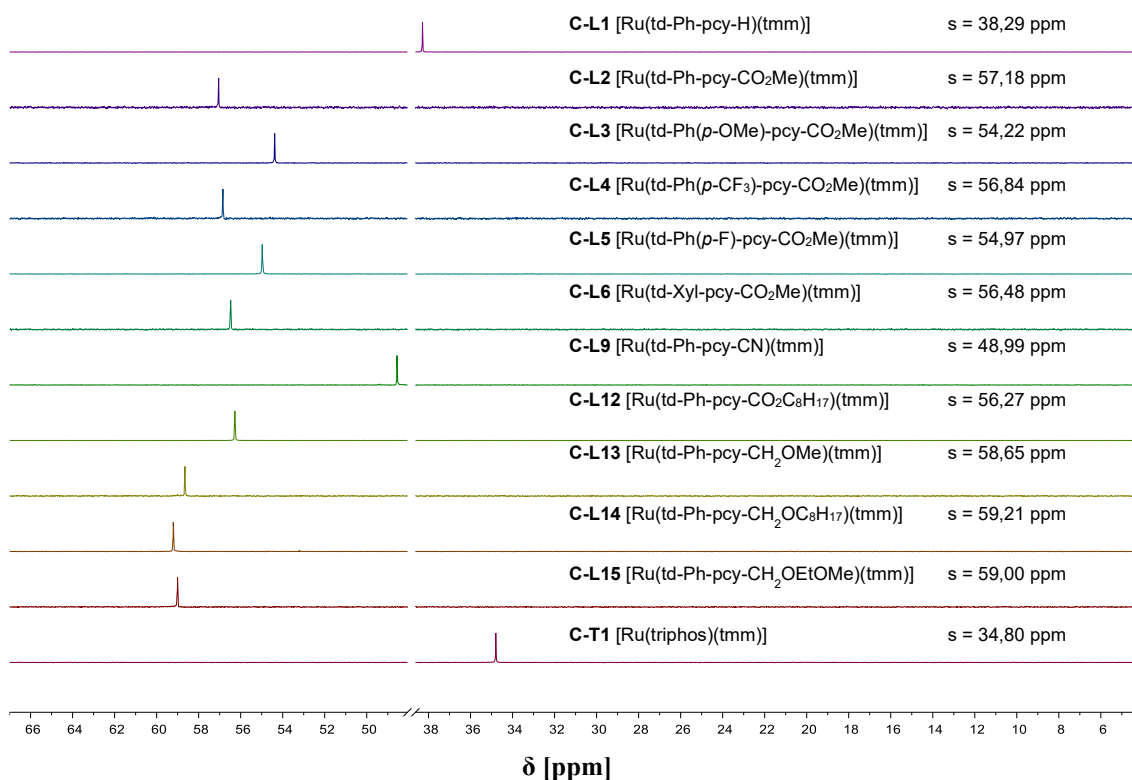


Abbildung 15: Ausschnitt der ^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (161,99 MHz, DCM- d_2) der Rutheniumkomplexe der Cyclohexylliganden, allgemeine Abkürzung [Ru(td- R^1 -*pcy*- R^2)(tmm)] (**C-LX**) und [Ru(triphos)(tmm)].

Für sterisch anspruchsvollere Reste (R^2) mit elektronenziehendem Charakter (z.B. Ester) am Cyclohexylrückgrat wird eine flachere Ringstruktur und eine zusätzliche Abschirmung beobachtet, während Reste mit sterisch weniger anspruchsvollen Gruppen ($R^2 = \text{CN}$) für eine Entschirmung der Kerne sorgen. Dies erklärt, analog zu den weiter oben beschriebenen Molybdän-Komplexen, die geringe chemische Verschiebung von Komplex **C-L9** ($R^2 = \text{CN}$) im Vergleich zu den Ether- (**C-L13** – **C-L15**) und Ester-Komplexen (**C-L2** – **C-L6** und **C-L12**). Die elektronischen Eigenschaften der neuartigen Cyclohexylliganden wurden bereits im letzten Kapitel anhand der entsprechenden Molybdänkomplexe (Carbonyl-Schwingungsbande) und mittels $\text{P}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie der Ruthenium-Komplexe eingehend beschrieben und charakterisiert. Hier soll nun zusätzlich der Einfluss von verschiedenen Cyclohexylliganden und deren Substituenten (R^1 , R^2) auf die Geometrie und spezifische Bindungswinkel und -längen in den Ruthenium-Komplexen betrachtet werden.

Dazu wurden von *Daniel Schikowski* quantenchemische Strukturoptimierungen der Komplexe **C-L1** – **C-L15** auf Basis der Dichtefunktionaltheorie mit dem Programm Gaussian 16 (Revision b.01)^[46] auf dem Hochleistungs-Rechencluster der RWTH Aachen durchgeführt. Die Auswertung wurde eigenständig bearbeitet. Eine genaue Beschreibung der Methodik befindet sich im Experimentalteil (Kapitel 6.6). Beispielhaft sind in Abbildung 16 die optimierten Strukturen der Komplexe **C-L1** und **C-L2** (links) und deren Valenzstrichformeln (rechts) abgebildet. Wasserstoffatome werden dabei aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt.

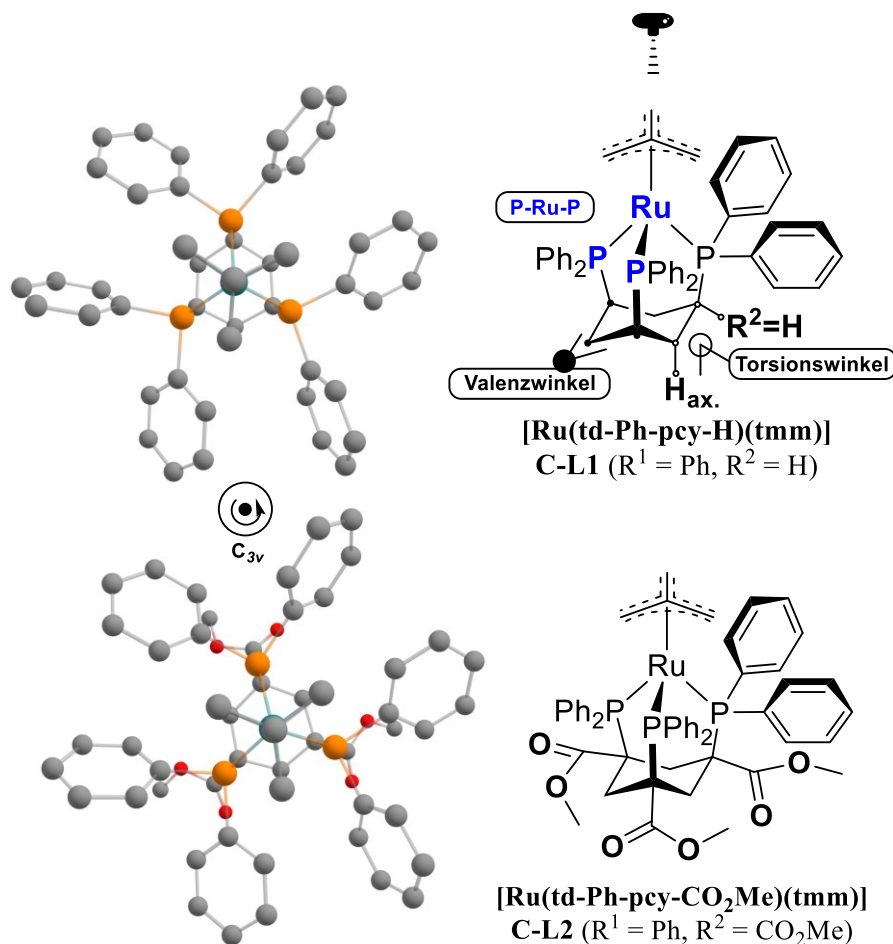


Abbildung 16: Optimierte, C_{3v} -symmetrische Strukturen (links) und Valenzstrichformeln (rechts) der $[Ru(Ligand)(tmm)]$ Komplexe **C-L1** und **C-L2**. Wasserstoffatome wurden für die bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt (Blickwinkel: tmm-Ligand = Vordergrund, Cy-Ligand = Hintergrund).

Kohlenstoff ist grau, Phosphor orange, Sauerstoff rot und Ruthenium türkis dargestellt. Die Strukturen werden aus der Perspektive des tmm-Liganden gezeigt, sodass sich dieser im Vordergrund und der entsprechende Cyclohexylligand, welcher facial an das Rutheniumzentrum bindet, im Hintergrund befindet (siehe Kamerasymbol).

Die Phenylreste ($R^1 = PPh_2$) der beiden dargestellten Komplexe sind mit einem durchschnittlichen Abstand von 4 -5 Å zueinander schraubenartig verdreht angeordnet, sodass ihre π -Systeme

abwechselnd T-förmig ausgerichtet sind. Hierdurch kommt es wie bei Benzolderivaten üblich, zu einer Stabilisierung durch π - π -Wechselwirkungen.^[33, 47] Tabelle 8 zeigt wichtige Bindungsabstände und Winkel der geometrieoptimierten Strukturen der Rutheniumkomplexe (C-L1 – C-L15). Winkel und Abstände, die einen Trend erkennen lassen oder einen besonders großen Unterschied zu den übrigen Werten aufweisen, wurden grau und fett markiert.

Tabelle 8: Ausgewählte gemittelte Bindungsabstände und Winkel der Geometrieoptimierten Strukturen von den in dieser Arbeit synthetisierten Ruthenium Komplexen C-L1-15.

Nr.	Komplex [Ru(td-R ¹ -pcy-R ²)(tmm)]	Bindungsabstand bzw. Winkel			
		Ru-P [Å]	P-Ru-P [°]	C _q -CH ₂ -C _q (Cy) Valenz [°]	H _{ax} -R ² Torsion [°]
C-L1	[Ru(td-Ph-pcy-H)(tmm)]	2,312	89,32	114,55	50,14
C-L2	[Ru(td-Ph-pcy-CO ₂ Me)(tmm)]	2,319	92,83	118,23	41,00
C-L3	[Ru(td-Ph(<i>p</i> -OMe)-pcy-CO ₂ Me)(tmm)]	2,319	92,90	118,18	41,22
C-L4	[Ru(td-Ph(<i>p</i> -CF ₃)-pcy-CO ₂ Me)(tmm)]	2,319	92,65	118,24	41,01
C-L5	[Ru(td-Ph(<i>p</i> -F)-pcy-CO ₂ Me)(tmm)]	2,318	92,78	118,18	41,15
C-L6	[Ru(td-Xyl-pcy-CO ₂ Me)(tmm)]	2,318	92,46	118,16	40,57
C-L7	[Ru(td-Cy-pcy-CO ₂ Me)(tmm)]	2,402	93,43	120,03	37,16
C-L9	[Ru(td-Ph-pcy-CN)(tmm)]	2,312	92,65	116,60	43,33
C-L11	[Ru(td-Ph-pcy-CO ₂ Na)(tmm)]	2,319	92,97	117,99	41,92
C-L12	[Ru(td-Ph-pcy-CO ₂ C ₈ H ₁₇)(tmm)]	2,320	92,77	118,27	41,03
C-L13	[Ru(td-Ph-pcy-CH ₂ OMe)(tmm)]	2,321	91,87	119,40	39,53
C-L14	[Ru(td-Ph-pcy-CH ₂ OC ₈ H ₁₇)(tmm)]	2,318	92,17	119,41	38,07
C-L15	[Ru(td-Ph-pcy-CH ₂ OEtOMe)(tmm)]	2,319	91,96	119,31	39,45

Dabei zeigen die Bindungen zwischen dem Rutheniumzentrum und den Phosphordonoren Längen von 2,312 – 2,321 Å und somit geringe Unterschiede ($\Delta = 0,009$ Å) unter allen dargestellten Komplexen. Für [Ru(triphos)(tmm)] (C-T1) wird in der Literatur dahingegen eine kürzere Bindungslänge (Ru-P) von 2,279 Å im Kristall genannt.^[48] Ein möglicher Einfluss der Substituenten (R¹, R²) auf die Ru-P-Bindungslänge kann aufgrund der geringen Variation als klein angenommen werden. Der Komplex C-L7 (R² = Cy) zeigt mit einer Ru-P Bindungslänge von 2,402 Å einen signifikanten Unterschied, der auf den ausgeprägten sterischen Anspruch der sechs

Cyclohexylreste zurückzuführen ist. Die trotz intensiver Bemühungen erfolglosen Versuche, diesen Komplex zu synthetisieren, weisen auf eine energetisch ungünstige und unzugängliche Verbindung hin.

Weiterhin wurde der Winkel zwischen zwei Phosphoratomen und dem Rutheniumzentrum P-Ru-P als wichtige Kennzahl tripodaler Liganden sowie der Valenzwinkel der Ring-Methylen-Gruppe ($C_q-CH_2-C_q$) und der Cyclohexyl-Torsionswinkel ($H_{ax}-R^2$) bestimmt. Für diese Kennzahlen wurden aufgrund der C_{3v} -Symmetrie identische Werte der einzelnen Rutheniumkomplexe gefunden. Unter den verschiedenen Komplexen zeigten sich jedoch deutliche Unterschiede. Komplexe mit Methylester- (**C-L2** – **C-L7**) oder Octylester- Funktion (**C-L12**) unter Variation des Phosphanrestes (R^1) zeigten untereinander nur gering unterschiedliche Werte für den P-Ru-P Winkel ($92,17^\circ$ - $92,90^\circ$) und den Valenzwinkel ($118,16^\circ$ - $118,27^\circ$). Die Werte folgen keinem sichtbaren Trend bezüglich der Sterik (z.B. $R^1 = \text{Xyl}$, Cy). Der Einfluss der Reste (R^1) auf den Bisswinkel ist somit gering. Für den Komplex **C-L1** mit unsubstituierten Liganden ($R^2 = \text{H}$) konnte ein geringer Bisswinkel von $89,32^\circ$ im Vergleich zu Liganden mit Ether- (**C-L13** = $91,87^\circ$, **C-L14** = $92,17^\circ$, **C-L15** = $91,96^\circ$) und Esterfunktion beobachtet werden.

Die Valenz- und Torsionswinkel belegen zudem, dass ein entscheidender Einfluss der Reste am Cyclohexylrückgrat auf die eingenommene Sessel-Konformation besteht. So kann durch die Wahl der Reste die Stabilität und das Koordinationsverhalten der Cyclohexylliganden entscheidend beeinflusst werden. Die hohe Stabilität der Cyclohexylstrukturen beruht im idealen, unsubstituierten Zustand (Sesselform) auf einem Valenzwinkel von $111,4^\circ$ nahe dem Tetraederwinkel und einem Torsionswinkel von ca. 55° , sodass alle Wasserstoffatome *gauche* zueinanderstehen. Hierdurch wird die Ringspannung (Pitzer- Prelog und Baeyer-Spannung) minimal. Die Komplexe **C-L1** und **C-L9** mit Valenzwinkeln von $114,55^\circ$ bzw. $116,60^\circ$ und Torsionswinkeln von $50,14^\circ$ bzw. $43,33^\circ$ kommen diesem Zustand am nächsten. Berichte von P. Jüriling-Will über eine hohe thermische Stabilität des Komplexes **C-L1** von bis zu 160°C bestätigen diese Annahme.^[20a, 31a] Starke Abweichungen hiervon wie beispielsweise die fett markierten Werte von Komplex **C-L7** sind Grund für eine energetisch unvorteilhaften Ringspannung und damit eine mögliche Ursache für dessen synthetische Unzugänglichkeit mittels des beschriebenen Standardprotokolls. Die Valenz- und Torsionswinkel der Komplexe mit Etherfunktion (**C-L13** – **C-L15**) und des Komplexes **C-L6** ($R^1 = \text{Xyl}$), welche im Vergleich zu den Übrigen stärkere Abweichungen zeigen, können auf eine besondere Reaktivität der entsprechenden metallorganischen Rutheniumkomplexe hindeuten. Die Substitution (R^1 , R^2) der diskutierten Cyclohexylliganden ermöglicht somit ein genaues Maßschneidern der elektronischen-, sterischen- Koordinationseigenschaften.

Im Folgenden werden die Rutheniumkomplexe in der Hydrierung von CO_2 getestet, um Zusammenhänge zwischen den in diesem Kapitel dargestellten Charakteristiken und der katalytischen Produktivität zu erschließen.

3 Katalytische Hydrierung von CO₂

Dieses Kapitel thematisiert die Anwendung der dargestellten cyclohexylbasierten Ruthenium-Katalysatoren [Ru(Ligand)(tmm)] in der Hydrierung von CO₂. Die Abschnitte sind entsprechend der im Einleitungsteil gezeigten Oxidationsstufen des zentralen Kohlenstoffatoms der Produkte gegliedert (Abbildung 17).

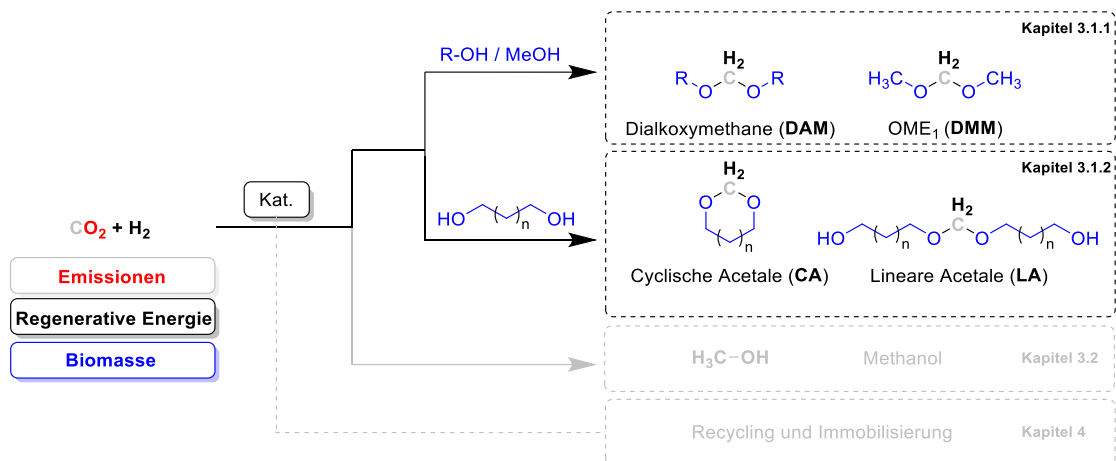


Abbildung 17: Ausgewählte Produkte der homogen katalysierten CO₂-Reduktion, die in dieser Arbeit unter Verwendung des neuartigen tripodalen Cyclohexylliganden-Systems (Kat.) untersucht werden sollen.^[20]

Zunächst wird im folgenden Kapitel 3.1 die katalytische Hydrierung von CO₂ zur Formaldehyd-Stufe fokussiert. Im Detail werden zwei wichtige Transformationen, die Synthese von Dialkoxymethanen (Kapitel 3.1.1) und die Synthese von cyclischen (CA) und linearen (LA) Acetalen (Kapitel 3.1.2) behandelt. Im Anschluss wird die anspruchsvolle Hydrierung von CO₂ zu Methanol in Kapitel 3.2 diskutiert werden.

3.1 Katalytische Hydrierung von CO₂ zur Formaldehyd-Stufe

Während für die Hydrierung von CO₂ zur Oxidationsstufe der Ameisensäure (Formiate) in den letzten Jahren eine Vielzahl neuer homogen katalysierter Transformationen in der Literatur beschrieben wurden, stellt die selektive Hydrierung zur Oxidationsstufe des Formaldehyds nach wie vor eine große Herausforderung dar.^[10c, 17a, 49] Wird CO₂ katalytisch mit einem Äquivalent Wasserstoff umgesetzt, wird Ameisensäure erhalten. Werden stattdessen zwei Äquivalente verwendet wird das zentrale Kohlenstoffatom weiter formal zu Formaldehyd reduziert (Oxidationsstufe 0). Bisher sind keine Reaktionen bekannt, bei der eine selektive Freisetzung von Formaldehyd über die homogen katalysierte Reduktion von CO₂ mit Wasserstoff beobachtet wurde. Erste Publikationen zur reduktiven Darstellung von Formaldehyd ausgehend von CO₂ aus dem

Jahr 2013 von *Bontemps* und *Sabo-Etienne* berichten von Formaldehyd als Zwischenprodukt der Ruthenium-katalysierten Hydrierung von CO₂ zu Methanol.^[50] Aufgrund der hohen Reaktivität von Formaldehyd werden in den wenigen berichteten Transformationen meist Abfangreagenzien wie beispielsweise Pinacolborane (HBpin) genutzt (Abbildung 18).

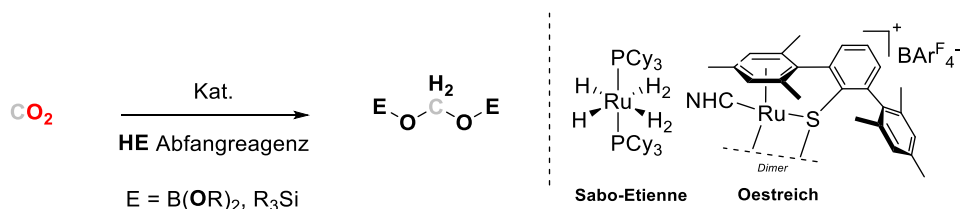


Abbildung 18: Katalytische Reduktion von CO₂ zur Formaldehydstufe (Acetal) nach Sabo-Etienne.^[50-51]

Das gebildete Formaldehyd wird durch geeignete Reagenzien abgefangen und reagiert, wie in Abbildung 18 anhand von Boranen gezeigt, zu dem entsprechenden Acetal. In anschließenden Arbeiten konnten *Bontemps et al.* weiterhin Amine als Abfangreagenzien und zusätzlich zu Ruthenium weitere Übergangsmetallkomplexe auf Basis von Nickel, Palladium und Platin etablieren.^[51a, 51b] Ein weiterer Rutheniumkatalysator (Dimer) in Kombination mit einem Abfangreagenz auf Basis von Hydrosilanen (R₃SiH) wurde 2016 von *Oestreich et al.* beschrieben.

Ein neuartiges, 2016 von *Thenert et al.* publiziertes Verfahren zur Synthese von Acetalen, basiert auf der Verwendung von Alkoholen, CO₂ und [Ru(triphos)(tmm)] (C-T1) als Katalysator.^[20f]

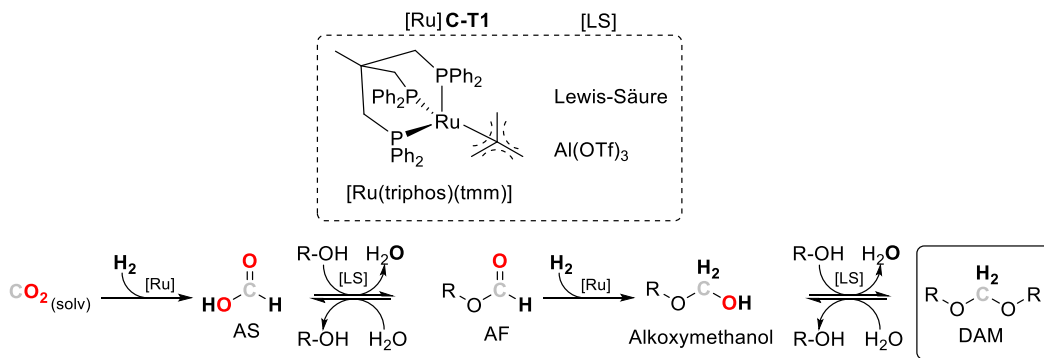


Abbildung 19: Reaktionsnetzwerk der [Ru]/Lewis-Säure-katalysierten Synthese von Dialkoxymethanen.^[52]

Zusammen mit einer Lewis-Säure [LS] ist C-T1 das erste Katalysatorsystem, das einen reduktiven Reaktionsweg zur Herstellung von Dialkoxymethanen (DAM) ermöglicht. So konnten Dimethoxymethan (DMM) und weitere Analoga erstmals durch selektive Hydrierung von CO₂ zur Formaldehydstufe synthetisiert werden.^[20b, 53] Der allgemeine Reaktionsweg für die [Ru]/Lewis-Säure-katalysierte Synthese von Dialkoxymethanen ist in Abbildung 19 dargestellt und konnte durch mechanistische Untersuchungen mit deuteriertem ¹³C-Methanol bestätigt

werden.^[54] Das in der Reaktionslösung gelöste CO₂ wird dabei zunächst mittels Rutheniumkatalysator [Ru] aktiviert und hydriert, wodurch Ameisensäure (AS) gebildet wird. Anschließend findet eine säurekatalysierte (Lewis-Säure [LS]) Kondensationsreaktion mit dem entsprechenden Alkohol statt, die zur Bildung des Alkylformiats (AF) führt. Durch Reaktion eines weiteren Äquivalents Wasserstoff wird die Formiatgruppe weiter reduziert, sodass Alkoxymethanol (AM) entsteht. Diese Verbindung reagiert in einem zweiten Kondensationsschritt mit einem weiteren Äquivalent Alkohol, wodurch schließlich Dialkoxymethan (DAM) entsteht.^[52, 54]

In anschließenden Arbeiten der Arbeitsgruppe *Klankermayer* konnte außerdem die Verwendung von Diolen für die Synthese von cyclischen (CA) und linearen (LA) Acetalen sowie die Verwendung von Ameisensäure (AS als C1-Baustein) als Substrat demonstriert werden.^[20b, 53]

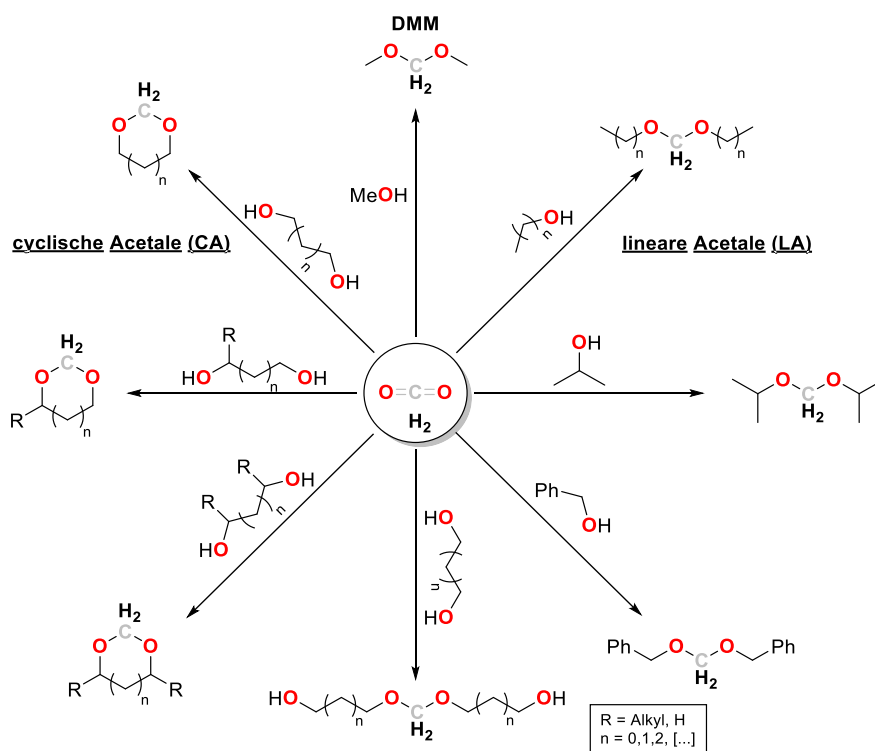


Abbildung 20: Nutzung von CO₂ in der katalytischen Synthese von cyclischen und linearen Acetalen (Formaldehyd-Oxidationsstufe II).^[20b, 53, 55]

Eine Auswahl der synthetisch zugänglichen Produkte durch die Verwendung unterschiedlich substituierter Alkohole (Dirole) ist in Abbildung 20 gezeigt. So konnte dieser Ansatz auf eine große Anzahl an linearen, primären Alkoholen, verzweigten Alkoholen, aromatischen Alkoholen und verschiedenen substituierten Diolen mit unterschiedlicher Kettenlänge (n) erfolgreich angewandt werden.^[20b, 53, 55] Eine detailliertere Beschreibung der Transformation zu cyclischen Acetalen erfolgt in Kapitel 3.1.2.

Das vorgestellte [Ru(triphos)(tmm)]-Katalysatorsystem wurde bereits in zahlreichen weiteren katalytischen Hydrierungsreaktionen von beispielsweise Estern- Carbonsäurederivaten, Amiden, Imiden und anderen wichtigen Substratklassen erfolgreich angewandt.^[56] Mit Hilfe von detaillierten mechanistischen Untersuchungen von *Leitner* und *Klankermayer* konnte ein Reaktionsnetzwerk aufgestellt werden, welches die Aktivierungs- und Deaktivierungsmechanismen des tripodalen Katalysators (allgemein: P₃Ru, P₃ = triphos) unter verschiedenen Reaktionsbedingungen darstellt (Abbildung 21).^[56-57] Veröffentlichungen von *Schieweck* und *Jürling-Will* zeigten außerdem ein analoges Verhalten der Ruthenium-basierten Cyclohexylkomplexe im Vergleich zu den entsprechenden Triphos-Komplexen.^[20a, 31a]

Die Katalysatorvorstufe **I** kann dabei in Gegenwart von sauren Additiven (rechts) oder durch molekularen Wasserstoff in neutralem Milieu (unten) aktiviert werden. Durch Zugabe eines Säureadditivs wird der Trimethylenmethan(tmm)-Ligand protoniert und bildet einen Methylallyl-Liganden. Der gebildete kationische Komplex **II** interagiert in seiner äußeren Sphäre mit dem entsprechenden schwach-koordinierenden Anion der verwendeten Säure.^[58]

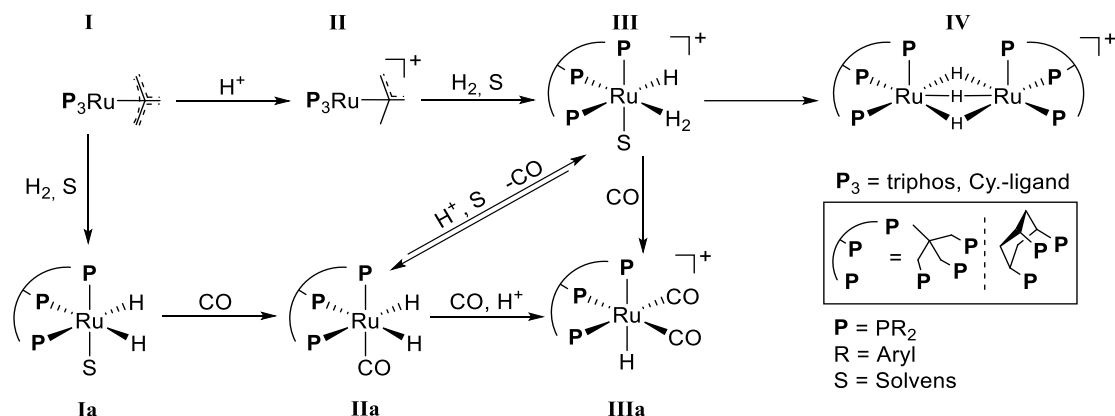


Abbildung 21: Reaktionsnetzwerk von [Ru(Ligand)(tmm)]-Komplexen auf Basis von tripodalen Phosphanliganden: Aktivierungs- und Deaktivierungsmechanismen in Anwesenheit von CO und H₂.^[56-57]

Unter Wasserstoffatmosphäre reagiert **II** zu der Dihydridspezies **III**. Diese besteht aus einem klassischen und nicht-klassischen Hydrid und konnte als aktive Spezies der katalytischen Hydrierung in saurem Milieu bestätigt werden.^[56-57] Die Aktivierung von **I** mit molekularem Wasserstoff in neutralem Milieu führt dahingegen zur Bildung des Dihydridkomplexes **Ia**. *Vom Stein, Limper* und *Meuresch* nehmen an, dass dieser Komplex die aktive Spezies in neutralem Milieu darstellt.^[59] Der Komplex **Ia** konnte bislang nicht isoliert werden. Durch Umsetzung mit Kohlenstoffmonoxid konnte die Bildung des Komplexes **IIa** beobachtet werden.^[22a] Dieser Komplex kann ebenfalls durch die Decarbonylierung des verwendeten Substrats oder daraus gebildeter Zwischenprodukte bei der Hydrierung von Carbonyl-Derivaten entstehen. **IIa** weist im Vergleich zu den aktiven Spezies **Ia** und **III** eine deutlich herabgesetzte Aktivität auf und kann somit als

Zwischenstufe zur inaktiven Dicarbonyl-Spezies **IIIa** angesehen werden.^[60] Durch Reaktion mit Säure kann **IIa** zurück zur aktiven Spezies **III** reagieren und somit reaktiviert werden. Analog dazu kann **III** durch Reaktion mit Kohlenstoffmonoxid (oder Decarbonylierung von Substrat bzw. Zwischenprodukte) zur kationischen Dicarbonyl-Spezies **IIIa** reagieren.^[61] Dies ist der Deaktivierungsweg, welcher vornehmlich in der Hydrierung von Kohlenstoffdioxid beobachtet wird.^[17b, 20e, 57] Für die inaktive Spezies **IIIa** existiert bislang keine geeignete reaktivierungs-Strategie. Unter Wasserstoffatmosphäre konnte außerdem eine Inaktivierung *via* Dimerisierung der aktiven Spezies **III** beobachtet werden. Die genaue Struktur des Dimers konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden. Experimente von *Limper et al.* geben Hinweise auf ein kationisches dreifach verbrücktes Hydrid-dimer (**IV**), welches unter literaturbekannten Reaktionsbedingungen inaktiv in der katalytischen Hydrierung ist.^[44, 59, 62]

Im folgenden Kapitel soll die Synthese von DMM und die Entwicklung des [Ru(triphos)(tmm)]-Katalysatorsystems näher betrachtet werden. Im direkten Anschluss werden die in dieser Arbeit dargestellten cyclohexylbasierten Katalysatoren mit den aktuellen Ergebnissen der Literatur verglichen und entsprechend eingeordnet.

3.1.1 Synthese von Dimethoxymethan

Dimethoxymethan (DMM) ist in der Lage, die Ruß- und Stickoxidemissionen von Dieselmotoren erheblich zu verringern und stellt daher ein attraktives Zielmolekül als Kraftstoffadditiv dar.^[63] Darüber hinaus findet DMM breite industrielle Anwendung als Formaldehyd-Vorstufe, als umweltfreundliches Lösungsmittel und für die Synthese höherer Oxymethylenether.^[63] Der bisher industriell etablierte Weg zur Herstellung von DMM ist die zweistufige Synthese über Formaldehyd (FA) ausgehend von Methanol. Dabei wird zunächst Methanol z.B. an einem heterogenen Eisen-Molybdän-Katalysator zu Formaldehyd oxidiert (**1**, Abbildung 22). In einem anschließenden säurekatalysierten Schritt (**2**) reagiert Formaldehyd mit Methanol unter Kondensation zu DMM.^[64] Weitere, vorwiegend bifunktionale Metalle wie Vanadium/Titan(IV)oxid^[64c, 64d] oder Mangan/Wolfram^[65] sind ebenfalls etabliert.

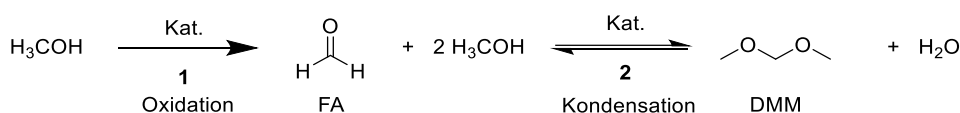


Abbildung 22: Industriell etablierte DMM-Synthese ausgehend von Methanol und Formaldehyd (FA).

Die bereits vorgestellte DMM-Synthese nach *Thenert et al.* (2016) basiert auf der Verwendung des molekularen Katalysators [Ru(triphos)(tmm)] (**C-T1**) in Kombination mit einer Lewis-Säure. Unter Verwendung von 3,0 µmol **C-T1** und 8 eq. Al(OTf)₃ wurde eine TON für DMM von 513 mit einer Selektivität von 56 % erreicht.^[54] Das wachsende Interesse an diesem neuartigen reduktiven Syntheseweg führte zu mehreren Folgestudien, die eine Produktivitätssteigerung durch Optimierung der Katalysatorstruktur^[66], der Reaktionsbedingungen und der Zugabe leistungssteigernder Additive erzielten.^[60] Darüber hinaus entwickelten *Schieweck und Klankermayer* ein auf Kobalt basierendes *in-situ* System [Co(BF₄)₂/triphos] als erstes Beispiel für die Verwendung eines unedlen Übergangsmetalls in der reduktiven DMM-Synthese.^[55b, 67]

Zur besseren Übersicht ist die zeitliche Abfolge der strukturellen Entwicklung der Rutheniumkatalysatoren auf Basis von **C-T1** und Cyclohexylliganden in Abbildung 23 dargestellt. Erste Testreaktionen von *P. Jüriling-Will* in der *Klankermayer-Gruppe* im Jahr 2018 mit dem cyclohexylbasierten-Katalysator **C-L1** (R¹ = Ph, R² = H) in der DMM-Synthese erzielten eine im Vergleich zu **C-T1** geringere Selektivität von 25 % mit einer TON für DMM von 259.^[33] Im folgenden Jahr stellten *Trapp et al.* parallel zu *N. Westhues und Klankermayer* die Verwendung einer modifizierten Form des Katalysators **C-T1** in der DMM-Synthese vor.^[68] Die Struktur des Katalysators wurde dabei so geändert, dass die apikale C_q-CH₃-Einheit des triphos-Liganden durch ein apikales Stickstoffatom ersetzt wurde. Dieser Ligand (Abkürzung: N-triphos, **T4**) bzw. der entsprechende Komplex [Ru(N-triphos)(tmm)] **C-T4** führte im Vergleich zu **C-T1** zu einer erhöhten

Katalysatorstabilität mit einer TON für DMM von 582 und einer Selektivität von 54 % (Abbildung 23).^[68b] Zusätzlich nutzten *Trapp et al.* später einen Optimierungs-Algorithmus und ein multivariantes Optimierungs-Verfahren (Design of Experiment, DoE). Diese Methode und der spezielle Aufbau eines angepassten Reaktors führten zu einer hohen Selektivität von 72 % und einer TON für DMM von 3874.^[66] Die in Kapitel 2 dargestellten Cyclohexylliganden (**L2** - **L6**) wurden bereits 2019 in Kombination mit dem Metallpräkursor $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ als Katalysatoren getestet. Bisher lag der Fokus auf dem Einfluss der Variation der Phosphanreste (R^1). Der Rest am Rückgrat wurde dabei nicht in die Optimierung einbezogen und beibehalten ($\text{R}^2 = \text{Methylester}$).

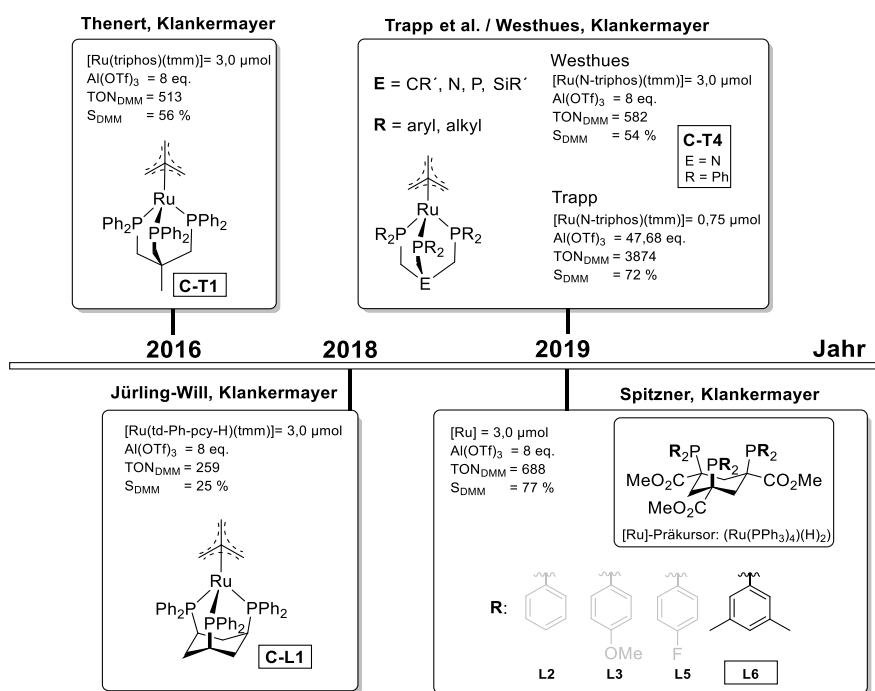


Abbildung 23: Entwicklung tripodaler Ligandensysteme für die Rutheniumkatalysierte Transformation von molekularem Wasserstoff, CO₂ zu Dimethoxymethan.^{[33, 54] [68] [66] [29]}

Der Vergleich der in *para*-Position am Phenylring substituierten Liganden **L3** (Methoxy) und **L5** (Fluoro) mit dem unsubstituierten Phenyl-Derivat (**L2**) zeigte mit zunehmendem elektronenziehendem Charakter der Reste eine Abnahme der DMM-Produktion, während gleichzeitig die Selektivität zum Intermediat Methylformiat (siehe Abbildung 19) zunahm. Folglich sinkt die Fähigkeit der Katalysatoren, in einem zweiten Hydrierungsschritt die entsprechenden Alkylformiate weiter zur Formaldehyd-Oxidationsstufe zu reduzieren. Die Verwendung des elektronenreicheren, sterisch anspruchsvolleren Liganden **L6** (td-Xyl-*pcy*-CO₂Me) führte dabei unter den optimierten Bedingungen von *Thenert et al.* mit einer Reaktionszeit von 20 h zu einer erhöhten Selektivität von 77 % und einer TON für DMM von 688.^[29] Eine Optimierung des Systems wurde bereits an anderer Stelle durchgeführt.^[29] In Anbetracht der in Kapitel 2 behandelten Charakterisierung kann die hohe Produktivität hauptsächlich auf die höhere Elektronendichte am

Metallzentrum und den erhöhten sterischen Anspruch der Xylyl-Gruppen und dadurch erhöhten Torsionswinkel des Cyclohexylgerüsts (40,57 °) zurückgeführt werden. In dieser Arbeit wird nun zusätzlich der Einfluss der Reste (R^2) am Rückgrat auf die Aktivität in der Hydrierung von CO₂ zu zur Formaldehydstufe (DMM) untersucht. Für die bessere Vergleichbarkeit mit bestehenden Systemen wurde die Anwendung der definierten [Ru]-Komplexe fokussiert, ähnlich dem bereits bekannten Komplex **C-T1**.

Tabelle 9: Variation der Phosphin-Reste von [Ru(td-Ph-*pcy*- R^2)(tmm)] des Cyclohexylgerüsts in der katalytischen Synthese von Dimethoxymethan ausgehend von Methanol, CO₂ und H₂.

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{MeOH} \xrightarrow[\text{Al(OTf)}_3]{\text{1,4-Dioxan, 20 h, 80 } ^\circ\text{C}}$
 $\text{DMM} + \text{MF}$

Eintrag ^[a]	Katalysator ($R^2 =$)	Abk. Nr.	TON DMM	TON MF	S(DMM) [%]	TOF _{ini.} [h ⁻¹]
1	-CN	(C-L9)	116	681	15	211
2	-CO ₂ Me	(C-L2)	295	595	33	235
3	-CO ₂ C ₈ H ₁₇	(C-L12)	243	530	33	200
4 ^[33]	-H	(C-L1)	259	771	25	241
5	-CH ₂ OMe	(C-L13)	435	220	66	155
6	-CH ₂ OC ₈ H ₁₇	(C-L14)	517	207	71	174
7	-CH ₂ OEtOMe	(C-L15)	435	147	75	124
8	[Ru(triphos)(tmm)]	(C-T1)	537	376	59	117

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-*pcy*- R^2)(tmm)] (3,0 μmol), Al(OTf)₃ (24 μmol, 8 eq.), *p* (CO₂) = 20 bar (RT), *p* (H₂) = 60 bar (RT), *V* (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, *V* (MeOH) = 2,0 mL, *T* = 80 °C, *t* = 20 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Dazu wurden die in vorangegangenen Arbeiten optimierten Bedingungen gewählt, wie bereits bei der Variation der Phosphanreste (R^1) zuvor.^[29, 69] Die neuartigen Komplexe (**C-L9** - **C-L15**) zeigen in Abhängigkeit ihrer Reste (R^2) deutliche Unterschiede der Selektivität, TON-Werte und der

Aktivität bzw. TOF_{ini} (Tabelle 9). Letztere wurde mittels Steigung der in Abbildung 24 dargestellten Druckkurven im linearen Bereich der ersten Stunde nach der Aufheizphase berechnet. Werden im Vergleich zu **C-L1** elektronenziehende Substituenten an der 1, 3 und 5-Position des Cyclohexylgerüsts eingeführt (**C-L9**), wird in der Synthese von DMM eine verringerte TON und Selektivität für DMM beobachtet. Die TON für das Intermediat MF ist jedoch vergleichbar mit **C-L1**. Dies bestätigt, dass die Hydridonorfähigkeit der entsprechenden Metallhydride (aktive Spezies **III**, siehe Abbildung 21) bzw. Katalysatoren für die Hydrierung von Formiaten nicht ausreichend ist. Mit Blick auf die Katalysatoraktivität (TOF_{ini}) ergab sich jedoch ein komplexeres Bild. So zeigte der Katalysator **C-L9** eine im Vergleich zu allen anderen getesteten Katalysatoren hohe TOF_{ini} von 211 h^{-1} . Offensichtlich zeigt der Katalysator mit schwächerem Donorcharakter des Restes R^2 , wie die Nitril-Funktion (Eintrag 1), insgesamt eine hohe Aktivität jedoch eine schnellere Deaktivierung im Vergleich zum unsubstituierten Komplex (**C-L1**, $\text{R}^2 = \text{H}$).

Analog dazu wiesen die Komplexe mit Esterfunktion (**C-L2**, **C-L12**) im Vergleich zum etablierten Triphos-System (Eintrag 8) ebenfalls eine geringe Selektivität von 33 % mit einer TON für DMM von bis zu 295 auf. Der literaturbekannte Komplex **C-T1** zeigte die höchste TON für DMM von 537 mit einer Selektivität von 58 %. Wird zusätzlich die Selektivität verglichen, so zeigten die neuartigen Komplexe mit Ethern (**C-L13** – **C-L15**) am Ligandengerüst eine höhere Selektivität zum gewünschten Produkt DMM von bis zu 75% (Eintrag 7). Diese Beobachtungen stimmen mit dem beschriebenen Trend zur Variation der Phosphanreste (R^1) überein. Es zeigte sich, dass stärker elektronenziehende Substituenten am Ligandengerüst (Einträge 1-3, Tabelle 9) die Selektivität ebenfalls in Richtung Methylformiat verschieben, während weniger stark elektronenziehende Substituenten die Bildung von DMM bevorzugen (Einträge 6 bis 7). Lediglich der unsubstituierte Ligand **C-L2** folgt diesem Trend nicht (Eintrag 4). Das Vermögen der Katalysatoren, nicht nur den ersten Hydrierungsschritt von CO₂ zur Ameisensäure, sondern auch weiter zur Formaldehyd-Oxidationsstufe (Alkoxymethanol) zu vollziehen, sinkt somit durch die Einführung elektronenziehender Reste am Katalysator und führt damit zu einer erhöhten Selektivität bezüglich der Alkylformiate.

Der Einfluss der Reste ($\text{R}^2 = \text{Ether}$) auf die elektronischen Eigenschaften sowie Valenz- und Torsionswinkel (siehe Tabelle 8) kann offenbar mit der besonderen Reaktivität und Selektivität der entsprechenden metallorganischen Rutheniumkomplexe (**C-L13** – **C-L15**) in Verbindung gebracht werden. Es scheint jedoch keine einfache lineare Korrelation, sondern vielmehr ein komplexerer Zusammenhang vorzuliegen. Die Substitution (R^1 , R^2) der diskutierten Cyclohexyl-liganden ermöglicht ein genaues Maßschneidern deren elektronischen-, sterischen- Koordinationseigenschaften und letztlich deren Produktivität in der Hydrierung von CO₂.

Neben den diskutierten Kennzahlen geben die während der Experimente aufgenommenen Druckkurven weitere detaillierte Einblicke in den Reaktionsverlauf. Der Verlauf des Drucks über die

Reaktionszeit ab Erreichen des maximalen Drucks ist in Abbildung 24 dargestellt. Für alle verwendeten Katalysatoren setzte die Druckabnahme unmittelbar nach der kurzen Aufheizphase ein, sodass keine Initiierungsphase (Plateau) beobachtet werden konnte. Daher wurde auf den maximal erreichten Druck normiert (Δp). Interessanterweise zeigte der Komplex **C-L15** mit Ethylmethoxyether als Substituent am Ligandengerüst trotz vergleichbarer TON's für DMM und MF am Ende der Reaktion einen deutlich höheren Druckverlust im Vergleich zu allen anderen Katalysatoren. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte der höhere Gasverbrauch durch die Bildung gasförmiger Produkte oder die parallele Bildung von Methanol sein.

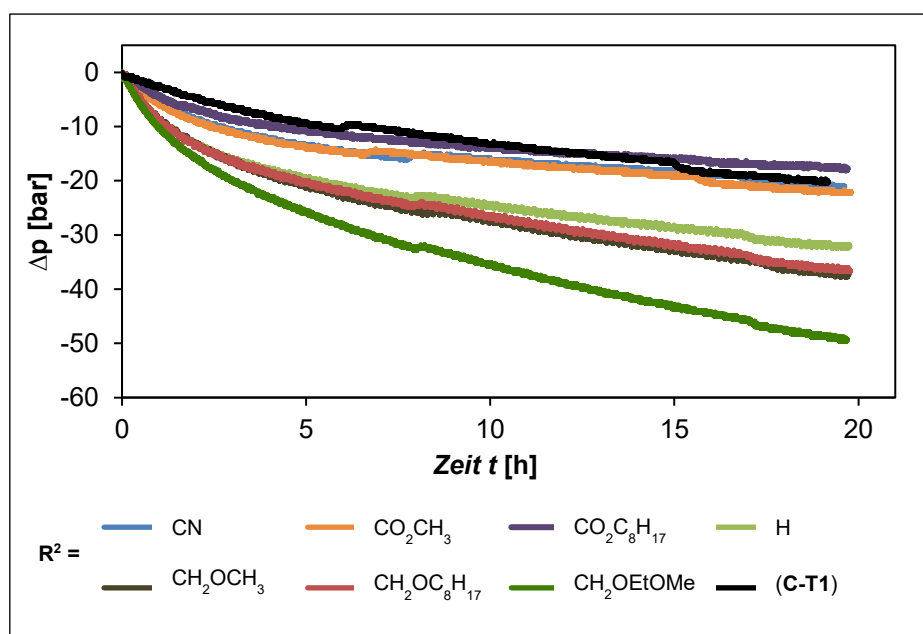


Abbildung 24: Druckabnahme-Kurven unter Variation der Katalysator-Reste $[Ru(td-Ph-pcy-R^2)(tm)]$ des Cyclohexylgerüsts in der katalytischen Synthese von Dimethoxymethan ausgehend von Methanol, CO₂ und H₂. Reaktionsbedingungen: $[Ru(td-Ph-pcy-R^2)(tm)]$ (3,0 μ mol), Al(OTf)₃ (24 μ mol, 8 eq.), p (CO₂) = 20 bar (RT), p (H₂) = 60 bar (RT), V (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, V (MeOH) = 2,0 mL, T = 80 °C, t = 20 h.

Ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung von Methylformiat aus Ameisensäure und Methanol nicht ausreichend hoch, kann Ameisensäure über Formaldehyd bis zum Methanol an dem Katalysator hydriert werden (siehe Kapitel 3.2). Jedoch war die Quantifizierung von Methanol in diesen Reaktionen nicht möglich, da Methanol als Lösungsmittel und Substrat der Reaktion genutzt wird. Diese Option wird daher in Kapitel 3.1.2 (Verwendung von Diolen, Cyclische Acetale) diskutiert. Darüber hinaus zeigen die Druckkurven einen Trend, der mit den TON-Werten korrespondiert. Reaktionen mit hohen TON für DMM zeigen aufgrund des höheren Wasserstoffverbrauchs innerhalb der Reaktionszeit von 20 h einen deutlich größeren Druckabfall von ca. 30-35 bar, während Reaktionen, bei denen hauptsächlich Methylformiat gebildet wird, einen Druckabfall von ca. 20 bar aufweisen. Dies ergibt sich aus der Tatsache, dass für die Hydrierung von CO₂ zu Methylformiat lediglich ein eq. H₂ benötigt werden, während die Bildung von DMM

insgesamt zwei eq. H₂ erfordert. Die Katalysatoren mit Nitril- (**C-L9**) und Ester- (**C-L2**, **C-L12**) Funktion zeigen am Ende der gewählten Reaktionszeit von 20 h einen annähernd konstanten Druck. Dahingegen ist mit **C-L1** (R² = H) und den Katalysatoren mit Etherfunktion (**C-L13** – **C-L15**) auch am Ende der Reaktionszeit noch kein konstanter Druck erreicht. Die detaillierte Analyse und Optimierung der Reaktionszeit unter Verwendung der cyclohexylbasierten Katalysatoren (**C-L2** – **C-L6**) in vorangegangenen Studien zeigte, dass ab einer Reaktionszeit von 20 h das thermodynamische Gleichgewicht der gebildeten DMM-Menge erreicht wird.^[29] Wie bereits in der obigen Hypothese angedeutet, findet ab diesem Zeitpunkt weiterhin die Bildung von Methanol statt. Diese Hypothese wird im Verlauf des folgenden Kapitels untersucht.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel die erfolgreiche Anwendung der neuartigen cyclohexylbasierten Katalysatoren in Kombination mit Al(OTf)₃ in der Synthese von DMM ausgehend von Methanol, CO₂ und H₂ demonstriert. Bezüglich der Katalysatorderivate zeigten Reste des Ligandengerüsts (R²) mit stark elektronenziehendem Charakter eine geringere Stabilität und Selektivität zu DMM auf, während weniger stark elektronenziehende Substituenten die Bildung von DMM bevorzugten. Die Katalysatoren **C-L13** – **C-L15** mit Ether-Funktion ermöglichten eine deutliche Steigerung der Selektivität auf bis zu 75 % bezüglich DMM und übertreffen damit den literaturbekannten Katalysator **C-T1**.^[20f, 54]

3.1.2 Synthese von cyclischen und linearen Acetalen

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erläutert, wurde analog zu der Synthese von Dialkoxymethanen (DAM) 2019 von *Beydoun* und *Klankermayer* die Verwendung von Diolen in der katalytischen Hydrierung von CO₂ für die Synthese von cyclischen (CA) und linearen (LA) Acetalen veröffentlicht.^[20b] Ebenso wie die Dialkoxymethane stellen CA und LA auf Basis von bio-basierten Diolen eine vielversprechende Substanzklasse in Hinblick auf die Defossilisierung des Kraftstoff- und Chemieindustrie-Sektors dar. Diese können aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften wie z.B. dem im Vergleich zu konventionellen Kraftstoffen höheren Sauerstoffgehalt für die Reduzierung der Ruß- und Stickoxid-(NO_x) Bildung in Dieselmotoren eingesetzt werden.^[63b, 70]

Abbildung 25 zeigt den vorgeschlagenen Reaktionspfad für die katalytische Synthese von CA und LA anhand von 1,3-Propandiol.^[20b] Im ersten Schritt wird dabei zunächst mit Hilfe von [Ru(triphos)(tmm)] (C-T1) CO₂ mit Wasserstoff zu Ameisensäure (AS) umgesetzt.

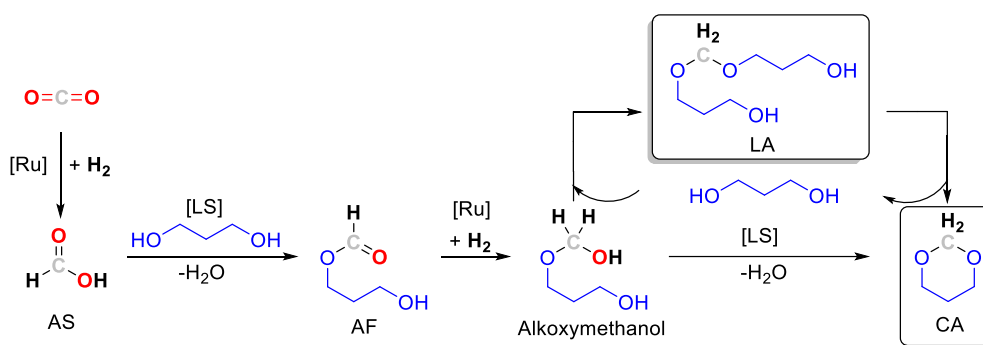


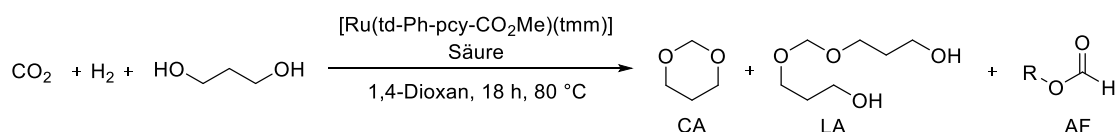
Abbildung 25: Reaktionspfad der durch [Ru(triphos)(tmm)] ($\triangleq$ [Ru], C-T1) und Lewis-Säure ($\triangleq$ [LS]) katalysierten Synthese von CA und LA ausgehend von 1,3-Propandiol nach *Beydoun* und *Klankermayer*.^[20b]

Danach folgt die von der Lewis-Säure [LS] katalysierte Kondensationsreaktion von Ameisensäure mit 1,3-Propandiol, die zur Bildung des Alkylformiats (AF, 3-Hydroxypropylformiat) führt. Durch Reaktion eines weiteren Äquivalents Wasserstoff wird die Formiatgruppe weiter reduziert, sodass 3-(Hydroxymethoxy)propan-1-ol (Alkoxymethanol) entsteht. Diese Verbindung kann in einem zweiten intramolekularem säurekatalysiertem Kondensationsschritt zum CA reagieren.^[20b] Ein zweiter Reaktionsweg ist die Kondensation des Alkoxymethanols mit einem weiteren Diol zum entsprechenden linearen Acetal (LA). Dieses reagiert anschließend durch eine Transacetalisierung und unter Abspaltung eines 1,3-Propandiols ebenfalls weiter zum CA. Dementsprechend stellen die LA Intermediate für die CA dar.^[20b] Nach Optimierung der Reaktionsparameter erzielten *Beydoun* und *Klankermayer* mit dem Katalysatorsystem C-T1 / [Al(OTf)₃] und 1,3-Propandiol als Substrat eine TON für CA von 275 sowie für LA von 221 mit einer Selektivität (CA) von 56 %.^[20b]

Weiterführend demonstrierten *Beydoun et al.*, dass ebenfalls Ameisensäure (AS, Substrat) anstelle von CO₂ in der katalytischen Synthese von Acetalen eingesetzt werden kann. Die Verwendung von Ameisensäure führte zu einer erhöhten Aktivität des Katalysatorsystems, da der erste Hydrierungsschritt von CO₂ übersprungen wird (siehe Abbildung 25).^[55b, 71]

Die Nutzung cyclohexylbasierter Katalysatoren in der dargestellten Synthese von Acetalen ausgehend von CO₂ wurde bisher noch nicht untersucht und soll in dieser Arbeit erstmals erschlossen werden. Als Ausgangspunkt sollen die etablierten Reaktionsparameter von *Beydoun et al.* unter Nutzung von 1,3-Propandiol dienen. Besonders die weitere Optimierung des Systems bezüglich der selektiven Synthese cyclischer Acetale ist von großem Interesse und soll im Vordergrund stehen. Nach erfolgter Optimierung der Reaktionsparameter mit **C-L2** wird schließlich der Einfluss verschiedener Katalysatorderivate (**C-L1** - **C-L15**) auf die katalytische Synthese cyclischer Acetale evaluiert. Für die erste Optimierung wird zunächst der Katalysator [Ru(td-Ph-pcy-CO₂Me)(tmm)] (**C-L2**) unter Variation des Säure-Additivs untersucht (Tabelle 10).

Tabelle 10: Einfluss ausgewählter Lewis- und Brönsted-Säuren als Additive auf die Produktivität in der katalytischen Synthese cyclischer und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO₂ und H₂.



Eintrag ^[a]	Säure	TON	TON	TON	TON	S(CA:LA)	S(CA+LA)
		CA	LA	AF	MeOH	[%]	[%]
1	Al(OTf) ₃	201	92	152	204	69:31	45
2	Zn(OTf) ₂	1	1	174	76	50:50	1
3	Nd(OTf) ₃	17	97	267	346	15:85	16
4	Y(OTf) ₃	58	176	328	353	25:75	26
5	Fe(OTf) ₃	105	101	237	313	51:49	27
6	In(OTf) ₃	41	46	273	19	47:53	23
7	Bi(OTf) ₃	336	118	139	281	74:26	52
8	HOTf	157	115	243	334	58:42	32
9	HN(Tf) ₂	35	102	253	228	26:74	22

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-pcy-CO₂Me)(tmm)] (3,0 μmol), Säure (25 μmol, 8 eq.), *p* (CO₂) = 20 bar (RT), *p* (H₂) = 60 bar (RT), *V* (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, *V* (1,3-Propandiol) = 2,0 mL, *T* = 80 °C, *t* = 18 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Das bisher etablierte Aluminium-Trifluormethansulfonat (Al(OTf)₃) zeigte dabei eine TON von 201 für das cyclische Acetal (CA) und eine Selektivität von 69 % (Eintrag 1). Mit Ausnahme von

Zink-Trifluormethansulfonat ($\text{Zn}(\text{OTf})_2$) zeigten alle verwendeten Säuren eine hohe Aktivität für die Bildung der gewünschten cyclischen (CA) und linearen Acetale (LA). In Abhängigkeit der verwendeten Säure konnten jedoch deutliche Unterschiede in der Selektivität und Produktivität beobachtet werden. Diese Beobachtungen wurden bereits von *Thenert et al.* in der DMM-Synthese und *Wiesenthal* in der CA-Synthese beschrieben.^[53, 71-72] Je nach Wahl der Säure konnte die Selektivität zu CA oder LA effektiv beeinflusst werden. Die Verwendung von Bismut-Trifluormethansulfonat ($\text{Bi}(\text{OTf})_3$, Eintrag 7) führte dabei zu einer erhöhten Selektivität für CA im Vergleich zum etablierten $\text{Al}(\text{OTf})_3$ -System mit einer TON von 336 für CA und einer Selektivität von 74 %. Im Gegensatz hierzu zeigte Indium-Trifluormethansulfonat ($\text{In}(\text{OTf})_3$) keine selektive Bildung von CA oder LA (47:53 %) und lediglich geringe TON's von 41 bzw. 46, jedoch eine hohe TON von 276 für AF (Eintrag 6). Ähnliches Verhalten wurde bei Trifluormethansulfonsäure (HOTf) mit 58:42 % (Eintrag 8) und Eisen-Trifluormethansulfonat ($\text{Fe}(\text{OTf})_3$) mit 51:49 % (Eintrag 5) beobachtet. Tabelle 10 zeigt außerdem Säuren, die selektiv lineare Acetale (LA) bilden (Eintrag 3, 4 und 9). Bei Verwendung von beispielsweise Neodym-Trifluormethansulfonat ($\text{Nd}(\text{OTf})_3$) wurden insgesamt niedrigere TON-Werte (CA = 17) und (LA = 97) mit einer erhöhten Selektivität für LA von 85 % erreicht (Eintrag 3). Die intramolekulare Acetalisierung zu CA und die Transacetalisierung scheint somit gehemmt zu sein. Dahingegen wurde eine im Vergleich zu Eintrag 1 erhöhte TON für Methanol von 346 beobachtet.

Parallel zur Bildung der gewünschten Acetale wurde in allen Ansätzen Alkylformiat (AF) und Methanol (MeOH) gebildet. Die Selektivität variiert in Abhängigkeit von der verwendeten Säure. Mit Ausnahme von $\text{In}(\text{OTf})_3$ und $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ wurde für alle untersuchten Säureadditive eine hohe TON für Methanol im Bereich von 204 bis 346 ermittelt. Der Katalysator **C-L2** ist in Kombination mit diesen Lewis-Säuren offensichtlich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nur eingeschränkt in der Lage, Formiate weiter zu Acetalen bzw. Methanol zu reduzieren.

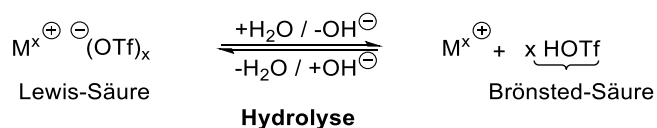


Abbildung 26: Hydrolysegleichgewicht zwischen Metalltriflat (Lewis-Säure) und der entsprechenden Trifluormethansulfonsäure (Brönstedsäure).^[73]

Das Verhalten der Lewis-Säuren und deren Einfluss auf die Selektivität (CA:LA) kann teilweise durch ihre unterschiedlichen K_{H} bzw. $\text{p}K_{\text{H}}$ -Werte (Hydrolysekonstante) in Kombination mit ihrer Lewis-Säurestärke (LAU) erklärt werden.^[73] Liegt der entsprechende $\text{p}K_{\text{H}}$ -Wert der Säure unter 4, so wird durch Hydrolyse (allg.: Solvolyse) der entsprechenden Metalltriflate (Lewis-Säuren) vermehrt Trifluormethansulfonsäure (Brönsted-Säure) gebildet (siehe Abbildung 26).^[73-74] Metalltriflate mit einem $\text{p}K_{\text{H}}$ -Wert ≤ 4 haben somit zusätzlich einen Brönsted-Säure-Charakter.

Dagegen neigen Säuren mit einem pK_H -Wert ≥ 4 nicht zur Hydrolyse und verhalten sich eher wie Lewis-Säuren.^[73] Die Kombination einer hohen Säurestärke und eines niedrigen pK_H -Wertes scheint die selektive Bildung von CA somit zu begünstigen. Es sei angemerkt, dass die Hydrolysekonstanten hier aufgrund der besseren Anschaulichkeit und Verfügbarkeit genutzt wurden. Da alkoholische Lösungsmittel verwendet wurden, handelt es sich hier um Alkoholysen.

Eine weitere wichtige Kenngröße, die an dieser Stelle herangezogen wurde, ist die sogenannte Lewis-Säure Einheit LAU (engl. *Lewis Acid Unit*). Diese Einheit bzw. deren neu entwickelte Messmethode basiert auf der Verwendung von lumineszierenden Lewis-basischen Dithienophospholoxiden, deren Emission bei der Koordination an Lewis-Säuren über ihre funktionelle Gruppe gemessen werden kann.^[75] So zeigt Bi(OTf)₃ die höchste Lewis-Säure Stärke (31,69 LAU) und den niedrigsten pK_H -Wert von 1,09, gefolgt von Al(OTf)₃ (LAU = 30,31, pK_H = 4,97).^[73, 75] Im Vergleich ist Y(OTf)₃ mit einem pK_H -Wert von 7,7 sehr stabil und zeigt eine geringe CA-Selektivität. Zn(OTf)₂ besitzt die geringste Säurestärke (LAU = 26,99) und einen hohen pK_H -Wert von 8,96.^[73, 75] Dies ist ein möglicher Grund für die beobachtete geringe TON zu Acetalen. Bi(OTf)₃ erwies sich somit als geeignetes Lewis-Säure-Additiv für die selektive Bildung von CA.

Im folgenden Optimierungsschritt wurde der Zusammenhang zwischen Temperatur und CA-Selektivität untersucht. Dazu wurde die Reaktionstemperatur schrittweise von 40 °C auf 100 °C erhöht, während die übrigen Parameter konstant gehalten wurden (Tabelle 11).

Tabelle 11: Einfluss der Reaktionstemperatur bei einer Reaktionszeit von 18 h auf die Produktivität in der katalytischen Synthese cyclischer und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO₂ und H₂.

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{1,4-Dioxan, 18 h, } T = \text{var.}]{\text{[Ru(td-Ph-pcy-CO}_2\text{Me)(tmm)]}} \text{CA} + \text{LA} + \text{AF}$$

Bi(OTf)₃

Eintrag ^[a]	<i>T</i> [C °]	TON CA	TON LA	TON AF	TON MeOH	S(CA:LA) [%]	S(CA+LA)
1	40	2	25	387	1	7:93	7
2	50	13	58	597	4	18:82	11
3	60	56	109	618	16	34:66	21
4	70	167	100	235	46	63:37	49
5	80	268	93	179	210	74:26	48
6	90	222	70	114	613	76:24	29
7	100	49	15	50	1154	77:23	5

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-pcy-CO₂Me)(tmm)] (3,0 μmol), Bi(OTf)₃ (25 μmol, 8 eq.), *p* (CO₂) = 20 bar (RT), *p* (H₂) = 60 bar (RT), *V* (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, *V* (1,3-Propandiol) = 2,0 mL, *T* = var., *t* = 18 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

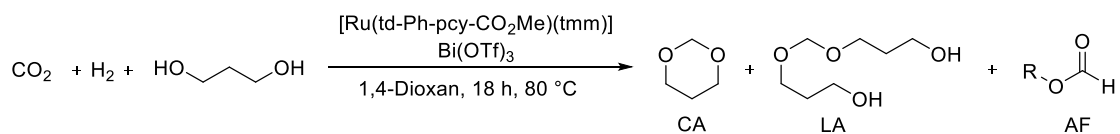
Bei einer Temperatur von 40 °C wurde eine geringe Produktivität für die Acetale beobachtet (TON CA = 2, LA = 25), während hier bereits eine hohe TON der Alkylformiate von 387 ermittelt wurde. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50 °C und weiter auf 60 °C führt zu einem starken Anstieg der Acetal- und AF-Produktion mit einem Maximum der AF-TON von 618 (Eintrag 3). Ab einer Temperatur von 70 °C wird erstmals eine selektive Bildung der CA beobachtet. Die maximale TON für CA von 268 mit einer Selektivität (CA) von 74 % wird bei einer Temperatur von 80 °C erreicht. Diese Beobachtungen bestätigen die von *Beydoun* und *Klankermayer* postulierte Konsekutivreaktion von Alkylformiaten zu den Acetalen.^[20b] Unter analogen Bedingungen (T = 80 °C) zeigte der von ihnen verwendete Triphos-basierte Katalysator (**C-T1**) lediglich Spuren von Methanol in der Produktlösung. Im Gegensatz dazu konnte mit dem Cyclohexyl-Katalysator (**C-L2**) eine erhöhte Methanolproduktion mit einer TON von 210 beobachtet werden (Eintrag 5). Die TON für Methanol bei 40 °C liegt zunächst bei 1, steigt mit zunehmender Temperatur an und erreicht bei 100 °C einen Wert von 1154 (Eintrag 7). Ab 80 °C führt eine weitere Temperaturerhöhung somit lediglich zu einer Verschiebung der Selektivität zu Methanol (siehe hierzu Kapitel 3.2 und Kapitel 4.3.3). Durch die Zuführung einer hinreichenden Energiemenge in das System wird die Hydrierung der Formiat-Gruppe erleichtert, wodurch die Reaktion in Richtung der Bildung von Methanol verschoben wird und folglich erhöhte TON-Werte für Methanol beobachtet werden können. Aus diesem Grund wurden die weiteren Optimierungsversuche bei einer Temperatur von 80 °C durchgeführt.

Im nächsten Schritt der Parameteroptimierung wurde die Korrelation des Druckes mit der Produktivität und Selektivität der Bildung cyclischer Acetale anhand von **C-L2** untersucht. Dazu wurden neben dem Gesamtdruck auch die Partialdrücke von CO₂ und H₂ variiert (Tabelle 12). In Versuchen von *Beydoun* und *Klankermayer* wurde ein CO₂-Partialdruck von 20 bar und ein H₂-Partialdruck von 60 bar verwendet, was einem Gesamtdruck von 80 bar und einem Verhältnis von 1:3 entspricht.

Bei Verwendung von **C-L2** unter den bisher gefundenen optimalen Bedingungen und einem Druck von 20 bzw. 60 bar (CO₂/H₂) betrug die TON für CA 268 (Eintrag 2). Wurde das Druckverhältnis von 1:3 beibehalten, aber der Gesamtdruck auf 40 bar halbiert, sank die TON für CA auf 192 (Eintrag 1) und die CA-Selektivität stieg von 74 % (Eintrag 2) auf 85 % an (Eintrag 1). Dabei wurde parallel eine stark verringerte Bildung von Methanol mit einer TON von 47 (Eintrag 1) beobachtet. Eine Erhöhung des Gesamtdruckes auf 120 bar bei konstantem Verhältnis (1:3) führte hingegen zu einem deutlichen Anstieg der TON für CA auf 541 mit einer Selektivität von 77 % (Eintrag 3). Gleichzeitig konnte eine Verdopplung der Methanolproduktion beobachtet werden (TON = 434). Interessanterweise zeigte die Einstellung eines höheren H₂-Anteils (1:11) unter Beibehaltung eines Gesamtdruckes von 120 bar einen negativen Einfluss auf die CA-Bildung, wobei die TON für Methanol auf 474 anstieg (Eintrag 5). Durch Erhöhung des CO₂-

Partialdrucks auf 27 bar (CO₂:H₂ = 1:2) und Einstellung eines Gesamtdrucks von 80 bar (Eintrag 6) erhöhte sich die TON für CA hingegen auf 394. Alle folgenden Acetal-Synthesen wurden daher bei Drücken von 30 bar CO₂ und 90 bar H₂ durchgeführt. Weiterhin wurde eine Säuremenge von 50,0 µmol Bi(OTf)₃ und eine Katalysatormenge (C-L2) von 3 µmol als Optimum für die Produktivität und Selektivität der Bildung der CA ermittelt (Tabelle 44 und Tabelle 45, siehe Anhang).

Tabelle 12: Einfluss des Gesamtdrucks und der Partialdrücke von CO₂/H₂ auf die Produktivität in der katalytischen Synthese cyclischer- und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO₂ und H₂.



Eintrag ^[a]	<i>p</i> CO ₂ /H ₂ [bar]	TON CA	TON LA	TON AF	TON MeOH	S(CA:LA) [%]	S(CA+LA) [%]
1	10/30	192	34	106	47	85:15	60
2	20/60	268	93	179	210	74:26	48
3	30/90	541	159	279	434	77:23	50
5	10/110	381	119	80	471	76:24	48
6	27/53	394	119	187	212	77:23	56

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-pcy-CO₂Me)(tmm)] (3,0 µmol), Bi(OTf)₃ (25 µmol, 8 eq.), *p* (CO₂) = var., *p* (H₂) = var., *V* (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, *V* (1,3-Propandiol) = 2,0 mL, *T* = 80 °C, *t* = 18 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Für eine detaillierte Untersuchung des Reaktionsverlaufs bezüglich der Bildung der Acetale und der Begleitreaktion zu Methanol wurde ein TON/Zeit-Diagramm erstellt (Abbildung 27).

Nach Abbruch der Reaktion bei kürzeren Reaktionszeiten wurden dabei hauptsächlich Alkylformiate (AF) detektiert. Bereits nach einer Reaktionszeit von 2 h wird die maximale AF-Produktivität mit einer TON für AF von 646 erreicht. Im weiteren zeitlichen Verlauf reagiert das Intermediat (AF) zunächst primär zu cyclischen (CA) und linearen- (LA) Acetalen weiter, was zu einer stetigen Abnahme der AF-Menge führte. Die zunächst sukzessiv ansteigende TON für LA erreicht ab einer Reaktionszeit von 6 h einen annähernd konstanten Wert über die gesamte betrachtete Reaktionszeit. Dagegen steigt die gebildete TON für CA zeitgleich zur TON für Methanol weiter an. Die Selektivität (CA) erreicht bei einer Reaktionszeit von 18 h ein Maximum von 78 % mit einer TON für CA von 518. Die TON für Methanol steigt mit zunehmender Reaktionszeit weiter an und erreicht erst nach 54 h ein Maximum. Zu diesem Zeitpunkt beträgt die TON für Methanol 1432 und liegt damit um ein Vielfaches über den TON's der übrigen Produkte.

Das von *Beydoun* und *Klankermayer* postulierte Reaktionsnetzwerk der Acetalsynthese konnte somit auch für den cyclohexylbasierten Katalysator (**C-L1**) insgesamt bestätigt werden.^[20b] Eine Reaktionszeit von 18 h wird als Optimum für die selektive Synthese von CA angenommen.

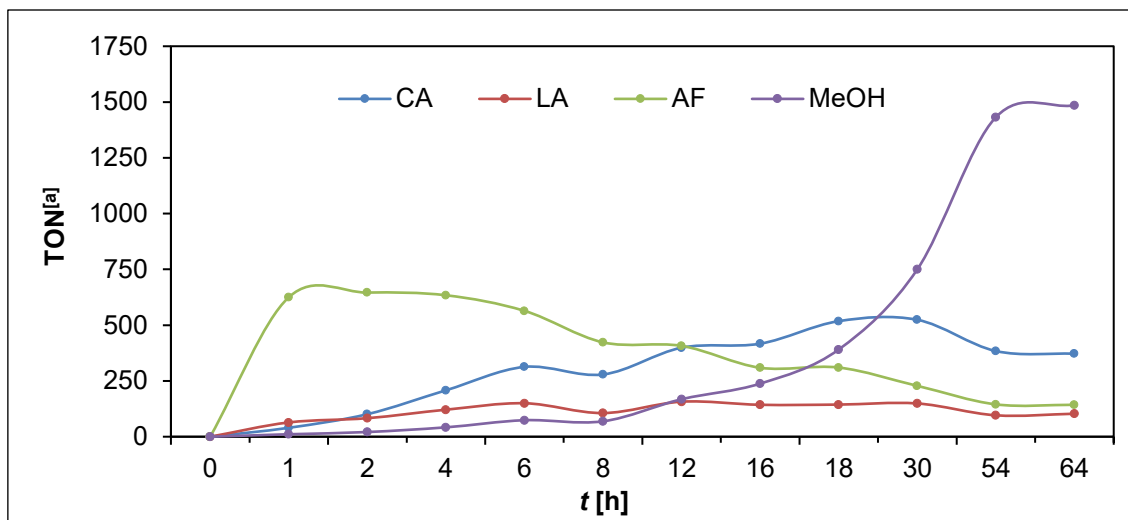


Abbildung 27: Variation der Reaktionszeit in der Ruthenium-katalysierten Synthese cyclischer- und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO₂ und H₂. [a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-*pcy*-CO₂Me)(tmm)] (3,0 μ mol), Bi(OTf)₃ (50 μ mol, 16 eq.), *p* (CO₂) = 30 bar (RT), *p* (H₂) = 90 bar (RT), *V* (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, *V* (1,3-Propandiol) = 2,0 mL, *T* = 80 °C, *t* = var. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

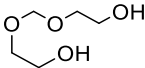
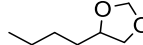
Um die Vielseitigkeit des neuartigen Katalysatorsystems, bestehend aus [Ru(td-Ph-*pcy*-CO₂Me)(tmm)] (**C-L2**) und Bi(OTf)₃ zu demonstrieren, wurden die optimierten Reaktionsbedingungen in der Umsetzung weiterer Substrate angewandt. Dabei wurden neben dem bisher verwendeten 1,3-Propandiol verschiedene bio-basierte Dirole mit unterschiedlichen Kettenlängen und Verzweigungen ausgewählt (Tabelle 13).

Bei Verwendung von 1,2-Ethandiol wurde hauptsächlich das lineare Acetal mit einer TON für LA von 40 und (CA, 1,3-Dioxolan) mit einer TON von 11 gebildet (Eintrag 1). Weiterhin wurden mit den Substraten 1,2-Propandiol (Eintrag 2) und 1,2-Hexandiol (Eintrag 3) selektiv die entsprechenden cyclischen Acetale mit einer TON für CA von 26 bzw. 23 gebildet. Insgesamt wurde hier aufgrund der höheren Verzweigung und des größeren sterischen Anspruchs dieser Substrate im Vergleich zu 1,2-Ethandiol eine geringere TON für die Acetale beobachtet. Eine deutliche Steigerung der Produktivität zeigte sich bei Verwendung von 1,3-Propandiol. Hier wurden mit einer TON von 518 überwiegend CA gebildet, wobei die Selektivität (CA) 78 % betrug (Eintrag 4). Dies ist vermutlich auf die geringere Ringspannung der resultierenden 6-gliedrigen Ringstrukturen des cyclischen Acetals zurückzuführen. Dieser Effekt zeigte sich auch bei 1,3-Butandiol mit einer TON für CA von 316 (Eintrag 4) und bei 2,4-Pentandiol mit einer TON für CA von 370 (Eintrag 5). Auch hier wurde eine deutliche Verbesserung der CA-Selektivität auf

96 % (Eintrag 4) bzw. 92 % (Eintrag 5) festgestellt, die möglicherweise auf eine Stabilisierung durch die Methylgruppe(n) zurückzuführen ist. Analog zu den Einträgen 2 und 3 wurde eine geringere Reaktivität der Diole aufgrund der höheren Verzweigung beobachtet. Die Aktivität und Selektivität des Katalysators hängt somit vom Verzweigungsgrad der eingesetzten Diole und der daraus resultierenden Ringgröße der gebildeten Acetale ab.

Tabelle 13: Einfluss ausgewählter Substrate auf die Produktivität in der katalytischen Synthese cyclischer- und linearer Acetale ausgehend von Diolen, CO₂ und H₂.

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH} \xrightarrow[\text{1,4-Dioxan, 18 h, 80 }^\circ\text{C}]{[\text{Ru}(\text{td-Ph-pcy-CO}_2\text{Me})(\text{tmm})], \text{Bi}(\text{OTf})_3} \begin{matrix} \text{CA} \\ \text{1-6} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{LA} \\ \text{1-6} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{AF} \end{matrix}$$

Eintrag ^[a]	Substrat	Produkt	TON	TON	TON	S(CA:LA) [%]
			CA	LA	AF	
1	1,2-Ethandiol		11	40	127	22:78
2	1,2-Propandiol		26	8	166	76:24
3	1,2-Hexandiol		23	1	158	96:4
4	1,3-Propandiol		518	144	310	78:22
5	1,3-Butandiol		316	14	266	96:4
6	2,4-Pentandiol		370	31	193	92:6

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-*pcy*-CO₂Me)(tmm)] (3,0 μmol), Bi(OTf)₃ (50 μmol, 16 eq.), *p* (CO₂) = 30 bar (RT), *p* (H₂) = 90 bar (RT), *V* (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, *V* (Substrat) = 2,0 mL, *T* = 80 °C, *t* = 18 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die optimierten Reaktionsbedingungen auch auf anspruchsvollere verzweigte Substrate erfolgreich angewendet werden können. Eine substratspezifische Optimierung zur weiteren Verbesserung der Aktivität und Selektivität sollte dennoch für zukünftige Arbeiten in Betracht gezogen werden.

Im Anschluss an die Parameteroptimierung und die Demonstration des Produktumfangs wurde der Einfluss verschiedener Katalysatorderivate (**C-L1** – **C-L15**) auf die katalytische Umsetzung von 1,3-Propandiol zu Acetalen untersucht. Mit Hilfe wichtiger Kennzahlen kann abschließend ein Vergleich zwischen cyclohexylbasierten Katalysatoren und [Ru(triphos)(tmm)]-Katalysator (**C-T1**) gezogen und somit Vor- und Nachteile beider Systeme in der Acetalsynthese verdeutlicht werden.

Zunächst wurde hierzu der Einfluss der Reste (R^2) am Liganden Rückgrat untersucht. Tabelle 14 zeigt die Ergebnisse der Variation der definierten Rutheniumkomplexe (**C-L9** – **C-L15**) und deren Auswirkungen auf die Produktivität der katalytischen Acetal-Synthese. Unter Verwendung von 3,0 μmol der jeweiligen cyclohexylbasierten Katalysatoren und 50 μmol $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ zeigen die neuartigen Komplexe in Abhängigkeit ihrer Reste (R^2) deutliche Unterschiede in der Selektivität, den TON-Werten und der Aktivität (TOF_{ini}).

Tabelle 14: Variation der Phosphin-Reste $[\text{Ru}(\text{td-Ph-pcy-}R^2)(\text{tmm})]$ des Cyclohexylgerüsts in der katalytischen Synthese cyclischer- und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO_2 und H_2 .

Eintrag ^[a]	Katalysator ($R^2 =$)	Abk. Nr.	TON CA	TON LA	TON AF	TON MeOH	S(CA:LA) [%]	TOF _{ini} . [h ⁻¹]
1	-CN	(C-L9)	75	25	592	9	75:25	22
2	-CO ₂ Me	(C-L2)	518	144	310	391	78:22	186
3	-CO ₂ C ₈ H ₁₇	(C-L12)	507	135	227	462	79:21	194
4	-H	(C-L1)	625	230	176	192	73:27	193
5	-CH ₂ OMe	(C-L13)	678	198	209	288	77:23	173
6	-CH ₂ OC ₈ H ₁₇	(C-L14)	579	171	205	177	77:23	160
7	-CH ₂ OEtOMe	(C-L15)	523	269	187	294	74:26	165
8	$[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$	(C-T1)	487	144	285	4	77:23	134

[a] Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{td-Ph-pcy-}R^2)(\text{tmm})]$ (3,0 μmol), $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (50 μmol , 16 eq.), $p(\text{CO}_2) = 30$ bar (RT), $p(\text{H}_2) = 90$ bar (RT), $V(1,4\text{-Dioxan}) = 1,0$ mL, $V(1,3\text{-Propandiol}) = 2,0$ mL, $T = 80$ °C, $t = 18$ h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Komplexe, bei denen die R^2 -Reste einen geringeren Donorcharakter aufweisen (siehe Kapitel 2.3), wie beispielsweise die Nitril-Funktion (Eintrag 1), zeigen eine insgesamt geringere Aktivität und TON für CA im Vergleich zum unsubstituierten Komplex (**C-L1**, $R^2 = \text{H}$).

Für die Komplexe mit Esterfunktion (**C-L2**, **C-L12**) kann im Vergleich zum etablierten Triphos-System (**C-T1**, Eintrag 8) bereits eine höhere Selektivität (CA) von 78-79 % mit einer TON für CA von bis zu 518 beobachtet werden. Zeitgleich wird hier bei beiden Komplexen eine hohe TON für Methanol von bis zu 462 (Eintrag 3) detektiert.

Der bekannte Triphos-Komplex **C-T1** weist unter analogen Bedingungen eine TON für CA von 487 (S = 77 %) und lediglich Spuren an Methanol auf. Insgesamt wurde somit im Vergleich zu dem etablierten Referenz-System **C-T1** eine deutlich gesteigerte Aktivität mit dem neuartigen Cyclohexyl-System erzielt.

Werden weiterhin der unsubstituierte Cyclohexylkomplex (**C-L1**, Eintrag 4) und die Komplexe mit Etherfunktion (**C-L13** - **C-L15**) am Ligandengerüst betrachtet, so kann eine weitere Steigerung der Aktivität und der TON zum gewünschten Produkt CA von bis zu 678 (Eintrag 5) mit einer Selektivität (CA) von 77 % beobachtet werden. Somit wurde analog zu der katalytischen Synthese von DMM (Kapitel 3.1.1) ein Trend bezüglich der Variation der Reste (R²) beobachtet. Stärker elektronenziehende Substituenten am Ligandengerüst weisen eine geringere Aktivität auf (Eintrag 1, Tabelle 14) und verschieben die Selektivität in Richtung Methylformiat, während weniger stark elektronenziehende Substituenten die Bildung von Acetalen bevorzugen (Einträge 4 bis 7).

Darüber hinaus kann die in Kapitel 3.1.1 aufgrund der beobachteten relativ großen Druckabfälle mit **C-L15** während der DMM-Synthese aufgestellte Hypothese einer parallelen Methanolbildung anhand von Eintrag 7 in Tabelle 14 bestätigt werden.

Zusätzlich zu den diskutierten Kennzahlen liefern die während der Versuche aufgezeichneten Druckkurven weitere detaillierte Informationen über den Reaktionsverlauf. Abbildung 28 zeigt den zeitlichen Druckverlauf nach Erreichen des Maximaldrucks. Bei allen verwendeten Katalysatoren begann die Druckabnahme unmittelbar nach der kurzen Aufheizphase (keine sichtbare Initiierungsphase). Die Druckkurven der Komplexe (R² = Ether, Ester, H) mit einer hohen TON für CA und Methanol zeigen aufgrund des erhöhten Wasserstoffverbrauchs innerhalb der 18-stündigen Reaktionszeit einen deutlich größeren Druckabfall von ca. 30 - 45 bar, während Komplexe, mit denen hauptsächlich AF gebildet werden (R² = CN) einen geringeren Druckabfall von ca. 2,5 - 16 bar aufweisen. **C-T1** zeigt im Vergleich dazu eine Druckabnahme von 25 bar. Insbesondere die Reaktionen mit den Katalysatoren **C-L9** und **C-T1** weisen nach einer Reaktionszeit von 18 h einen nahezu konstanten Druck auf. Dies deutet auf eine vollständige Deaktivierung dieser Katalysatoren zu den entsprechenden Dicarbonyl-Spezies **IIIa** hin. Dagegen ist bei **C-L1** (R² = H) und den Katalysatoren mit Ester- und Etherfunktion (**C-L13** – **C-L15**, **C-L2** und **C-L12**) auch am Ende der Reaktionszeit noch keine Druckkonstanz erreicht (Methanolbildung, vgl. Abbildung 27).

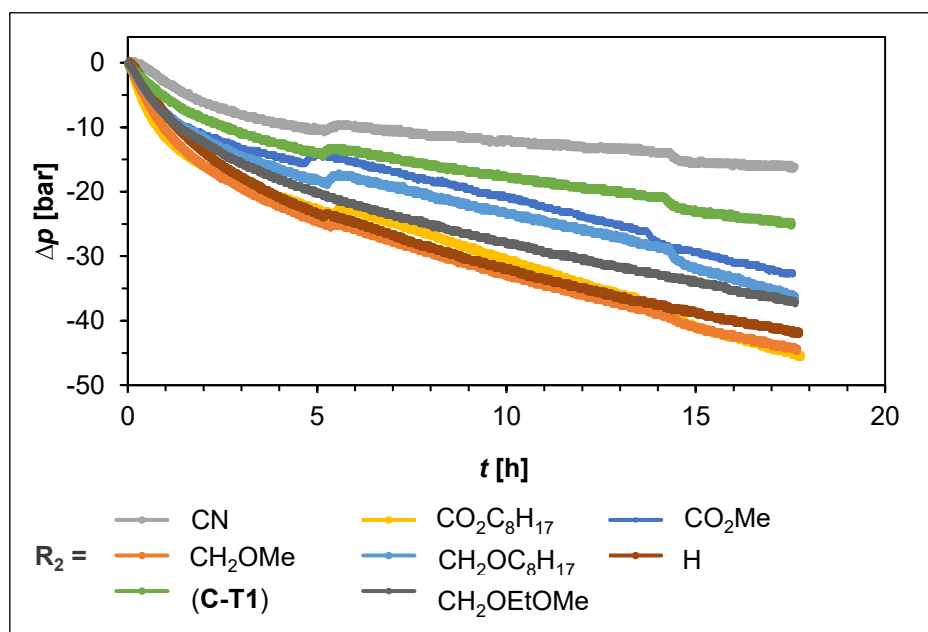


Abbildung 28: Druckabnahme-Kurven unter Variation der Phosphin-Reste $[\text{Ru}(\text{td-Ph-pcy-R}^2)(\text{tmm})]$ des Cyclohexylgerüsts in der katalytischen Synthese cyclischer- und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO_2 und H_2 . Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{td-Ph-pcy-R}^2)(\text{tmm})]$ (3,0 μmol), $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ (50 μmol), $p(\text{CO}_2) = 30 \text{ bar (RT)}$, $p(\text{H}_2) = 90 \text{ bar (RT)}$, $V(1,4\text{-Dioxan}) = 1,0 \text{ mL}$, $V(1,3\text{-Propandiol}) = 2,0 \text{ mL}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 18 \text{ h}$.

Im nächsten Schritt soll der Fokus auf dem Einfluss der Variation der Phosphanreste (R^1) liegen. Der Rest am Rückgrat wird dabei beibehalten (R^2 = Methylester). In Tabelle 15 sind die Kennzahlen der Cyclohexylkomplexe (**C-L2** – **C-L6**) in der katalytischen Acetal-Synthese dargestellt.

Tabelle 15 Variation der Phosphin-Reste [Ru(td- R^1 -pcy-CO₂Me)(tmm)] in der katalytischen Synthese cyclischer- und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO₂ und H₂.

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{Bi(OTf)}_3]{\text{1,4-Dioxan, 18 h, 80 }^\circ\text{C}}$

CA + LA + AF

Eintrag ^[a]	Katalysator	Abk.	TON	TON	TON	TON	S(CA:LA)	TOF _{ini.}
	(R^1 =)	Nr.	CA	LA	AF	MeOH	[%]	[h ⁻¹]
1	-Ph- <i>p</i> -CF ₃	(C-L4)	93	36	573	48	72:28	55
2	-Ph- <i>p</i> -F	(C-L5)	368	107	443	172	77:23	87
3	-Ph	(C-L2)	518	144	310	391	78:22	194
4	-Ph- <i>p</i> -OMe	(C-L3)	651	183	177	567	78:22	247
5	-Xyl (1,3-Me)	(C-L6)	864	189	105	768	82:18	336
6	[Ru(triphos)(tmm)]	(C-T1)	487	144	285	4	77:23	134

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td- R^1 -ncy-CO₂Me)(tmm)] (3,0 μ mol), Bi(OTf)₃ (50 μ mol, 16 eq.), p (CO₂) = 30 bar (RT), p (H₂) = 90 bar (RT), V (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, V (1,3-Propandiol) = 2,0 mL, T = 80 $^\circ$ C, t = 18 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Entsprechend zu Tabelle 14 wurden hier die ermittelten optimierten Reaktionsbedingungen bezüglich der selektiven CA-Produktion angewandt. Insgesamt konnte mit allen Cyclohexyl Derivaten die Bildung von Acetalen, AF und Methanol detektiert werden. Ein Vergleich der beiden Komplexe **C-L4** (R^1 = Ph-*p*-F) und **C-L5** (R^1 = Ph-*p*-CF₃) mit dem unsubstituierten Phenyl-derivat (**C-L2**) veranschaulicht, dass analog zu den bisherigen Ergebnissen mit zunehmendem elektronenziehendem Charakter der Substituenten am Phosphan die TON der Acetale und Methanol abnehmen, während gleichzeitig die Selektivität und die TON des Intermediats Alkylformiat zunimmt. Die Einführung von Substituenten mit vornehmlich elektronenschiebendem Charakter (R^1 = Ph-*p*-OMe und -Xyl) führte hingegen zu einer deutlichen Zunahme der Produktivität in Bezug auf die gebildeten Acetale und Methanol und damit zu einer herabgesetzten Aktivität bezüglich des zweiten Hydrierungsschrittes der Formiat-Gruppe. Unter Verwendung von **C-L6**

(R¹ = Xyl) konnte dabei eine erhöhte Selektivität von 82 % und eine TON für CA von 864 beobachtet werden. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 2 diskutierten Charakterisierung der Katalysatoren kann die hohe Produktivität offenbar zusätzlich zu den genannten vorteilhaften elektronischen Eigenschaften auf den erhöhten sterischen Anspruch der Xylylgruppen und dem daraus resultierenden vergrößerten Torsionswinkel des Cyclohexylgerüsts (40,57°) zurückgeführt werden.

Weiterhin wurden die Druckverläufe der Reaktionen aufgenommen (Abbildung 29). Analog zu Abbildung 28 wurde dabei für alle Katalysatoren (**C-L2** - **6**) nach kurzer Aufheizphase eine unmitelbare Druckabnahme detektiert.

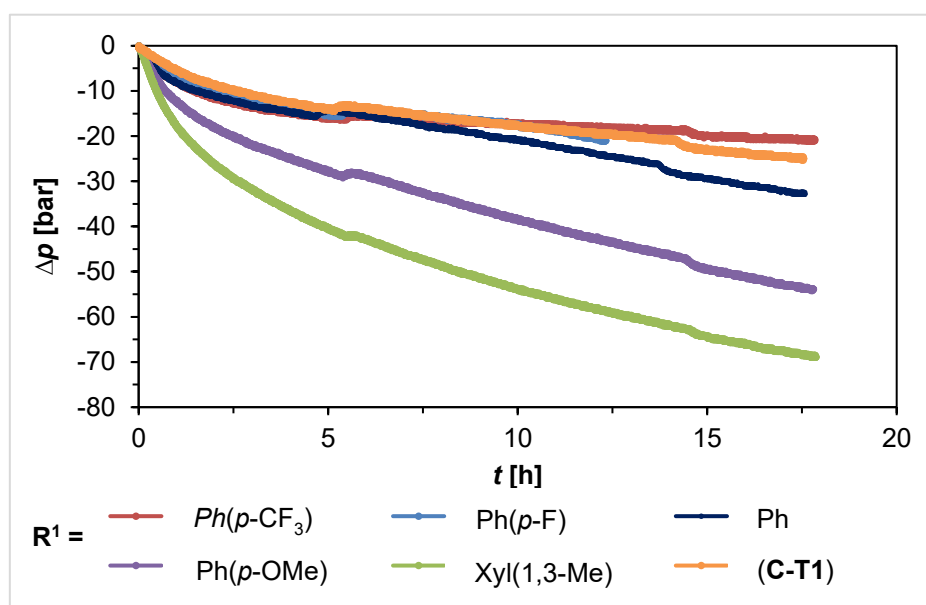


Abbildung 29: Druckabnahme-Kurven unter Variation der Phosphin-Reste [Ru(td-R¹-pcy-CO₂Me)(tmm)] in der katalytischen Synthese cyclischer- und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO₂ und H₂. Reaktionsbedingungen: [Ru(td-R¹-pcy-CO₂Me)(tmm)] (3,0 μmol), Bi(OTf)₃ (50 μmol), *p* (CO₂) = 30 bar (RT), *p* (H₂) = 90 bar (RT), *V* (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, *V* (1,3-Propandiol) = 2,0 mL, *T* = 80 °C, *t* = 18 h.

Für Komplexe, die hauptsächlich AF bilden (**C-L2**, **C-L4** und **C-L5**), wurde ein insgesamt geringerer Druckabfall von 21 - 32 bar beobachtet. Gegen Ende der Reaktionszeit weisen diese Komplexe einen annähernd konstanten Druck auf. Auch der Triphos-basierte Katalysator **C-T1** zeigt eine ähnlich geringe Druckabnahme von 25 bar. Die Druckkurven der Katalysatoren **C-L6** (R¹ = Xylyl) und **C-L2** (R¹ = Ph(p-OMe)) mit einer hohen TON bezüglich CA und Methanol weisen einen signifikant größeren Druckabfall von 69 bar (**C-L6**) bzw. 54 bar (**C-L2**) auf. Für den Xylyl-substituierten Komplex **C-L6** wird sowohl die höchste Aktivität (TOF_{ini} = 336 h⁻¹) als auch TON für CA von 864 aller untersuchter cyclohexylbasierter Katalysatoren beobachtet. Darüber hinaus zeigt der **C-L6** einen kontinuierlichen Druckabfall bis zum Ende der Reaktionszeit. Dies deutet darauf hin, dass der Katalysator auch nach Ablauf der Reaktionszeit weiterhin aktiv ist.

Aus diesem Grund wurde Eintrag 5 aus Tabelle 15 mit einer geringeren Katalysatorbeladung von 1,5 μmol **C-L6** und 25 μmol Bi(OTf)₃ bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen wiederholt. Dabei konnte TON für CA von 1585 mit einer Selektivität (CA:LA) von 69 % erzielt werden.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel erstmals die erfolgreiche Anwendung der neuartigen cyclohexylbasierten Katalysatoren (**C-L1** – **C-L15**) in Kombination mit ausgewählten Säureadditiven in der Synthese von Acetalen ausgehend von Diolen, CO₂ und H₂ demonstriert. Dabei konnte Bi(OTf)₃ mit einer hohen Lewis-Säurestärke (31,69 LAU) und geringem p*K*_H-Wert von 1,09 als besonders geeignet für die selektive Synthese des cyclischen Acetals identifiziert werden. Bezüglich der Katalysatorderivate zeigten Phosphanreste (R¹) und Reste des Ligandengerüsts (R²) mit stark elektronenziehendem Charakter eine geringere Aktivität und Selektivität zu CA auf, während weniger stark elektronenziehende Substituenten die Bildung von Acetalen bevorzugen. Der Katalysator **C-L6**, kombiniert mit dem Additiv Bi(OTf)₃, ermöglichte die selektive Synthese von 1,3-Dioxan mit TON's, die den bisherigen Benchmark (**C-T1**) übertraf. Angesichts der erhöhten Produktivität der untersuchten cyclohexylbasierten Katalysatoren soll anknüpfend an die Ergebnisse eine Immobilisierungs- und Recycling-Strategie für das Katalysatorsystem entwickelt werden. In Kapitel 4 werden hierzu verschiedene Ansätze diskutiert und untersucht.

Zunächst wird jedoch die Hydrierung von CO₂ zu Methanol vorgestellt. Analog zu den vorangegangenen Kapiteln sollen die neuartigen cyclohexylbasierten Katalysatoren in dieser anspruchsvollen Transformation evaluiert werden.

3.2 Katalytische Hydrierung von CO₂ zu Methanol

Bei der katalytischen Umsetzung von CO₂ mit drei Äquivalenten molekularem Wasserstoff entsteht Methanol (Oxidationsstufe -II). Dieses Kapitel behandelt analog zu den vorangegangenen Abschnitten die Untersuchung der cyclohexylbasierten Katalysatoren in der Reduktion von CO₂ zu Methanol.

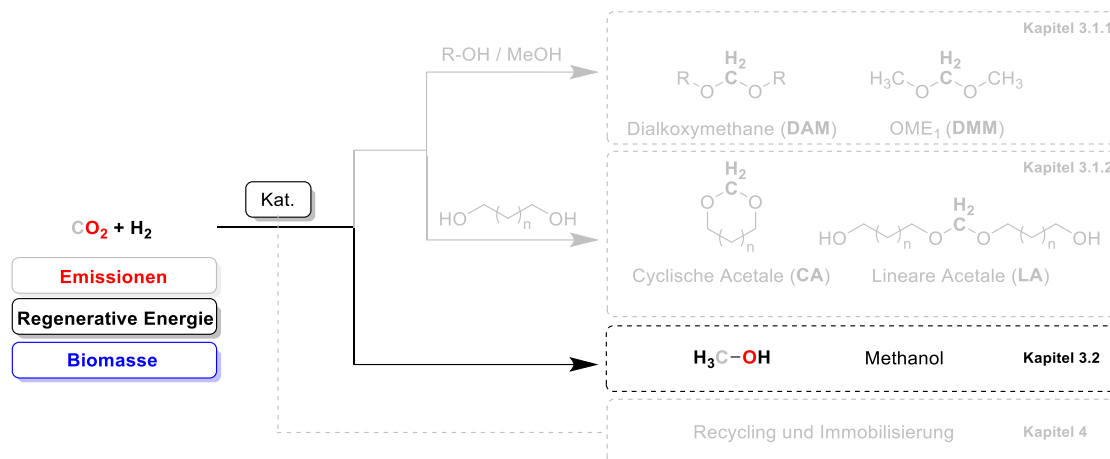


Abbildung 30: Ausgewählte Produkte der homogen katalysierten CO₂-Reduktion, die in dieser Arbeit unter Verwendung des neuartigen tripodalen Cyclohexylliganden-Systems (Kat.) untersucht werden sollen.^[20]

Die zentrale Bedeutung von Methanol für eine potentiell nachhaltigere Chemie- und Energiewirtschaft wurde bereits 1986 von *Friedrich Asinger* in seinem Buch „Methanol, Chemie- und Energierohstoff“ beschrieben.^[76] Der Nobelpreisträger *George A. Olah* veröffentlichte basierend auf den Erkenntnissen *Asingers* im Jahre 2005 das Konzept einer Methanolwirtschaft, in der er Methanol als einen wichtigen C1-Baustein für eine nachhaltige Kohlenstoff-Kreislaufwirtschaft nennt.^[77] Methanol besitzt eine hohe Energiedichte, hervorragende Lager- und Transporteigenschaften und dient als vielseitig einsetzbare Basischemikalie.^[77c] Im Jahr 2022 wurden nach groben Schätzungen ca. 110 Mt Methanol produziert. Derzeit wird Methanol hauptsächlich durch die Umwandlung fossiler Rohstoffe mit Hilfe von wasserstoffreichem Synthesegas hergestellt. Dieses Synthesegas wird beispielsweise durch Dampfreformierung von Methan gewonnen.^[77a] Zu diesem etablierten Prozess stellt die in Abbildung 30 dargestellte Route der Hydrierung von CO₂ zu Methanol eine erfolgsversprechende und nachhaltige Alternative dar.

Im Folgenden wird daher zunächst die homogen katalysierte Methanolsynthese ausgehend von CO₂ und die Entwicklung ausgewählter, für diese Arbeit relevanter Katalysatorsysteme auf Basis von Ruthenium näher betrachtet. Im direkten Anschluss werden die in dieser Arbeit dargestellten cyclohexylbasierten Katalysatoren mit den aktuellen Daten der Literatur verglichen und entsprechend eingeordnet.

Die homogen katalysierte Reduktion von CO₂ zu Methanol kann grundsätzlich auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen. Bei der direkten Hydrierung von CO₂ zu Methanol, wie im oberen Pfad in Abbildung 31 dargestellt, müssen drei Äquivalente H₂ aktiviert und eine Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung des CO₂ katalytisch gespalten werden. Die im unteren Pfad gezeigte indirekte Hydrierung von CO₂ kann über verschiedene intermediäre Zwischenstufen verlaufen, wie beispielsweise Carbonate, Carbamate oder Formiate. Dabei wird mittels der Verwendung spezieller Additive eine Aktivierung von CO₂ erzielt.^[15a]

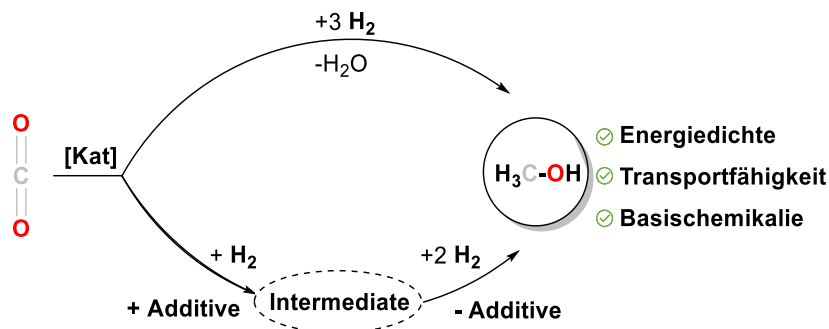


Abbildung 31: Homogen katalysierte Hydrierung von CO₂ zu Methanol. Oben: direkte Hydrierung von CO₂ zu Methanol. Unten: Indirekte Hydrierung von CO₂ zu Methanol via Additiv-Stabilisierter Intermediate.^[15a]

Im Jahre 1993 veröffentlichten *Tominaga et al.* erstmals einen homogenen Katalysator für die CO₂-Hydrierung in der direkten Synthese von Methanol.^[78] Mit Hilfe des dreikernigen Ru₃(CO)₁₂-Komplexes und Kaliumiodid wurde Methanol mit einer TON von 32 erhalten. Eine detaillierte mechanistische Untersuchung führte zu der Erkenntnis, dass dabei CO₂ zunächst durch die umgekehrte Wasser-Gas-Shiftreaktion in Kohlenstoffmonoxid umgewandelt wird.^[78] Die harschen Reaktionsbedingungen (T = 240 °C) führten neben der Bildung von verschiedenen Nebenprodukten wie Methan, Ethan und Kohlenstoffmonoxid zu einer Zersetzung des Katalysators.^[78]

Weiterhin gelang im Jahr 2011 der Arbeitsgruppe von *Milstein* ein bedeutender Durchbruch in der indirekten Hydrierung von CO₂ zu Methanol.^[79] Dabei verwendeten sie verschiedene, aus CO₂ gewonnene organische Intermediate wie beispielsweise Carbonate, Formiate, Amide oder Carbamate.^[79-80] Diese besitzen im Vergleich zu CO₂ eine deutlich geringere Aktivierungsbarriere.^[81] Mit Hilfe des tridentaten Ru-PNN-Pincer-Komplexes wurden unter anderem Dimethylcarbonat, Methylformiat und verschiedene Amide erfolgreich mit Wasserstoff zu Methanol umgesetzt (Abbildung 32).^[79-80] Bei einem moderaten Druck von 50 bar H₂ und einer Temperatur von 110 °C wurde ein Umsatz für Dimethylcarbonat von 88 % mit einer herausragenden TON für Methanol von 4400 beobachtet.^[79] Für Methylformiat als Substrat wurde unter identischen Bedingungen eine TON für Methanol von 4700 und eine Ausbeute von 94 % erhalten.

Die Katalysatorentwicklung der Arbeitsgruppe von *Milstein* diente als wichtige Grundlage für die weitere Erforschung der indirekten Hydrierung von CO₂ zu Methanol.

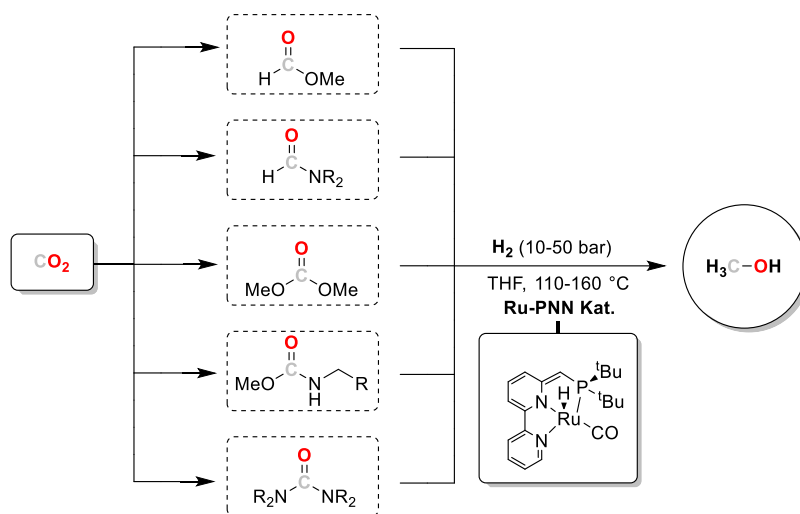


Abbildung 32: Indirekte homogen katalysierte Hydrierung von verschiedenen CO₂-basierten Intermediaten zu Methanol mit Hilfe des Ru-PNN Pincer Komplexes nach *Milstein*.^[17b, 79-81]

In anschließenden Arbeiten kombinierten *Sanford et al.* die drei homogenen Katalysatoren [RuCl(OAc)(PMe₃)₄] (**Kat. A**), Scandium-trifluoromethansulfonat (Sc(OTf)₃, **Kat. B**) und den von *Milstein* entwickelten Ru-PNN Katalysators (**Kat. C**) in einer Kaskadenreaktion für die Methanolbildung (Abbildung 33).^[82] Diese dreistufige Kaskadenreaktion beginnt mit der katalytischen Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure (a), welche anschließend in einer säurekatalysierten Veresterung (b) mit einem Alkohol (R-OH) zum entsprechenden Formiat reagiert.^[82]

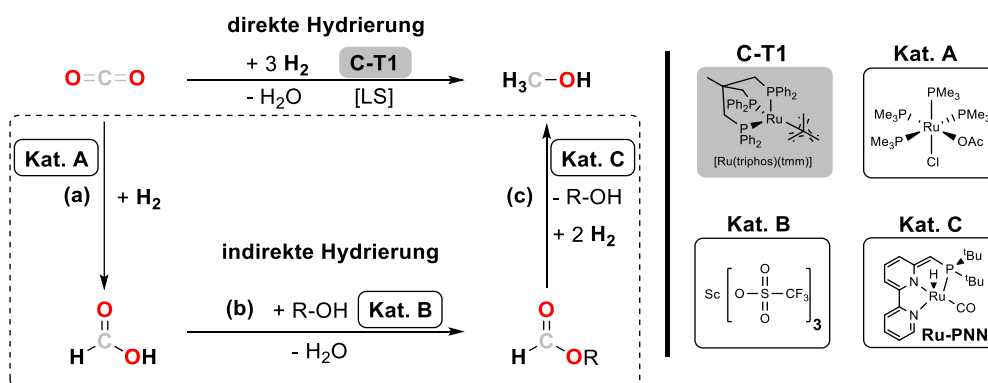


Abbildung 33: Reaktionsschema für die katalytische Hydrierung von CO₂ zu Methanol. Oben: direkte Hydrierung mit Katalysator C-T1. Unten: indirekte Hydrierung mit Katalysator A bis C und Stabilisierung mit Alkoholen (R-OH) *via* Formiaten.^[20d, 20e, 55a, 82-83]

Im letzten Schritt erfolgt die Hydrierung (c) mittels Ru-PNN-Katalysator C zu Methanol, analog zu den Arbeiten von *Milstein*. Für die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure (c) wurde dabei eine

TON von 40 erreicht, insgesamt betrug die TON für Methanol lediglich 2,5.^[82] Die geringe Gesamt-TON konnte dabei auf die Deaktivierung von Katalysator C durch Sc(OTf)₃ zurückgeführt werden.^[82] Auch eine Verbesserung des Reaktionsaufbaus durch räumliche Trennung der Einzelreaktionen zeigte zwar eine leichte Steigerung der Katalysatorproduktivität (TON = 21), konnte dieses Problem jedoch nicht lösen.^[20d, 20e, 55a, 82-83] Weitere Untersuchungen mit Aminen anstelle von Alkoholen als stabilisierendes Additiv führten zu einer deutlichen Verbesserung des Katalysatorsystems. Eine detaillierte Übersicht zu der indirekten, Amin-assistierten Hydrierung von CO₂ zu Methanol kann an anderer Stelle gefunden werden.^[17b, 17c, 84]

Die Arbeitsgruppe *Klankermayer* und *Leitner* stellten im Jahr 2012 den Triphos-basierten Katalysator **C-T1** vor, der in Kombination mit einer Lewis-Säure in der Lage ist, alle drei gezeigten Schritte der Reaktionskaskade zu vereinen (Abbildung 33, oben).^[20e] Erstmals wurde so die Bildung von Methanol *via* der direkten Hydrierung von CO₂ beobachtet. In weiteren mechanistischen Untersuchungen konnte im Jahr 2015 mittels DFT-Rechnungen ein entsprechender Reaktionsweg ohne eine additiv-stabilisierte Zwischenstufe aufgeklärt werden.^[55a, 57] Der von den Autoren vorgeschlagene Katalysezyklus auf Basis dieser DFT-Rechnungen und NMR-spektroskopischen Untersuchungen ist in Abbildung 34 dargestellt.^[17b, 20d, 20e]

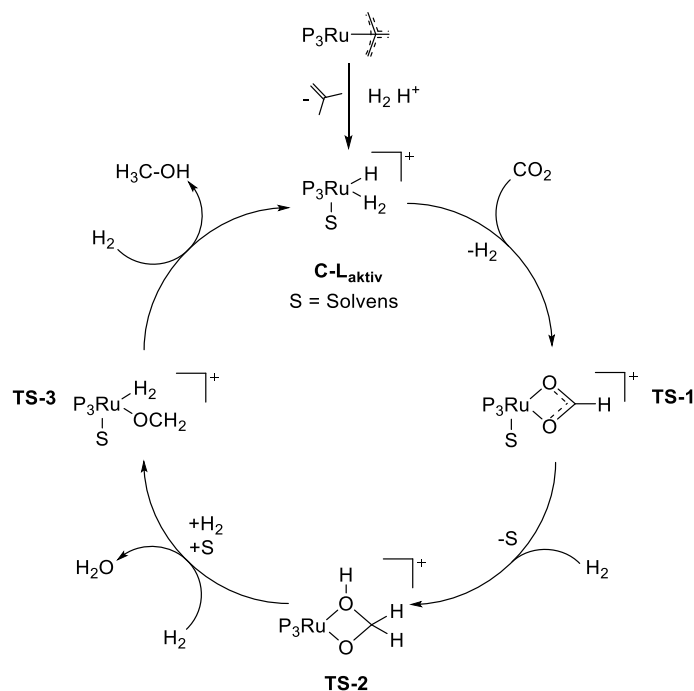


Abbildung 34: Katalysezyklus der Hydrierung von CO₂ zu Methanol mit **C-T1** und allgemein $[\text{Ru}(\text{P}_3\text{-Ligand})(\text{tm})]$ -Komplexen (P_3 = triphos, Cy.-Ligand, $\text{P} = \text{PR}_2$, $\text{R} = \text{Ar}$, Alkyl).^[17b, 20d, 20e]

Zunächst wird die Katalysatorvorstufe (hier allgemein: $\text{P}_3\text{Ru}(\text{tm})$) gemäß des bereits vorgestellten Aktivierungsmechanismus (Abbildung 21) in Gegenwart saurer Additive durch oxidative Addition von Wasserstoff aktiviert, sodass die kationische Hydridspezies $\text{C-L}_{\text{aktiv}}$ gebildet wird.^[57]

Diese Spezies besteht aus einem klassischen und nicht-klassischen Hydrid und kann mittels schwach koordinierender Solvensmoleküle (S) wie z.B. THF stabilisiert werden.^[17b, 20d, 20e, 58] Durch die migratorische Insertion von CO₂ entsteht im nächsten Schritt der Formiatkomplex **T-S1**, welcher als *resting state* des Katalysezyklus durch Kontrollexperimente und spektroskopische Untersuchungen bestätigt werden konnte.^[57] Die anschließende Reaktion mit molekularem Wasserstoff führt zur Bildung des Hydroxymethanolat-Komplexes **TS-2** (Formaldehyd-Stufe). Die Reaktion mit einem zweiten Wasserstoffmolekül führt zu der Bildung von Methanolat-Komplex **TS-3**, begleitet von der Abspaltung von Wasser. Im letzten Schritt kann durch ein drittes Wasserstoffmolekül *via* Hydrogenolyse das gewünschte Produkt Methanol abgespalten werden, wodurch erneut C-L_{aktiv} vorliegt und der Katalysezyklus geschlossen ist.^[57]

Analog zu den weiter oben beschriebenen Deaktivierungsmechanismen in Kapitel 3.1 (Abbildung 21) kann C-L_{aktiv} über die Decarbonylierung von Intermediaten oder Alkoholen zur kationischen Dicarboxyl-Spezies **IIIa** reagieren (Abbildung 35).^[61]

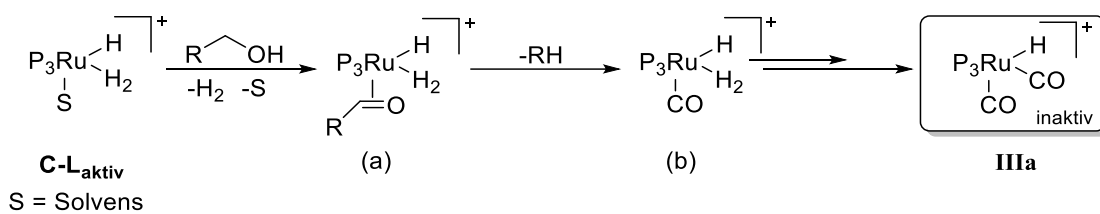


Abbildung 35: Vorgeschlagerener Mechanismus für die Bildung der inaktiven Dicarboxyl-Spezies **IIIa** über die Decarbonylierung von Alkoholen (R-OH) ausgehend von Komplex **C-L_{aktiv}** (P₃ = triphos, Cy.-Ligand, P = PR₂, R = Ar, Alkyl). S = stabilisierende Solvensmoleküle.^[85]

Durch die Assoziation eines Alkohols (allg. R-OH) wie beispielsweise Methanol und der anschließenden Dehydrogenierung entsteht zunächst Formylkomplex (a). Die Abspaltung des entsprechenden Alkans (R-H) führt anschließend zur Bildung der Monocarbonyl-Spezies (b). Der inaktive Dicarboxyl-Komplex **IIIa** wird durch einen weiteren durchlauf dieser Reaktionssequenz gebildet. Analog kann die Deaktivierung auch über die Anlagerung von Methylformiat unter Abspaltung von Methanol vollzogen werden. Dies ist der Deaktivierungsweg, welcher vornehmlich für die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid identifiziert wurde.^[17b, 20e, 57] Für die inaktive Dicarboxyl-Spezies (**IIIa**) existiert bislang keine geeignete reaktivierungs-Strategie.^[60]

Das wachsende Interesse an dem tripodalen Katalysatorsystem (**C-L1**) von *Klankermayer* und *Leitner* führte zu mehreren Folgestudien, die eine Produktivitätssteigerung durch Optimierung der Katalysatorstruktur fokussierten. Abbildung 36 zeigt die zeitliche Abfolge der strukturellen Entwicklung der [Ru]-Katalysatoren auf Basis von **C-T1** und den davon abgeleiteten Strukturen der Cyclohexylliganden bzw. der entsprechenden Komplexe. Im Zeitraum von 2012 bis 2015 veröffentlichten *Klankermayer* und *Leitner et al.* (wie bereits oben eingeführt) erstmalig die

direkte, homogen katalysierte Hydrierung von CO₂ zu Methanol. Dabei erzielten sie nach intensiver Optimierung unter Verwendung von 6,3 µmol **C-T1** eine TON für Methanol von 442 mit einer Selektivität von 99 % und einer TOF_{ini} von 70 h⁻¹.^[20c-e] Zusätzlich konnte ein Recyclingkonzept (Zweiphasensystem) bestehend aus Wasser und 2-Methyl-THF etabliert werden. Dieses System zeigte über vier konsekutive Reaktionsläufe einen starken Aktivitätsverlust von über 50% (Gesamt-TON = 769).^[20c-e] Mögliche Gründe dafür, wie beispielsweise der Verlust des Katalysators durch Auslaugung in die Extraktionsphase oder die Deaktivierung des Katalysators wurden in diesen Arbeiten nicht genauer untersucht.^[20c-e]

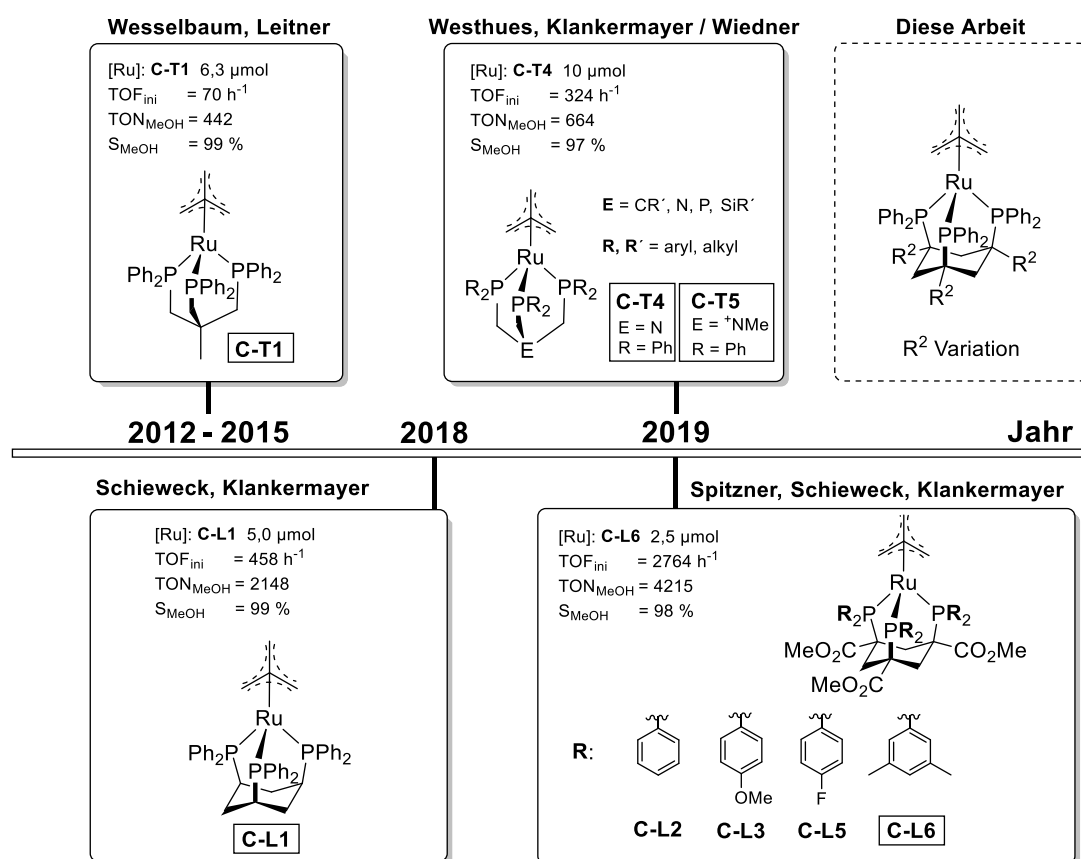


Abbildung 36: Entwicklung tripodaler Ligandensysteme für die Rutheniumkatalysierte Transformation von molekularem Wasserstoff und CO₂ zu Methanol. Abgrenzung und Anknüpfung des Themas dieser Arbeit (oben rechts).^[20a, 20e, 29, 53]

Im Jahr 2018 nutzte *P. Jüriling-Will* im Rahmen seiner Masterarbeit erstmals den an die tripodale Geometrie von **C-T1** angelehnte cyclohexylbasierte Katalysator [Ru(td-Ph-*pcy*-H)(*tm*m)] (**C-L1**) in der Synthese von Methanol. Der Katalysator **C-L1** erzielte dabei im Vergleich zu **C-T1** eine deutlich höhere Aktivität (TOF_{ini} = 458 h⁻¹) und eine TON von 2148.^[33] Auch unter Verwendung von THF (indirekte Route) anstatt Ethanol als Lösungsmittel wurde eine deutlich höhere Produktivität beobachtet. Dies wurde auf molekularer Ebene durch die geringere Flexibilität des starren Cyclohexylgerüsts von **C-L1** im Vergleich zu dem etablierten Katalysator **C-T1** begründet.^[20a]

Im darauf folgenden Jahr stellte *N. Westhues* die Verwendung einer abgewandelten Form des Katalysators **C-T1** in der Synthese von Methanol vor.^[68b] Die Struktur des Katalysators wurde dabei durch ein apikales Stickstoffatom modifiziert.^[68b] Unter Verwendung von 10 µmol des entsprechenden Ruthenium-Komplexes [Ru(N-triphos)(tmm)] **C-T4** wurde eine deutliche Verbesserung bezüglich der TON für Methanol von 664 und eine TOF_{ini} von 324 h⁻¹ beobachtet (Abbildung 36).^[68b] Parallel zu der Arbeit von *N. Westhues* veröffentlichten *Wiedner et al.* eine detaillierte kinetische Untersuchung, in der sie ebenfalls eine erhöhte Aktivität für **C-T4** und dessen MeN⁽⁺⁾-Triphos Derivat **C-T5** beschrieben.^[86]

Die in Kapitel 2 vorgestellten cyclohexylbasierten Katalysatoren (**C-L2**, **3**, **5** und **6**) wurden 2019 erstmals in der Synthese von Methanol getestet.^[29, 35] Bisher lag der Fokus bei der Untersuchung der Katalysatorderivate auf dem Einfluss der Variation der Phosphanreste (R¹). Der Rest am Rückgrat wurde dabei nicht in die Optimierung einbezogen und beibehalten (R² = Methylester). Analog zu den Untersuchungen dieser Katalysatoren in der DMM-Synthese (Kapitel 3.1) zeigte **C-L6** (R¹ = Xylyl) im Vergleich zu den übrigen Derivaten die höchste Produktivität. Unter Verwendung von 2,5 µmol **C-L6** in Ethanol konnte die höchste, bis zu diesem Zeitpunkt zur katalytischen (aminfreien) Hydrierung von CO₂ zu Methanol veröffentlichte TON von 4215 und TOF_{ini} von 2764 h⁻¹ erzielt werden.^[29, 35]

Wird die in dieser Arbeit erfolgte detaillierte Charakterisierung der cyclohexylbasierten Katalysatoren (Kapitel 2) hinzugezogen, kann die hohe Produktivität von **C-L6** im Vergleich zu den übrigen Derivaten hauptsächlich auf den erhöhten sterischen Anspruch der Xylyl-Gruppen (Torsionswinkel des Cy.-Gerüsts = 40,57 °) und der erhöhten Elektronendichte durch (+)I-Effekte der zwei Methyl-Gruppen zurückgeführt werden. Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen soll in dieser Arbeit zusätzlich der Einfluss der Reste (R²) am Rückgrat untersucht werden. Um die Produktivität der neu synthetisierten Liganden bzw. deren Komplexe (**C-L9** -**C-L15**) zu beurteilen und gleichzeitig eine Vergleichbarkeit mit bestehenden Systemen zu gewährleisten, wurden die optimierten Bedingungen von *P. Jurling-Will* in Ethanol verwendet.^[29, 31a, 35] Hierzu wurden 2,50 µmol der Katalysatoren sowie 8 eq. des Säureadditivs Al(OTf)₃ im Reaktor vorgelegt und in 3,0 mL Ethanol gelöst. Die Reaktion fand über 20 h bei 120 °C und Partialdrücken bei Raumtemperatur von 30 bar (CO₂) und 90 bar (H₂) statt. Unter diesen Bedingungen wurde im Vergleich zu dem etablierten Triphos-System (**C-T1**) eine allgemein hohe Aktivität aller neu synthetisierten Komplexe beobachtet (Tabelle 16). Besonders hohe TON-Werte für Methanol von bis zu 2536 und eine Selektivität von 98 % zeigen die Komplexe mit Etherfunktion (Einträge 6 bis 8). Ähnlich hohe TON-Werte von 2499 werden mit **C-L1** erreicht. Die Komplexe **C-L1** und **C-L13** – **C-L15** zeigen insgesamt geringe Unterschiede bezüglich der Produktivität (ΔTON = 157), jedoch gibt es deutliche Unterschiede in der Initial-Aktivität (TOF_{ini}). So wird für den Methylether-Komplex (**C-L13**) die höchste TOF_{ini} von 1210 h⁻¹ beobachtet, während die

Komplexe mit dem unsubstituierten Cyclohexylliganden (**C-L1**) und dem Ethylmethoxyether-Derivat (**C-L15**) geringere TOF_{ini}-Werte von 840 bzw. 814 h⁻¹ aufweisen. Im Vergleich zu den aktivsten Cyclohexylkomplexen zeigt der Ruthenium-Triphos-Komplex (**C-T1**) eine wesentlich geringere Aktivität (ca. Faktor 7) und eine deutlich geringere Selektivität. Neben Methanol kann hier die verstärkte Bildung von Dimethoxymethan (DMM) beobachtet werden (TON = 255).

Tabelle 16: Variation der Phosphin-Reste [Ru(td-Ph-*pcy*-R²)(tmm)] des Cyclohexylgerüsts in der katalytischen Synthese von Methanol ausgehend von CO₂ und H₂.

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{Al(OTf)}_3]{\text{EtOH, 20 h, 120 } ^\circ\text{C}}$
MeOH + **DMM** + **MF**

Eintrag ^[a]	Katalysator (R ² =)	Abk. Nr.	TON MeOH	TON AF	TON DMM	S _(MeOH) [%]	TOF _{ini} . [h ⁻¹]
1	-CN	(C-L9)	67	582	48	10	391
2	-CO ₂ Me	(C-L2)	1280	233	2	84	840
3	-CO ₂ C ₈ H ₁₇	(C-L12)	1288	38	2	97	745
4	-H	(C-L1)	2499	50	10	98	960
5	-CH ₂ OMe	(C-L13)	2515	63	0	98	1210
6	-CH ₂ OC ₈ H ₁₇	(C-L14)	2379	84	3	96	1049
7	-CH ₂ OEtOMe	(C-L15)	2536	45	0	98	814
8	[Ru(triphos)(tmm)]	(C-T1)	340	343	255	36	704

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-*pcy*-R²)(tmm)] (2,50 μmol), Al(OTf)₃ (20,0 μmol, 8 eq.), *p* (CO₂) = 30 bar (RT), *p* (H₂) = 90 bar (RT), *V* (EtOH) = 3,0 mL, *T* = 120 °C, *t* = 20 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Andere neu synthetisierte Liganden wie **C-L9** sind für den Einsatz in der katalytischen Synthese von Methanol aufgrund deutlich herabgesetzter Aktivität und Selektivität weniger geeignet (Tabelle 16). So zeigt der Komplex mit Nitrilfunktion (Eintrag 1) lediglich Spuren an gebildetem Methanol, analog zu der Verwendung dieses Komplexes unter den optimierten Bedingungen in

der Synthese von DMM. Vergleicht man die hier erhaltenen Aktivitäten und Selektivitäten zu Methanol mit den Ergebnissen vorrangegangener Arbeiten (Variation Phosphanreste R¹), kann entsprechend ein ähnlicher Trend beobachtet werden.^[29, 35] Substituenten am Cyclohexylgerüst (R²) mit schwach elektronenziehendem Charakter wie Ethergruppen (Eintrag 6-8) sowie das unsubstituierte Derivat **C-L1** (Eintrag 5) zeigen Selektivitäten von über 96 %, gefolgt vom stärker elektronenziehenden Ester-Derivat **C-L2** (Eintrag 3) von 87 %. Die stark elektronenziehenden Gruppen am Rückgrat zeigen dagegen eine geringe Aktivität und Selektivität zu Methanol (Eintrag 1 und 2).

Neben der Betrachtung der Umsatzzahlen und Aktivitäten liefert die Analyse der Druckkurven weitere wichtige Einsichten für den Vergleich der einzelnen Katalysatoren (Abbildung 37).

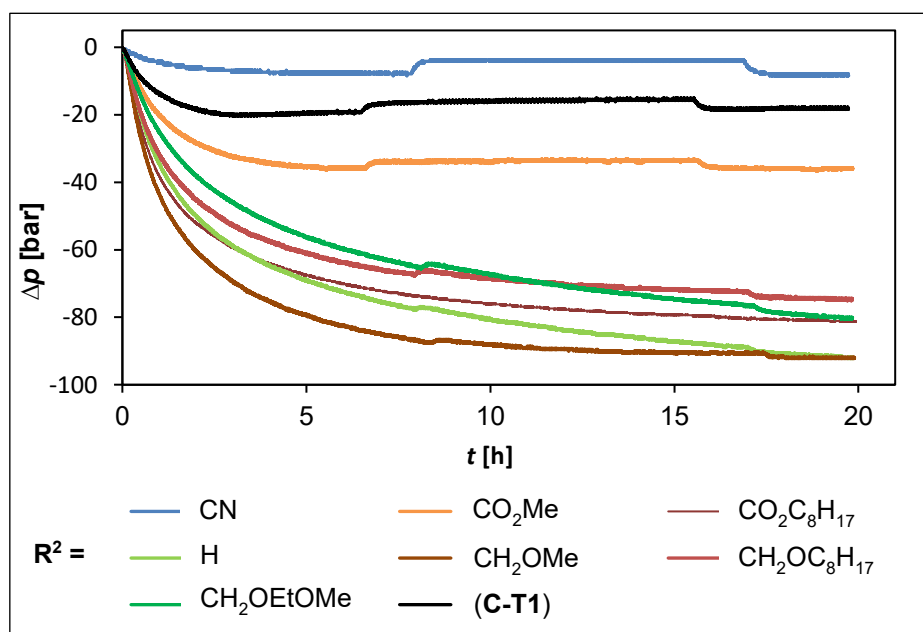


Abbildung 37: Druckabnahme-Kurven unter Variation der Phosphin-Reste [Ru(td-Ph-pcy-R²)(tmm)] des Cyclohexylgerüsts in der katalytischen Synthese von Methanol ausgehend von CO₂ und H₂. Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-pcy-R²)(tmm)] (2,50 μmol), Al(OTf)₃ (20 μmol, 8 eq.), *p* (CO₂) = 30 bar (RT), *p* (H₂) = 90 bar (RT), *V* (EtOH) = 3,0 mL, *T* = 120 °C, *t* = 20 h.

Für die weniger aktiven Katalysatoren (Tabelle 16, Eintrag 1-3), die vermehrt Alkylformiate bilden, wurde ein insgesamt geringerer Druckabfall von 2 bis 36 bar beobachtet. Auch der Triphos-basierte Katalysator **C-T1** zeigte eine ähnlich geringe Druckabnahme von 18 bar. Der Verlauf der Kurven weist dabei zunächst einen exponentiellen Druckabfall während der ersten drei bis sechs Stunden auf. Im Anschluss daran wurde ein konstanter Druck bis zum Ende der Reaktionszeit beobachtet. Dies deutet auf eine vollständige Deaktivierung der Komplexe **C-L9**, **C-L2** und **C-T1** zu den entsprechenden Dicarboxyl-Spezies [Ru(P₃-Ligand)(CO)₂H]⁺ (**IIIa**) hin. Das Erreichen eines Gleichgewichts kann hier ausgeschlossen werden, da unter identischen Bedingungen deutlich größere Druckabfälle bzw. höhere Umsätze zu Methanol erreicht wurden. Die Druckkurven

der übrigen Katalysatoren **C-L13** – **C-L15** ($R^2 = \text{Ether}$) und **C-L1** ($R^2 = \text{H}$) mit einer höheren TON für Methanol weisen einen größeren Druckabfall von bis zu 92 bar auf (**C-L13**, $R^2 = \text{CH}_2\text{OMe}$). Erst nach einer Reaktionszeit zwischen 15 - 20 h kann kein Druckabfall mehr beobachtet werden. Für den Komplex **C-L13** ($R^2 = \text{CH}_2\text{OMe}$) wird sowohl die höchste Aktivität ($\text{TOF}_{\text{ini}} = 1210 \text{ h}^{-1}$) als auch eine hohe TON für Methanol von 2515 beobachtet.

Weiterhin konnte in allen Versuchen aus Tabelle 16 durch die Analyse der Produktlösungen nach beendeter Reaktion die Bildung der entsprechenden Dicarbonyl-Spezies (allg. **IIIa**) $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Der Mechanismus für die Bildung dieser Spezies in saurem Milieu verläuft über die Decarbonylierung von Alkoholen oder gebildeten Formiaten (siehe Abbildung 35). In Abbildung 38 sind beispielhaft die Spektren der Reaktionslösungen von Ansatz 5, 6, 8 und 9 aus Tabelle 16 dargestellt.

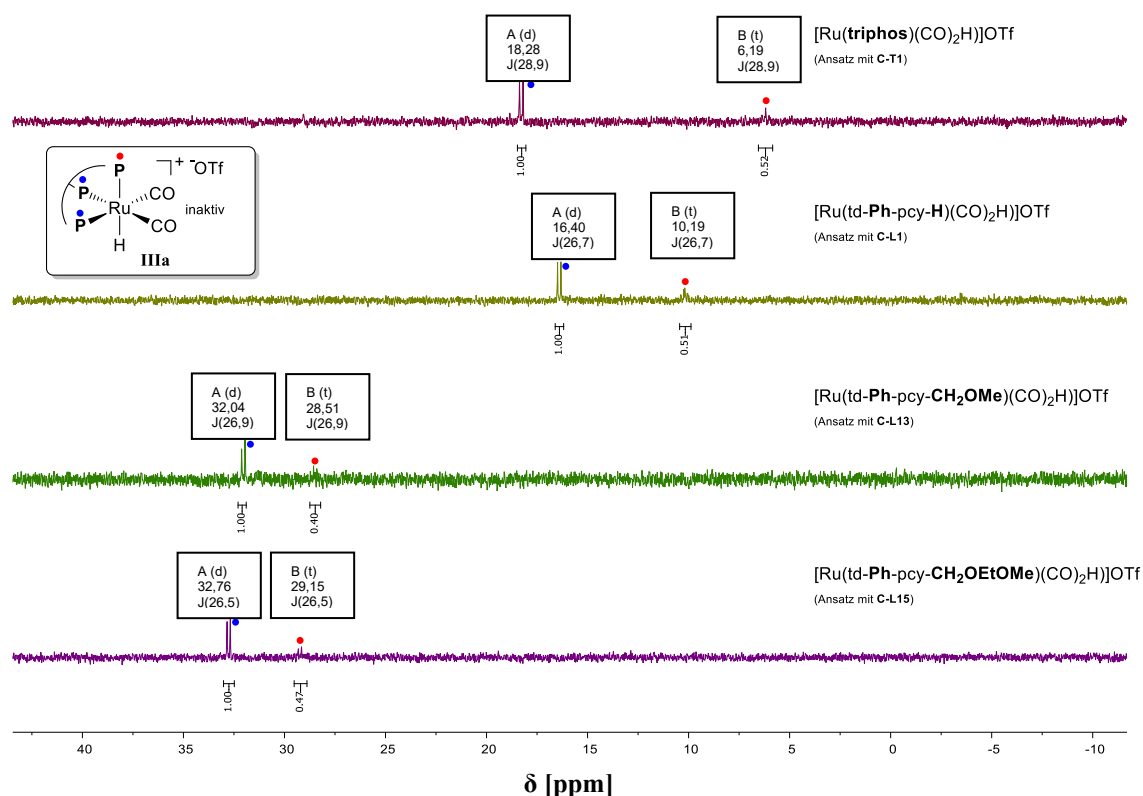


Abbildung 38: Ausschnitt der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (162 MHz, DMSO-*d*₆) von den Reaktionslösungen der katalytischen Hydrierung von CO₂ zu Methanol (Ansätze aus Tabelle 16). Oben links: Allgemeine Strukturformel der entsprechend gebildeten Dicarbonyl-Spezies **IIIa**.

In Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten von *Wesselbaum et al.* (Ansatz mit **C-T1**) und *Jürling-Will* (Ansatz mit **C-L1**) zeigen alle Spektren die charakteristische Aufspaltung entsprechend des AM₂-Spinsystems (**IIIa**) zu einem Triplett und Dublett mit Kopplungskonstanten ($^2J_{\text{PP}}$) zwischen 26,5 und 28,9 Hz.^[20a, 33] Die Dicarbonyl-Spezies der substituierten Cyclohexylliganden **L13** (d: $\delta = 32,04$, t: $\delta = 28,51$ ppm) und **L15** (d: $\delta = 32,76$, t: $\delta = 29,15$ ppm)

weisen dabei analog zu ihren Ru-tmm Komplexen (siehe Kapitel 2) eine starke Tieffeldverschiebung der Signale im Vergleich zu den literaturbekannten **IIIa**-Spezies der Liganden **T1** (d: $\delta = 18,28$, t: $= 6,19$ ppm) und **L1** (d: $\delta = 16,40$, t: $= 10,19$ ppm) auf. Strategien zur Unterdrückung der Bildung dieser inaktiven Spezies werden nach einer kurzen allgemeinen Einführung zum Thema Recycling und Immobilisierung von tripodalen Liganden in Kapitel (4.2.3) untersucht.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel die erfolgreiche Anwendung der neuen cyclohexylbasierten Katalysatoren in Kombination mit Al(OTf)₃ in der Synthese von Methanol ausgehend von CO₂ und H₂ demonstriert werden. Mit Ausnahme des Katalysators **C-L9** (R² = CN) übertrafen alle hier untersuchten Cyclohexylkomplexe das etablierte triphos-System **C-T1**. Mit einer TOF_{ini} von bis zu 1260 h⁻¹ und einer TON für Methanol von bis zu 2515 bei einer Selektivität von 98 % konnte ein hochaktives Katalysatorsystem mit einer deutlichen Steigerung gegenüber dem literaturbekannten Triphos-System **C-T1** erzielt werden.

4 Recycling- und Immobilisierungsstrategien

Die herausragende Aktivität und breite Anwendbarkeit der vorgestellten tripodalen Ruthenium-Katalysatoren auf Basis von Triphos- und Cyclohexylliganden in der Transformation von CO_2 wurde in den vorangegangenen Kapiteln detailliert demonstriert. Für eine industrielle Verwendung ist die Entwicklung eines abtrennbaren Katalysatorsystems, das mehrfach (kontinuierlich) recycelt werden kann, von großem Interesse. Insbesondere die hohen Kosten und der große Aufwand der Synthese der Liganden und der genutzten Übergangsmetalle machen das Katalysator-Recycling äußerst wünschenswert.

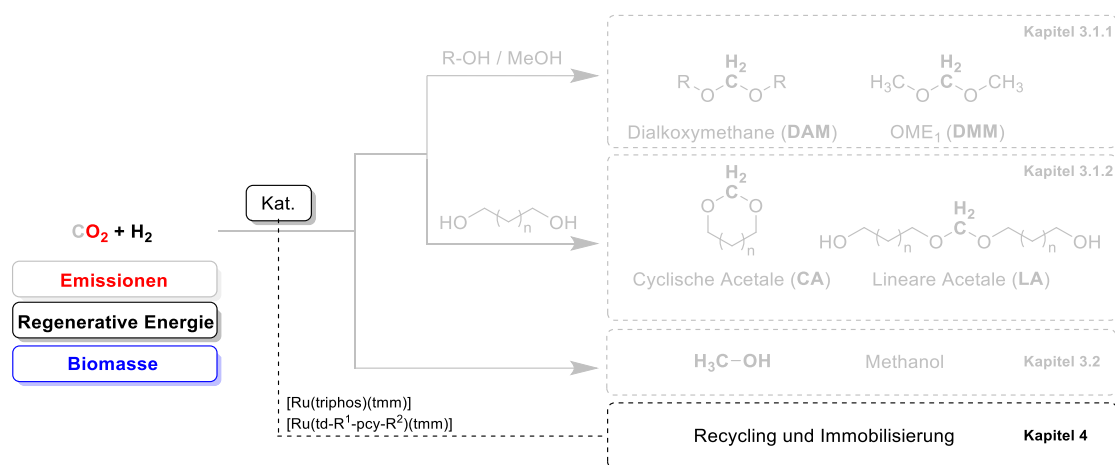


Abbildung 39: Ausgewählte Produkte der homogen katalysierten CO_2 -Reduktion, die in dieser Arbeit unter Verwendung des neuartigen tripodalen Cyclohexylliganden-Systems (Kat.) untersucht werden sollen.^[20]

Im folgenden Kapitel sollen daher verschiedene Recycling und Immobilisierungsstrategien bezüglich der Nutzung der vorgestellten Katalysatorsysteme untersucht werden. Nach Identifizierung einer geeigneten Methode soll diese auf die Transformation von CO_2 (Abbildung 39) angewendet und weiter optimiert werden. Zunächst wird dazu das etablierte Triphos-System (C-T1) als einfachster, literaturbekannter und gut erforschter Modell-Katalysator genutzt. Im Anschluss wird die erarbeitete Methode auch auf die in dieser Arbeit vorgestellten cyclohexylbasierten Katalysatoren (C-L1 - C-L15) angewendet.

4.1 Einführung: Immobilisierung tripodaler Liganden

Zu den bekannten Immobilisierungsmethoden für homogene Katalysatorsysteme gehören die kovalente/ionische Bindung an einen unlöslichen inerten Träger (Feststoff) und die Modifizierung des Katalysators mit z. B. einem Ankerliganden oder polaren/unpolaren Funktionalitäten für eine Mehrphasenanwendung (Abbildung 40).^[87] Dies ermöglicht die Abtrennung des Katalysators vom Produktmedium als Feststoff bzw. in einer zweiten Reaktionsphase. Zusätzlich kann durch schwache Wechselwirkungen wie *van-der-Waals*-Kräfte (Physisorption) oder Wasserstoffbrückenbindungen eine Immobilisierung an der Oberfläche geeigneter Trägermaterialien erzielt werden.^[87] Aufgrund der geringen Bindungsstärke kommt es dabei häufig zu einer Auslaugung des Katalysators aus dem Trägermaterial in das Reaktionsmedium und damit zu einem Verlust des Katalysators.^[87] Abbildung 40 zeigt die verschiedenen Immobilisierungsstrategien für homogene Katalysatoren.

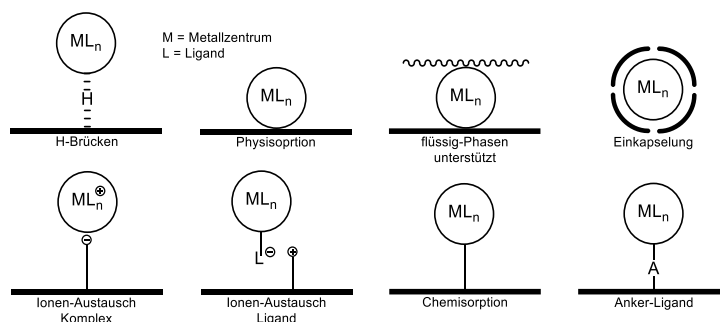


Abbildung 40: Allgemeine Immobilisierungsstrategien von homogenen Katalysatoren $[ML_n]$ adaptiert von A. Rosen und J. Wiesenthal (Dissertation).^[72, 88]

Ein Beispiel für die Immobilisierung eines tripodalen Katalysators (**5**, Abbildung 41) auf einem amorphen Siliciumdioxid-Träger wurde 1999 von *Bianchini et al* veröffentlicht.^[89] Dabei beruht die Immobilisierung auf der Ausbildung von drei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Silanolgruppen des Trägermaterials und der am Katalysatorrückgrat verknüpften Sulfonatgruppe.^[89] Durch die Verwendung eines Reaktionsmediums, in dem **5** unlöslich ist, konnte eine Katalysator-Auslaugung vermieden werden.^[89] Katalysator **5** konnte erfolgreich in der Hydrierung von Styrol und der Hydroformylierung von 1-Hexen angewendet werden.^[89]

Weiterhin patentierten *Joensen et al.* im Jahr 2000 ein Konzept, bei dem der entsprechende tripodale Ligand über eine Keton-Funktion an Polystyrol verknüpft ist (**6**, Abbildung 41).^[90] Dieser Katalysator (**6**) wurde in Kombination mit ausgewählten Metallpräkursoren wie beispielsweise $[Rh_2Cl_2(CO)_4]$ erfolgreich in der Hydroformylierung getestet. Eine weitere Synthesestrategie für die Immobilisierung eines Triphos-basierten Katalysators wurde 2003 von *Gade et al.* beschrieben.^[91] Durch Einführung einer Hydroxy-Gruppe als Vernetzungsvermittler am Ligandenrückgrat

konnten vier bis acht Liganden zu einem Carbo-Silan-Dendrimer (**7**) verknüpft werden.^[91] Diese wurden in der satzweisen Hydroformylierung von 1-Hexen in repetitiven Reaktionsläufen getestet. Durch vollständige Abdestillation des Produktlösung konnte Katalysator **7** nach einem ersten erfolgreichen Reaktionslauf zurückgewonnen werden. Hier zeigte sich ab dem dritten Reaktionslauf eine deutliche Aktivitätsabnahme.^[91]

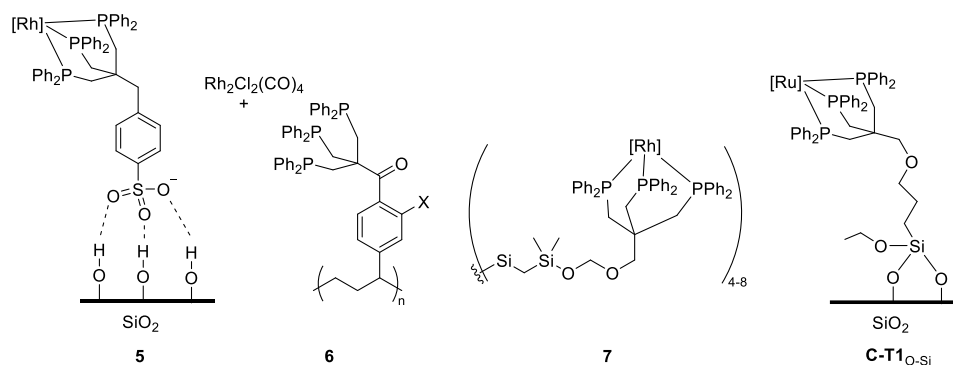


Abbildung 41: Ausgewählte immobilisierte tripodale Katalysatoren auf Basis der vorgestellten Immobilisierungsstrategien.^[88-91] Adaptiert von A. Rosen und J. Wiesenthal (Dissertation).^[72, 88]

In der Arbeitsgruppe *Klankermayer* wurde 2019 im Rahmen der Dissertation von *A. Rosen* eine weitere Immobilisierungsstrategie vorgestellt, bei der Triphos-basierte Liganden mit einer Triethoxysilan-Funktion an apikaler Position verknüpft wurden (Anker-Ligand).^[88] Hierdurch kann die Bindung auf amorphen Siliciumdioxid-Trägern oder mesoporösen Materialien wie z.B. SBA-15 erfolgen. Katalysator **C-T1_{O-Si}** konnte in ausgewählten Hydrierungsreaktionen von Amiden, CO₂ und Estern erfolgreich angewandt werden, zeigte jedoch eine deutlich herabgesetzte Aktivität im Vergleich zu dem homogenen Katalysator **C-T1**.^[88]

Die bisher beschriebenen Methoden bzw. Immobilisierungsstrategien für tripodale Liganden erfordern einen hohen synthetischen Aufwand und meist viele Reaktionsschritte. Insbesondere kann die Modifizierung des Katalysators seine Aktivität aufgrund einer schlechteren Zugänglichkeit der Metallzentren (Diffusionslimitierung) oder einer Veränderung der chemischen Umgebung des Katalysators verringern.^[87]

Eine weitere Art der Katalysatorrückgewinnung und des Recyclings ist die Immobilisierung eines geeigneten Metallpräkursors in den Poren eines festen und unlöslichen Ionenaustauschpolymernetzwerks (Ionomer) durch ionische Wechselwirkungen.^[87, 92] Mehrere neuere Veröffentlichungen zeigen, dass diese Methode einige wichtige Anforderungen erfüllt, wie z. B. die einfache Herstellung und leichte Handhabung aufgrund geringer Empfindlichkeit, hohe thermische und chemische Beständigkeit und schließlich die Vermeidung einer komplizierten Ligandensynthese.^[92-93] Diese Art der Immobilisierung soll in den folgenden Kapiteln bezüglich der Nutzung von **C-T1** und der cyclohexylbasierten Katalysatoren untersucht werden.

4.2 Immobilisierung der Katalysatoren mit Ionomeren

4.2.1 Immobilisiertes Katalysatorsystem: Synthese von Dimethoxymethan

Die bisher veröffentlichten Versuche, das vorgestellte Katalysatorsystem **C-T1** für die Synthese von DMM zu immobilisieren und zu recyceln, zielten darauf ab, die Deaktivierung zu den entsprechend weniger aktiven Carbonyl- (**IIa**) und Dicarbonyl-Spezies (**IIIa** und **IIIa***) mit ausgewählten Additiven zu unterdrücken und erfordern eine energetisch aufwendige destillative Abtrennung aller flüchtigen Bestandteile des Reaktionsgemisches nach Abschluss der Reaktion (Abbildung 42).^[60] Die Rückstände des Katalysators und der Additive konnten nach einem ersten Reaktionslauf unter inerter Atmosphäre wieder gelöst und für die weitere DMM-Synthese verwendet werden.^[60] Bei der kontinuierlichen destillativen Aufreinigung würde Wasser als Sumpfprodukt anfallen, in dem **C-T1** und die cyclohexylbasierten Katalysatoren nicht löslich sind.^[20c]

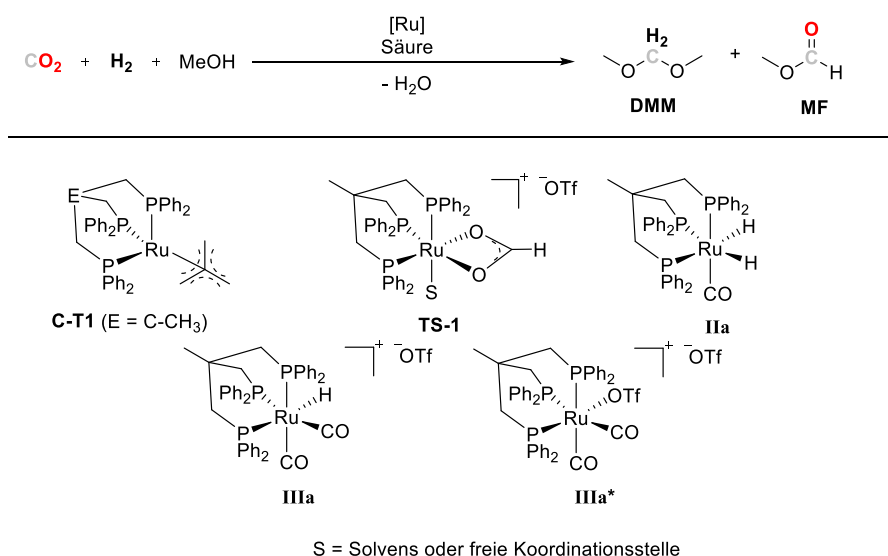


Abbildung 42: Reduktive Syntheseroute von Dimethoxymethan (DMM) ausgehend von Methanol, CO₂ und H₂ und ausgewählte Ruthenium-Triphos Komplexe.

Die Entwicklung eines leicht abtrennbaren und stabilen Katalysators, der ohne Aufreinigung *via* Destillation und ohne Nachteile wie Effizienzverluste oder höhere Prozesskosten mehrfach recycelt werden kann, ist daher nach wie vor eine Herausforderung und äußerst wünschenswert.^[94] Da das Triflatsalz der kationischen Rutheniumformiat-Spezies **TS-1** als „schlafende Spezies“ bei der oben beschriebenen katalytischen CO₂-Hydrierung zu DMM (Abbildung 42) identifiziert wurde, könnte die Immobilisierung auf der Grundlage ionischer Wechselwirkungen vielversprechend sein.^[57, 60] Aus Interesse an dieser einfachen Art der Immobilisierung starteten die Untersuchungen mit der Evaluierung ausgewählter fester Ionenaustauschpolymere (Ionomere), welche die Doppelfunktion der Immobilisierung des Ruthenium-Triphos-Präkursors **C-T1** und der Funktion

als Säure-Cokatalysator übernehmen können. Die Ionomere sollen dabei die üblicherweise verwendeten, im Reaktionsmedium Methanol löslichen Metall-Triflate ersetzen und für eine vereinfachte Abtrennung durch Immobilisierung sorgen (Abbildung 43).

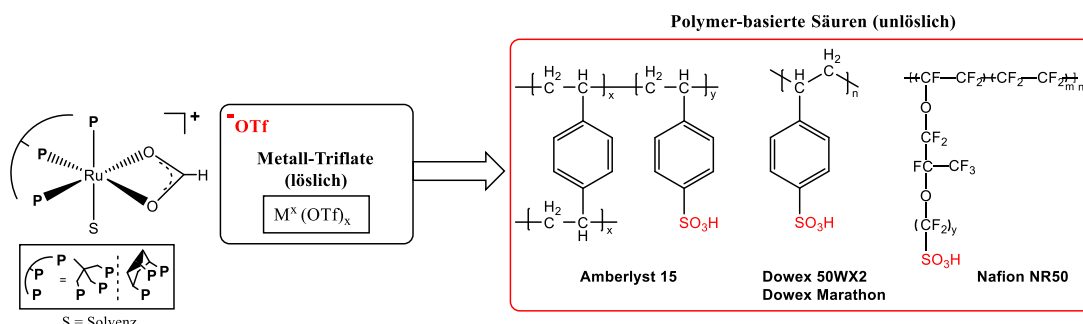


Abbildung 43: Allgemeine kationische Rutheniumformiat-Spezies (*resting state*) und die Verwendung von polymerbasierten, festen Säuren (Ionomere) anstelle von Metalltriflaten in der katalytischen CO_2 -Hydrierung zu DMM.

In einer ersten Versuchsreihe wurde eine Menge von 10 μmol des Präkatalysators **C-T1** gewählt, um die mögliche Immobilisierung des Katalysators in das Polymer mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachten zu können. Darüber hinaus wurde eine erhöhte Reaktionszeit von 20 h im Vergleich zu den von *Thenert et al.*^[53, 60] berichteten optimierten Bedingungen gewählt, da eine erhöhte Reaktionszeit aufgrund der Quellung und der verlängerten Initiierungsphase innerhalb der Polymere angenommen wurde.^[95]

Tabelle 17: Einfluss fester Säuren auf die Produktivität in der katalytischen Synthese von DMM ausgehend von CO_2 und H_2 .

$CO_2 + H_2 + MeOH \xrightarrow[20 \text{ h, } 80^\circ C]{[Ru(\text{triphos})(\text{tmm})] \text{ C-T1, Säure}} \begin{array}{c} H_2 \\ \\ \text{---}O-C\text{---}O\text{---} \\ \\ \text{DMM} \end{array} + \begin{array}{c} O \\ \\ \text{---}O-C-H \\ \\ \text{MF} \end{array}$				
Eintrag ^[a]	Säure	TON MF	TON DMM	S _{DMM} DMM [%]
1	$Al(OTf)_3$	67	272	80
2	Amberlyst 15 [®]	24	1	3
3	Dowex 50WX2 [®]	35	2	5
4	Dowex Marathon [®]	56	3	5
5	Nafion NR50 [®]	63	287	82
6 ^[b]	Nafion NR50 [®]	71	276	80

[a] Reaktionsbedingungen: $[Ru(\text{triphos})(\text{tmm})]$ (**C-T1**) (10,0 μmol), Säure (8 eq.), (Nafion NR50 Pellets $\varnothing = 3\text{--}4 \text{ mm}$, $m_{\text{Pellets}} = 40\text{--}45 \text{ mg}$), $p(CO_2) = 20 \text{ bar}$ (RT), $p(H_2) = 60 \text{ bar}$ (RT), $V(\text{Methanol}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 80^\circ C$, $t = 20 \text{ h}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben. [b] Zugabe von 2,6-Di-*tert*-Butylpyridin (88 μmol , 1,1 eq. zur Säure).

Die Anwendung der in Tabelle 17 dargestellten Bedingungen mit $\text{Al}(\text{OTf})_3$ als lösliche Säure (Bezugswert) in dem bekannten homogenen System führte zu einer TON von 272 für DMM mit einer Selektivität von 80 % (Tabelle 17, Eintrag 1). Die festen Säuren *Amberlyst 15*, *Dowex 50WX2* und *Dowex Marathon* (Tabelle 17, Eintrag 2-4) zeigten lediglich Spuren von DMM und eine geringe Produktion von Methylformiat (TON = 24-56). Die Strukturformeln der entsprechenden polymerbasierten Säuren sind in Abbildung 43 rechts dargestellt. Ausschließlich Nafion (Eintrag 5) wies unter den untersuchten Bedingungen eine hohe Aktivität mit einer TON für DMM von 287 (S = 82 %) auf. Ein Hauptgrund hierfür ist offenbar die hohe Brönsted-Säurestärke von Nafion ($\text{p}K_s \approx -12$) und eine zusätzliche Lewis-Acidität aufgrund der perfluorierten Ether-Seitenketten.^[96] Der allgemeine Säureeinfluss wurde bereits in Kapitel 3.12 intensiv diskutiert. Zur weiteren Bestätigung der Hypothese wurde Eintrag 5 durch Zugabe von 88 μmol (1,1 eq. zu den SO_3H -Funktionen von Nafion) des "Protonenfängers" 2,6-Di-*tert*-butylpyridin wiederholt.^[97] Die beobachtete TON für DMM von 276 zeigte, dass die Lewis-Säurefunktion von Nafion eine entscheidende Rolle für die DMM-Produktion in dem vorgestellten Katalysatorträgersystem spielt (Tabelle 17, Eintrag 6).

Nachdem die polymerbasierten Säuren abgetrennt wurden, wiesen die entsprechenden $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Produkt-gemische in allen Ansätzen (2-6) keine Signale auf. Dies ließ auf eine Immobilisierung der katalytischen Spezies innerhalb des Polymernetzwerks hindeuten. Für die Untersuchung des Immobilisierungs-Prozesses (Beladung) wurden 10 μmol des Katalysators **C-T1** mit 8 Äquivalenten Nafion NR50 Pellets in einem druckstabilen Reaktionsgefäß aus Glas mit 3,0 mL Methanol versetzt, verschlossen und für 2 h bei 80 °C gerührt.

Tabelle 18: Untersuchung des Beladungsprozesses von **C-T1** mit Nafion NR50 Pellets bei 80 °C.

C-T1
 $\text{P}_3 = \text{triphos}$

II

Nafion NR50 Pellets	Reaktionszeit t [min]				
	0	30	60	120	125 RT

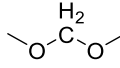
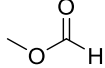
[a] Reaktionsbedingungen: Katalysator = $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ (**C-T1**) (10,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq.), $V(\text{Methanol}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 80 \text{ °C}$, $t = 2 \text{ h}$. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur (RT) heruntergekühlt.

Die Säure-Aktivierung von **C-T1** mit Nafion erfolgte durch die Protonierung des tmm-Liganden zum Methylallyl-Komplex **II**, wie sie bereits von *Gade* und *Limper et al.* mit HNTf_2 beschrieben

wurde.^[48, 56, 59, 98] Nafion NR50 Pellets (Tabelle 18, links) sind in trockenem, unbehandeltem Zustand farblos und transparent. Bereits nach einer Reaktionszeit von 30 min zeigten die Nafion-Pellets jedoch eine intensive gelb-orange Färbung. Das übrige Reaktionsgemisch lag als gelbe Lösung/Suspension vor. Im weiteren zeitlichen Reaktionsverlauf intensivierte sich die Färbung der Pellets, während die Färbung der Reaktionslösung verblasste (60 min.) und schließlich klar und farblos vorlag (120 min). Die sonst typische Gelbfärbung der Reaktionslösung durch den Katalysator (homogenes System) blieb aus. Die restliche Menge an verbliebenen Ruthenium-Spezies in der Reaktionslösung konnte zusätzlich durch induktiv gekoppelte Plasma-Emissionsspektrometrie (ICP-OES) bestimmt werden und betrug 1,13 % bezogen auf die eingesetzte Menge von 10 μmol . Die auf diese Weise mit **C-T1** vorbeladenen Nafion NR50-Pellets wurden von der Reaktionslösung separiert und anschließend in einen Autoklav überführt. Nach Zugabe von 3,0 mL Methanol konnte unter den etablierten Reaktionsbedingungen (siehe Tabelle 17) in der katalytischen Synthese von DMM eine TON von 266 und eine TON für MF von 55 beobachtet werden. Dies entspricht annähernd der Aktivität des Nafion-Systems ohne einen vorherigen Beladungs-Prozess (*in-situ* Immobilisierung, Tabelle 17, Eintrag 5). Aufgrund der geringen Unterschiede wurde im weiteren Verlauf der Arbeit die *in-situ* Immobilisierung unter Reaktionsbedingungen (DMM-Synthese) fokussiert und auf den Beladungsprozess der Nafion-Pellets vor der eigentlichen Reaktion verzichtet.

Um einen tieferen Einblick in das individuelle Quellverhalten und die Aktivität des Nafion-basierten Katalysatorsystems zu erhalten, wurde weiterhin die Reaktionstemperatur schrittweise von 40 °C auf 120 °C erhöht (Tabelle 19, Eintrag 1-5).

Tabelle 19: Einfluss der Temperatur auf die Produktivität in der katalytischen Synthese von DMM ausgehend von CO_2 und H_2 .

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{MeOH}$			$\xrightarrow[20 \text{ h, T}]{\text{C-T1, Nafion NR50}}$			+	
					DMM		MF
Eintrag ^[a]	<i>T</i> [°C]	Nafion NR50 eq. (Anzahl Pellets)	TON MF	TON DMM	<i>S</i> _{DMM} [%]		
1	40	8 (2)	88	39	31		
2	60	8 (2)	132	190	59		
3	80	8 (2)	71	287	82		
4	100	8 (2)	47	144	75		
5	120	8 (2)	18	108	86		

[a] Reaktionsbedingungen: Katalysator = $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ (**C-T1**) (10,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 20 \text{ bar (RT)}$, $p(\text{H}_2) = 60 \text{ bar (RT)}$, $V(\text{Methanol}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 40\text{-}120 \text{ °C}$, $t = 20 \text{ h}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Wie in früheren Arbeiten beschrieben, erwies sich eine Temperatur von 80 °C als optimaler Bereich für die Synthese von DMM.^[53] Eine weitere Erhöhung der Temperatur führte nicht nur zu einem deutlichen Produktivitätsrückgang (Tabelle 19, Eintrag 4-5), sondern bewirkte in diesem Fall auch, dass das Nafion-Polymer nicht mehr in seiner Pelletform verblieb, sondern zerfiel und eine Dispersion bildete (Abbildung 44, unten).

Für die Nanostruktur von Nafion im trockenen Zustand wurde auf Basis von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten das Modell der isolierten kugelförmigen ionischen Domänen eingeführt.^[96, 99] Lösungsmittel wie Methanol sind in der Lage, in die Polymerstruktur von Nafion einzudringen und rufen eine Quellung hervor.^[96] Die Bildung von miteinander verbundenen ionischen Domänen innerhalb des Polymers ist die Folge, sodass Kanäle für den Transport von Protonen und gelösten Stoffen geschaffen werden. Durch äußere Stimuli wie Temperatur, Lösungsmittel oder geladene Teilchen kann der Quellungsgrad und damit die Domänengröße (Kanalgröße) in komplexer Weise beeinflusst werden.^[99] Abbildung 44 zeigt die strukturelle Veränderung von Nafion in Abhängigkeit des Quellungsgrades (oben). Das Eindringen weiterer Lösungsmittelmoleküle im Zuge eines erhöhten Quellungsgrades führt zunächst zu einer Strukturinversion, gefolgt von der Ausbildung eines stäbchenförmigen Polymernetzwerkes und schließlich zur Bildung einer Dispersion in Form isolierter Stäbchen.

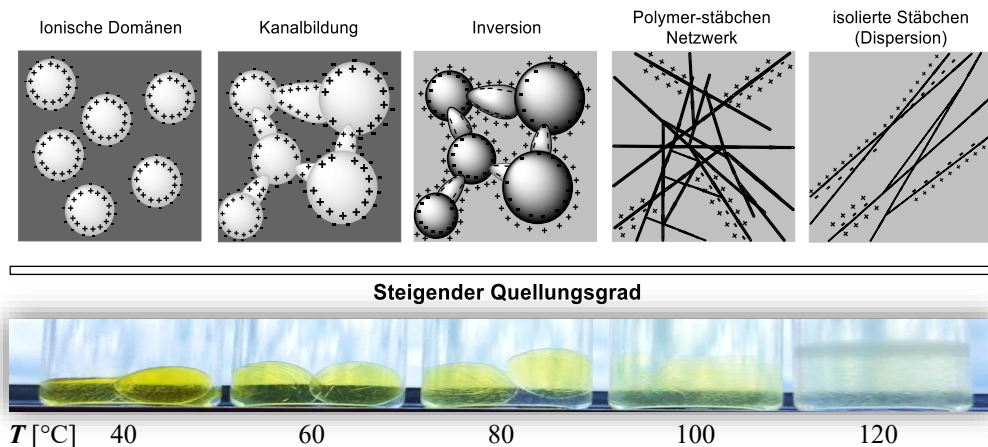


Abbildung 44: Oben: Modell für die strukturelle Änderung der ionischen Domänen von Nafion in Abhängigkeit des Quellungsgrades (oben). Morphologische Entwicklung (v.l.n.r.): kugelförmige ionische Domänen, Kanalbildung bei ionischen Domänen, Strukturinversion, verbundene Polymer-Stäbchen (Netzwerk), isolierte Polymerstäbchen (Kolloidale Dispersion). Adaptiert nach Gebel *et al.*^[99] Unten: Fotos der Nafion-Pellets/Dispersion nach beendeter Reaktion, Ansätze 1-5 (Temperaturvariation) aus Tabelle 19.

Analog dazu kann die intensive Quellung der Nafion-Pellets auf ihre Beladung mit dem Präkatalysator **C-T1** und die Verwendung von Methanol bei erhöhter Temperatur zurückgeführt werden (Abbildung 44, unten). Dies beeinflusst die Ionen-Kanalbildung und vergrößert die Nanostruktur des Polymernetzwerkes.^[96, 99a, 100] Die Zugabe von 1 ml THF oder 1,4-Dioxan zum Reaktionsgemisch führte zu einer Verringerung der katalytischen Aktivität, obwohl diese Co-Lösungsmittel

die DMM- und Formiatproduktion in dem entsprechenden homogenen System verbessern.^[69] Aufgrund der Polarität, Viskosität und auch der Größe der Lösungsmittelmoleküle sind diese weniger als Methanol in der Lage, Nafion zu quellen, was offenbar zu geringeren Diffusionsraten innerhalb des Polymernetzwerks führte.^[96, 101]

Weitere Parameteroptimierungen zielten auf die Katalysatorkonzentration und die Menge des Trägers Nafion ab. Im Einzelnen führte eine Verringerung der Menge des Katalysators (**C-T1**) auf 5 μmol bei einer Nafion-Menge von 8 Äquivalenten zu einer erhöhten TON von 456, wohingegen die Selektivität abnahm (73 %, Tabelle 20, Eintrag 1).

Tabelle 20: Einfluss der Katalysator/Säuremenge auf die Produktivität in der Synthese von DMM ausgehend von CO_2 und H_2 .

$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{MeOH} \xrightarrow[20 \text{ h, } 80^\circ \text{C}]{\text{C-T1, Nafion NR50}} \text{DMM} + \text{MF}$					
Eintrag ^[a]	C-T1	Nafion eq.	TON	TON	S _{DMM}
	[μmol]	(Anzahl Pellets)	MF	DMM	[%]
1	5,00	8 (1)	172	456	73
2	10,00	16 (4)	50	231	82
3	5,00	16 (2)	139	462	77
4	2,50	16 (1)	400	866	68
5 ^[b]	10,00	8 (2)	72	283	80

[a] Reaktionsbedingungen: Katalysator = [Ru(triphos)(tmm)] (**C-T1**), Nafion NR50 Pellets (8-16 eq.), $p(\text{CO}_2) = 20 \text{ bar (RT)}$, $p(\text{H}_2) = 60 \text{ bar (RT)}$, $V(\text{Methanol}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 20 \text{ h}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben. [b] 8 eq. Nafion NR50 Pulver ($\varnothing 0,25\text{-}0,5 \text{ mm}$) an Stelle von Pellets ($\varnothing 3\text{-}4 \text{ mm}$, $m_{\text{Pellets}} = 40\text{-}45 \text{ mg}$).

Eine Erhöhung der Nafionmenge von 8 auf 16 Äquivalente bei einer konstanten Menge von 10 μmol **C-T1** führte zu keiner Verbesserung der Selektivität und TON von DMM. Eine sukzessive Verringerung der Menge des Katalysators (**C-T1**) von 10 μmol auf 5 μmol und weiter auf 2,5 μmol unter Verwendung von 16 Äquivalenten Nafion führte zu einer bemerkenswert hohen TON von 462 und 866 (Tabelle 20, Eintrag 3 und 4), jedoch zu einer deutlichen Verringerung der Selektivität um 5 % bzw. 14 % für DMM. Vergleichbare Ergebnisse bezüglich der Katalysatoraktivität und der Säurekonzentration wurden auch im homogenen System mit Al(OTf)_3 als Säureadditiv von *Thenert et al.* und *Konrath et al.* beschrieben.^[54, 60] Dies führte zu der Annahme, dass trotz der Immobilisierung des Katalysators innerhalb des Polymernetzwerks die Diffusionsbeschränkung eine untergeordnete Rolle spielt, da hauptsächlich eine Gleichgewichtslimitierung vorliegt. Um mögliche Transportbeschränkungen innerhalb der Kanäle des Polymernetzwerks genauer zu untersuchen, wurde der Korngrößendurchmesser des Nafions von $\varnothing = 3\text{-}4 \text{ mm}$

(Pellets) auf $\varnothing$ 0,25-0,5 mm (Pulver) reduziert und die Druckabfallkurven beider Ansätze mit dem homogenen Referenzsystem unter Verwendung von $\text{Al}(\text{OTf})_3$ verglichen (Tabelle 20, Eintrag 5).

Die Druckabfallkurven (siehe Anhang, Abbildung 71) zeigten für alle drei Ansätze Werte vergleichbarer Dimensionen, und auch die ermittelte TOF_{ini} von 112 $[\text{Al}(\text{OTf})_3]$, 112 [Nafion-Pulver] und 82 [Nafion-Pellets] deuten auf ähnliche Diffusionseigenschaften innerhalb des gequollenen Polymernetzwerks hin. Analog dazu zeigen die ermittelten TON-Werte für DMM geringe Unterschiede mit einer Differenz von $\Delta\text{TON} = 15$ (Vgl. Tabelle 17-19).

Zur genaueren Untersuchung des Reaktionsverlaufs wurde ein TON/Zeit-Diagramm der Reaktion mit Nafion-Pellets als Säureadditiv aufgenommen. Dazu wurde 10,0 μmol des Katalysators **C-T1** in Kombination mit 8 eq. Nafion unter den von *Thenert et al.*^[53, 60] optimierten Bedingungen genutzt. Die Reaktion wurde nach unterschiedlichen Zeiten (2-20 h) abgebrochen und anschließend die Produktlösung untersucht (Abbildung 45). Bereits nach einer Reaktionszeit von 2 h wurde für MF eine TON von 82 und eine TON für DMM von 38 ermittelt. Die maximale TON für MF von 98 (4 h) nahm mit fortschreitender Reaktionszeit stetig ab, bis nach 20 h ein Wert von 55 erreicht war. Für den zeitlichen Verlauf der TON für DMM konnte von Beginn an eine stetige Zunahme beobachtet werden. Nach ca. 12 h wurde ein über den weiteren Reaktionsverlauf konstanter Wert (TON = 255) erreicht. Dies deutet auf einen Gleichgewichtszustand, die Deaktivierung des Katalysators **C-T1** oder den vollständigen Umsatz der Edukte (CO_2 , H_2) hin. Letzteres wurde aufgrund des Restdrucks von > 80 bar (bei 80°C) nach einer Reaktionszeit von 12 h ausgeschlossen.

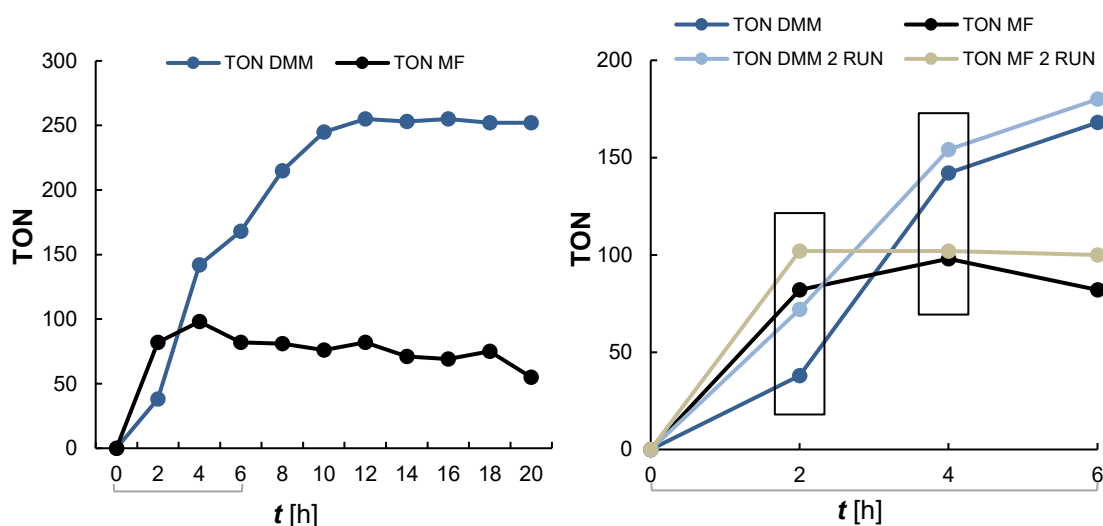


Abbildung 45: Variation der Reaktionszeit in der Ruthenium-katalysierten Synthese von DMM ausgehend von Methanol, CO_2 und H_2 . Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ (10,0 μmol), Nafion NR50 (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 20$ bar (RT), $p(\text{H}_2) = 60$ bar (RT), $V(\text{Methanol}) = 3,0$ mL, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = \text{var}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben. Rechts: Vergleich des zeitlichen TON-Verlaufs des ersten Laufs mit einem zweiten, konsekutivem Lauf unter Nutzung der beladenen Pellets des ersten Ansatzes.

Weiterhin wurde der Einfluss des oben beschriebenen Quellungsgrads von Nafion auf die Aktivierung des Katalysators *via* Säure in der Initiierungsphase untersucht. Hierzu wurde die Produktlösung nach beendeter Reaktionszeit (2, 4 und 6 h) von den mit immobilisiertem [Ru]-Katalysator beladenen Nafion-Pellets separiert. Die verbliebenen Nafion-Pellets wurden *in vacuo* getrocknet und anschließend erneut in der DMM-Synthese unter identischen Bedingungen in einem zweiten Reaktionslauf genutzt. Der TON/Zeit-Verlauf der zweiten Reaktionsläufe (2 Run) ist den ersten Läufen in Abbildung 45 (rechts) gegenübergestellt. In dem zweiten Run des Ansatzes mit einer Reaktionszeit von 2 h konnte eine Steigerung der TON für DMM von 38 auf 72 und für MF von 82 auf 102 gegenüber dem entsprechenden ersten Reaktionslauf detektiert werden. Ab einer Reaktionszeit von 4 h liegt die Abweichung zwischen Lauf 1 und Lauf 2 bereits im Bereich der Fehlergrenze. Eine Zunahme der Katalysatoraktivität in den zweiten Reaktionsläufen in den ersten 1 -6 würde für einen verzögerten Reaktionsstart (Initiierungsphase) durch den Ablauf der Katalysatoraktivierung / Katalysatoraufnahme im ersten Reaktionslauf sprechen. Dies wurde jedoch nur in geringem Maße innerhalb der ersten zwei Stunden der Reaktion beobachtet, weshalb die Initiierungsphase offenbar bereits innerhalb dieser Zeit abgeschlossen ist. Eine Verzögerung des eigentlichen Reaktionsstarts und dementsprechend negativer Einfluss der Initiierung auf die Gesamtproduktivität (TON) kann im Rahmen einer Reaktionszeit von 12 h (Gleichgewicht) bzw. 20 somit als gering angenommen werden.

Um die generelle Recyclingfähigkeit des entwickelten Nafion-Systems zu untersuchen, wurde das in Abbildung 46 dargestellte Recycling-Protokoll angewendet. In einem ersten Lauf unter optimierten CO₂-Hydrierungsbedingungen wurde die *in-situ* Immobilisierung des Katalysators C-T1 innerhalb der Nafion-Pellets erzielt (Schritt 1).

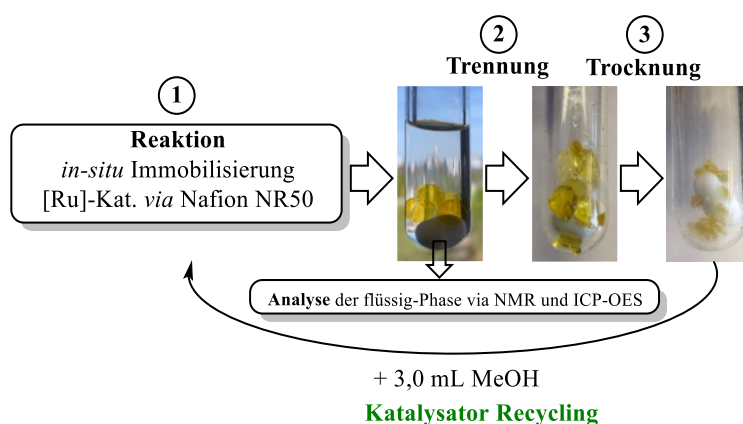


Abbildung 46: Recycling-Protokoll für die repetitiven, satzweisen Experimente mit immobilisiertem [Ru(triphos)(tmm)] (C-T1) innerhalb der Nafion NR50 Pellets.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die flüssige Produktphase durch Dekantieren unter Umgebungsbedingungen abgetrennt (Schritt 2). Die Menge der Produkte bzw. die Auslaugung von

Ruthenium konnte durch ^1H -NMR-Spektroskopie bzw. ICP-OES bestimmt werden. Im dritten Schritt wurden die abgetrennten, mit Katalysator beladenen Polymerpellets im Vakuum getrocknet, um Abweichungen durch Restlösungsmittel und in den Pellets verbleibendes Produkt im nächsten Durchlauf zu vermeiden. Die getrockneten Pellets wurden anschließend in einem weiteren Reaktionslauf (Schritt 1) für die CO_2 -Hydrierung zu DMM unter analogen Reaktionsbedingungen (frisches Methanol, frische Gase) verwendet.

Dieses sich wiederholende satzweise-Recycling-Protokoll unter Verwendung von $10\text{ }\mu\text{mol}$ des Katalysators **C-T1** in Kombination mit 8 eq. Nafion als saurem Träger ($[\text{Ru}]\text{@Nafion}$) führte zu einer stabilen katalytischen Aktivität und Stabilität über fünf aufeinanderfolgende Reaktionsläufe, wobei eine Gesamt-TON von etwa 1400 (≈ 280 pro Lauf) mit einer Selektivität von 80 % erreicht wurde (Abbildung 47). Die aus den aufgenommenen Druckkurven berechneten Anfangsaktivitäten (TOF_{ini}) aller Reaktionsläufe (Druckkurven, siehe Anhang Abbildung 73) zeigten ebenfalls einen konstanten Wert von 83 h^{-1} . Darüber hinaus wurde im ersten Reaktionslauf eine geringe Auslaugung von Ruthenium in die Produktlösung von 2,10 % gemessen, während die Auslaugung in allen nachfolgenden Reaktionsläufen stetig abnahm (0,18 % im 5. Reaktionslauf).

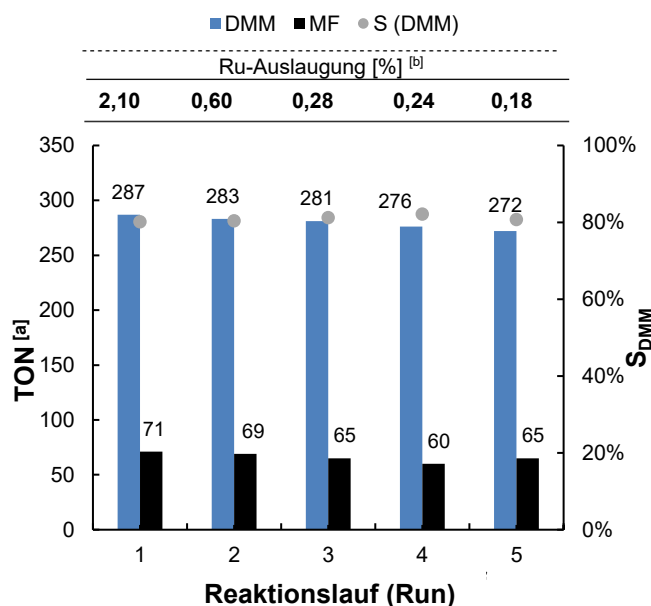


Abbildung 47: Recycling des immobilisierten $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]\text{@Nafion}$ -Systems über fünf konsekutive Reaktionsläufe. ^[a] Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ ($10,0\text{ }\mu\text{mol}$), Nafion NR50 (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 20\text{ bar}$ (RT), $p(\text{H}_2) = 60\text{ bar}$ (RT), $V(\text{Methanol}) = 3,0\text{ mL}$, $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20\text{ h}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben. ^[b] Die Auslaugung von Ruthenium in die Produktlösung wurde mit ICP-OES bestimmt.

Dies deutet auf einen Auswaschungsprozess eines geringen Anteils von nicht immobilisierten $[\text{Ru}]$ -Spezies zu Beginn hin und führt zu der Frage, welche Katalysatorspezies innerhalb der Polymerpellets vorliegt und ob die Immobilisierung allein auf ionischer Wechselwirkung der entstehenden kationischen Katalysatorspezies (**TS-1**, siehe Abbildung 42) beruht. Da nicht nur eine

Einkapselung allein, sondern zusätzlich eine starke ionische Wechselwirkung als Triebkraft der Immobilisierung vermutet wurde, sollte die Immobilisierung durch Säurezugabe rückgängig gemacht werden. Durch Protonierung des Trägers Nafion *via* Zugabe einer weiteren starken Säure (Salz-Metathese-Reaktion) könnte somit die entsprechende Katalysatorspezies herausgelöst werden. Nach dem fünften Reaktionslauf wurden daher die [Ru]@Nafion-Pellets separiert, getrocknet und wenige Tropfen Methansulfonsäure (MSA) und 0,5 mL deuteriertes Methanol hinzugefügt, die ausreichten, um die Pellets wieder aufquellen zu lassen und die entsprechende Katalysatorspezies zu lösen. Nach wenigen Minuten färbte sich das Lösungsmittel gelb und gleichzeitig entfärbten sich die Nafion-Pellets, was als eine Entankerung der Ruthenium-Katalysatorspezies durch einen paarweisen Austausch der entsprechenden Kationen und Anionen interpretiert wurde. Das anschließend aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der abgetrennten Lösung zeigte, dass etwa 85 % des Katalysators als kationische Formiat-Spezies **TS-1** und lediglich 15 % der inaktiven Dicarboxyl-Spezies **IIIa** (OMs, Mesylat als Gegenion in beiden Spezies) nach dem fünften Durchlauf vorliegen (Abbildung 48, unten). Trotz einer Deaktivierung von 15 % konnte eine konstante Aktivität des Katalysatorsystems über fünf Reaktionsläufe beobachtet werden. Dies bestätigt zudem nochmals das Vorliegen einer Gleichgewichtslimitierung. Die Produktlösung der jeweiligen Reaktionsläufe zeigte hingegen keine Signale im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 48, oben).

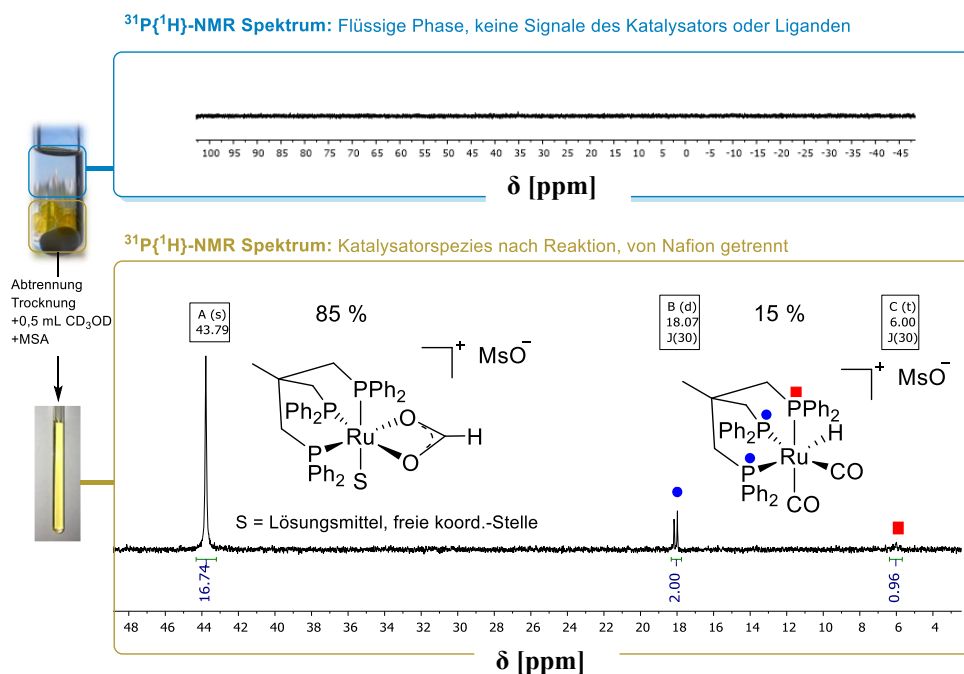


Abbildung 48: Ausschnitt der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (161 MHz, 22 °C, CD_3OD) der flüssigen Produktphase (oben) und der aus den Nafion-Pellets gelösten Katalysatorspezies (*via* Zugabe von MSA) nach dem fünften aufeinanderfolgenden Reaktionslauf.

Zusätzlich konnte geschlussfolgert werden, dass der Katalysatorträger (Nafion NR50) einen positiven Effekt auf die Unterdrückung der Bildung der inaktiven Dicarboxyl-Spezies **IIIa** zu

haben scheint, ähnlich wie bei den von *Konrath et al.* beschriebenen Zusätzen an Triphenylphosphan und Ameisensäure. Sie berichteten, dass bereits nach einem zweiten Wiederholungslauf mit **C-T1** und $\text{Al}(\text{OTf})_3$ ohne weitere Zusätze 26 % der inaktiven Spezies **IIIa** gebildet wurde (Vgl. hier: 5. Run, 15 % **IIIa**)^[60] Da Nafion eine gewisse schützende Wirkung^[102] auf ausgewählte Katalysatorsysteme hat, zielten weitere Untersuchungen darauf ab, ob die beladenen Nafion-Katalysatorpellets eines ersten DMM-Reaktionslaufs unter atmosphärischen Standardbedingungen in Wasser gelagert werden können. Nach dreiwöchiger Lagerung der **[C-T1]@Nafion**-Pellets wurden nahezu identische Umsätze für DMM in einem zweiten Lauf erzielt, was auf eine Unempfindlichkeit gegenüber Hydrolyse und Oxidation innerhalb der Polymerperle hinweist. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen der nach dem vorgestellten Konzept herausgelösten Katalysatorspezies zeigten keine Hydrolyse bzw. Oxidation durch Wasser bzw. Sauerstoff. Zusätzlich zu der Formiat-Spezies **TS-1** konnte lediglich 3 % der Dicarboxyl-Spezies **IIIa** nach einem zweiten Durchlauf bestimmt werden. Ein Kontrollversuch, bei dem das homogene System (**C-T1**, $\text{Al}(\text{OTf})_3$) Wasser und Luftsauerstoff über drei Wochen ausgesetzt war, wurde nicht durchgeführt und die schützende Wirkung von Nafion damit nicht final bestätigt.

Um die Vielseitigkeit des vorgestellten Nafion-Konzeptes für die Immobilisierung weiterer wichtiger Katalysator-Leitstrukturen zu untersuchen, wurden verschiedene tripodale Liganden mit einem *in-situ*-System in Kombination mit dem Präkursor Dihydridotetrakis(triphenylphosphin)-Ruthenium(II) ($[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$) untersucht.

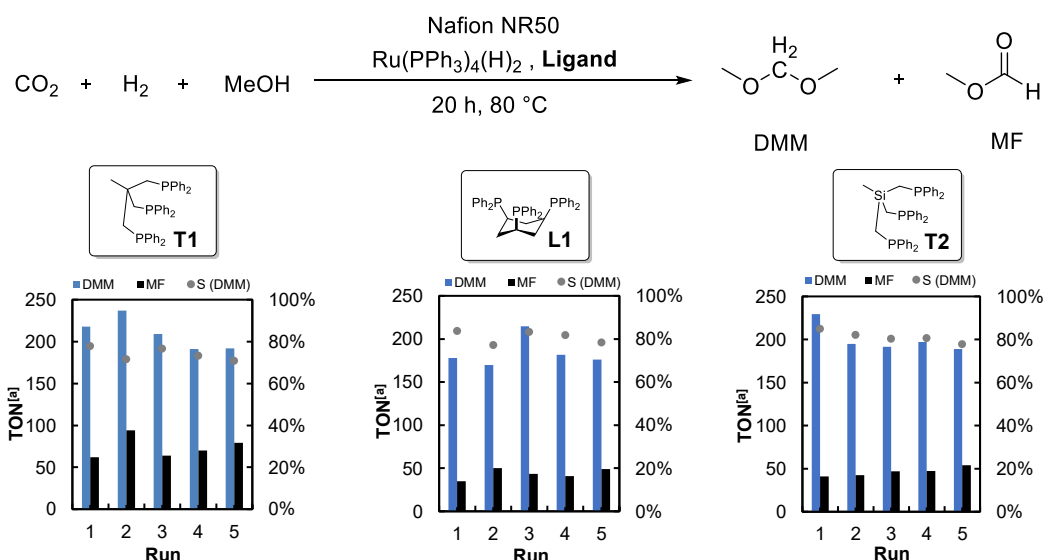


Abbildung 49: Katalysatorrecycling über fünf Reaktionsläufe mit verschiedenen Ruthenium-Katalysatoren (*in-situ* System bestehend aus $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ und variablen Triphos- (**T1**, **T2**) und Cyclohexyl-basierten Liganden (**L1**)). ^[a] Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ (10,0 μmol), Ligand (11,0 μmol), Nafion NR50 (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 20 \text{ bar (RT)}$, $p(\text{H}_2) = 60 \text{ bar (RT)}$, $V(\text{Methanol}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 20 \text{ h}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Im Einzelnen wurden 11,0 μmol der entsprechenden Liganden (Abbildung 49) in Kombination mit 10,0 μmol [Ru]-Präkursor und Nafion NR50-Pellets getestet. Alle drei verwendeten Liganden (**T1**, **T2** und **L1**) zeigten eine stabile katalytische Leistung und Selektivität mit geringfügigen Schwankungen über fünf aufeinanderfolgende Läufe. Die Verwendung des unmodifizierten Triphos-Liganden **T1** führte zu einem geringfügig aktiveren Katalysatorsystem (Gesamt- $\text{TON}_{\text{DMM}} = 1047$, $\text{S}_{\text{DMM}} = 74\%$) als das Derivat **T2**, das Silizium als Heteroatom an seiner apikalen Position trägt (Gesamt- TON_{DMM} : 1002, $\text{S}_{\text{DMM}} = 81\%$). Auch der unmodifizierte tripodale Cyclohexylligand **L1** zeigt im Vergleich zu **T1** eine leicht verringerte Aktivität mit einer Gesamt- TON_{DMM} von 920 ($\text{S}_{\text{DMM}} = 81\%$). Die Immobilisierungs- und Recyclingexperimente auf der Grundlage verschiedener Liganden im *in-situ*-System zeigen die breite Anwendungsmöglichkeit des entwickelten Immobilisierungsprotokolls.

In diesem Kapitel wurde die erfolgreiche Immobilisierung der vielseitigen Ruthenium Triphos- und tripodalen cyclohexylbasierten Katalysatoren im perfluorierten Ionenaustauschpolymer Nafion demonstriert. Die gequollenen, mit dem Katalysator beladenen Polymerpellets sind leicht abtrennbar und stellen ein hochaktives System für die Synthese von DMM aus CO_2 , molekularem Wasserstoff und Methanol ohne den Bedarf an weiteren Säureadditiven dar. Die beladenen Polymerpellets können an der Luft und in Wasser gelagert werden, ohne dass ein Aktivitätsverlust zu beobachten ist. Das beschriebene Immobilisierungsprotokoll kann potenziell auf viele andere [Ru]-Cyclohexyl-/Triphos-katalysierte Reaktionen wie die Methanolsynthese oder die Synthese von cyclischen Acetalen angewendet werden kann. Dies soll in den folgenden Kapiteln untersucht werden.

4.2.2 Immobilisiertes Katalysatorsystem: Synthese cyclischer Acetale

Das Katalysatorsystem bestehend aus Nafion NR50 und **C-T1** soll in diesem Kapitel in der Synthese von cyclischen und linearen Acetalen angewandt werden. Als Ausgangspunkt sollen die Reaktionsparameter des immobilisierten Systems (Kapitel 4.2.1) für **C-T1** und Nafion in Kombination mit den von *Beydoun et al.* optimierten Bedingungen unter Nutzung von Ethylenglykol als Modellsubstrat dienen. Hier wurde eine Temperatur von 80 °C, ein Partialdruck von CO₂ (20 bar) und H₂ (60 bar), eine Katalysatormenge von 10,0 μmol und eine Reaktionszeit von 18 h gefunden.^[20b] Die Reaktionen wurden in Autoklaven (10 mL) durchgeführt. Da die homogen katalysierte Acetalsynthese mit **C-T1** und Al(OTf)₃ nach *Beydoun et al.* in größeren Autoklaven (20 mL) stattfand, wurde zunächst eine Referenz-Reaktion durchgeführt, um die potenziell erreichbare Aktivität des homogenen Systems zu bestimmen.^[20b] Tabelle 21 zeigt den Vergleich zwischen homogenem und immobilisiertem System, jeweils für Ethylenglykol (EG) und 1,3-Propan diol (PD) als Substrate.

Tabelle 21: Vergleich des homogenen und immobilisierten Katalysatorsystems **C-T1** in der Acetalsynthese ausgehend von Ethylenglykol (EG) und 1,3-Propan diol (PD).

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{HO}-(\text{CH}_2)_{1-2}-\text{OH} \xrightarrow[18 \text{ h, } 80^\circ \text{ C}]{\text{[Ru(triphos)(tmm)] Nafion NR50 oder Al(OTf)}_3} \text{CA} + \text{LA} + \text{AF}$$

Eintrag ^[a]	System / Säure	Substrat	TON CA	TON LA	TON AF	TON MeOH
1	homogen / Al(OTf) ₃	EG	23	190	23	71
2	immob. / Nafion NR50	EG	0	0	5	21
3	homogen / Al(OTf) ₃	PD	138	99	25	6
4	immob. / Nafion NR50	PD	13	12	50	1

^[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(triphos)(tmm)] (10,0 μmol), Al(OTf)₃ (80,0 μmol, 8 eq.) oder Nafion NR50 Pellets (8 eq.), *p* (CO₂) = 20 bar (RT), *p* (H₂) = 60 bar (RT), *V* (Substrat) = 3,0 mL, *T* = 80 °C, *t* = 18 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Die Anwendung des literaturbekannten homogenen Systems (**C-T1**, Al(OTf)₃) mit EG als Substrat ergab als Hauptprodukt das lineare Acetal mit einer TON von 190 (Tabelle 21, Eintrag 1). Gegenüber Methanol (TON = 71) und dem entsprechenden cyclischen Acetal (TON = 23) wurde eine geringe Selektivität von 23 % bzw. 7 % beobachtet. Die erzielten TONs lagen somit leicht unter den von *Beydoun et al.* berichteten Werten, was hauptsächlich auf ein geringeres Gasvolumen der hier verwendeten, kleineren Autoklaven zurückzuführen ist. Mit dem immobilisierten

Nafion NR50-basierten System wurde hingegen keine Aktivität gegenüber linearen oder cyclischen Acetalen beobachtet und es wurden nur geringe Mengen des entsprechenden Alkylformiat und Methanol gebildet (Tabelle 21, Eintrag 2). Die Verwendung von PD als Substrat im homogenen System führte ebenfalls zu einer hohen Aktivität, wobei die höchste Selektivität (52 %) für das cyclische Acetal mit einer TON von 138, begleitet von einer TON des entsprechenden linearen Acetals (LA) von 99 erreicht wurde (Tabelle 21, Eintrag 3). Die Selektivität gegenüber dem cyclischen Acetal bei PD wurde von *Beydoun et al.* hauptsächlich auf die erhöhte Stabilität des resultierenden 6-gliedrigen cyclischen Acetals zurückgeführt.^[20b] Die Anwendung des immobilisierten Systems (**C-T1**, Nafion) mit PD erhöhte die Aktivität im Vergleich zu EG als Substrat, jedoch lagen die TONs der linearen bzw. cyclischen Acetale (TON = 13 bzw. TON = 12) immer noch eine Größenordnung unter denen, die mit dem homogenen Katalysatorsystem erreicht wurden (Tabelle 21, Eintrag 4). Für das entsprechende Alkylformiat wurde eine TON von 50 beobachtet.

Zusätzlich wurde die Auslaugung des Katalysators in die Produktlösungen der beiden immobilisierten Ansätze (Tabelle 21, Eintrag 2, 4) durch ICP-OES-Messungen bestimmt. Die dabei erhaltenen Werte von 2,48 % (Ansatz 2) und 1,24 % (Ansatz 4) demonstrieren, dass die Immobilisierung von Katalysator **C-T1** auch dann erfolgreich ist, wenn Diole als Substrat und Lösungsmittel verwendet werden. Die Auslaugung zeigte die gleiche Größenordnung der Werte, die in der DMM-Synthese (2,10 %, Kapitel 4.2.1) ermittelt wurden.

Im Vergleich zum homogenen System zeigten die Reaktionsschritte (Hydrierung, Acetalisierung) der entsprechenden Alkylformiate zu den Acetalen im Nafion-System eine deutlich herabgesetzte Aktivität (siehe Abbildung 25, Kapitel 3.1.2). Aufgrund der hohen Aktivität des **C-T1**/Nafion-Systems in der Synthese von DMM wurde eine unzureichende Säurestärke von Nafion als Ursache vorerst ausgeschlossen. Eine weitere Ursache für die geringe Aktivität wurde in den Quelleigenschaften des Nafion-Polymers vermutet, da in der Literatur bekannt ist, dass das Ausmaß der Quellung stark vom verwendeten Lösungsmittel (hier EG bzw. PD) abhängt.^[101a] Dies wurde durch die Beobachtung weiter untermauert, dass die Nafion-Pellets optisch deutlich kleiner waren als bei der DMM-Synthese, bei der Methanol als Lösungsmittel verwendet wurde. Die verringerte Quellung des Nafion-Polymers könnte somit den Stofftransport erheblich einschränken und die Verfügbarkeit der katalytischen Säure- und Ruthenium-Zentren begrenzen.

Eine einfache Methode, mit der die Quellungseigenschaften von Nafion quantifiziert werden können, ist die Analyse der Lösungsmittelaufnahme über die spezifische Gewichtszunahme des Polymers.^[103] Hierzu wurde Nafion NR50 (5 Pellets $\cong$ 225 mg) entsprechend der Reaktionstemperatur bei 80 °C für 2 h mit verschiedenen Diolen und weiteren ausgewählten polaren Lösungsmitteln versetzt (Tabelle 22). Anschließend wurde auf Raumtemperatur heruntergekühlt, überschüssiges Lösungsmittel mit einem Filterpapier von den Nafion NR50 Pellets entfernt und deren exakte Masse bestimmt. Mit Hilfe der Dichte der getesteten Lösungsmittel bzw. einer gewichteten mittleren Dichte für Lösungsmittelgemische (Berechnung, siehe Experimentaltel) konnte die Volumenzunahme der Nafion-Pellets erhalten werden. Die Volumenzunahme korreliert mit der Ionen-Kanalbildung und vergrößert die Nanostruktur des Polymernetzwerks (siehe Kapitel 4.2.1, Abbildung 44).^[96, 99a, 100]

Tabelle 22: Volumenzunahme von Nafion NR50 Pellets in verschiedenen ausgewählten Lösungsmitteln bei 80 °C nach 2 h.

Eintrag	Solvens 1 $V_s = 3,0 \text{ [cm}^3\text{]}$	Solvens 2	S1:S2	$\Delta V/V_0$ [%]
1	Wasser	-	-	70,0
2	Ethylenglycol (EG)	-	-	128,7
3	1,3-Propandiol (PD)	-	-	96,0
4	Methanol (MeOH)	-	-	423,9
5	Ethanol (EtOH)	-	-	335,6
6	1-Propanol (1-PrOH)	-	-	281,0
7	Dimethylacetamid (DMAC)	-	-	573,0
8	EG	MeOH	2:1	221,1
9	EG	MeOH	1:2	370,2
10	EG	EtOH	2:1	198,1
11	EG	1-PrOH	2:1	192,5
12	PD	MeOH	2:1	179,3

Tabelle 22 zeigt die Volumenzunahme $\Delta V/V_0$ der Nafion NR50 Pellets in ausgewählten Lösungsmitteln. Die Verwendung von Wasser als gängiges polares Lösungsmittel und häufig genannter Referenzwert für die Quellung von Nafion führte zu einer geringen Volumenzunahme von 70 %

(Tabelle 22, Eintrag 1). Die Lösungsmittel Ethylenglykol (EG) bzw. 1,3-Propanediol (PD) werden mit einer Volumenzunahme von 128,7 % bzw. 96,0 % in einem deutlich geringeren Maße von den Nafion NR50 Pellets aufgenommen (Tabelle 22, Eintrag 2 und 3). Die Verwendung von Methanol als Lösungsmittel führte dahingegen im Vergleich zu den aufgeführten Diolen (EG, PD) zu einer deutlich erhöhten Volumenzunahme von 423,9 % (Tabelle 22, Eintrag 4). Dies liefert einen ersten Erklärungsansatz für die höhere Aktivität, die für die Anwendung des **C-T1@Nafion**-Systems innerhalb der DMM-Synthese erzielt wurde (siehe Kapitel 4.2.1).

Durch die Untersuchung weiterer unverzweigter, linearer Alkohole wie Ethanol (335,6 %) und Propanol (281,0 %) konnte zusätzlich gezeigt werden, dass eine Verlängerung der Kohlenstoffkette der Alkohole zu einer Verringerung deren Quellfähigkeit als Lösungsmittel führt (weitere Alkohole: siehe Experimenteller Teil, Kapitel 6.5). Zusätzlich wurde Dimethylacetamid (DMAC) untersucht, da dieses polare Lösungsmittel als hervorragendes Quellungsmittel für Nafion beschrieben wurde.^[103b] Hier konnte eine starke Volumenzunahme von 573 % ermittelt werden (Eintrag 7, Tabelle 22).

Um die Aktivität des Nafion-basierten Katalysatorsystems in der Acetalsynthese zu erhöhen, wurden weiterhin Lösungsmittelmischungen bestehend aus den entsprechenden Diolen EG bzw. PG (Substrate) und verschiedenen Co-Lösungsmitteln untersucht. Methanol als Co-Lösungsmittel zu EG im Verhältnis 2:1 (EG:MeOH) führte dabei zu einer Steigerung der Volumenzunahme von 221,1 % im Vergleich zur Verwendung von reinem EG (Tabelle 22, Eintrag 8). Eine weitere Steigerung konnte bei einem Verhältnis (EG:MeOH) von 1:2 mit einer Volumenzunahme von 370,2 % beobachtet werden (Tabelle 22, Eintrag 9). Bei den weiteren Lösungsmittelgemischen bestehend aus EG und Alkoholen wurden geringe Unterschiede zwischen einem 2:1-Gemisch aus EG:EtOH (198,1 %) und EG:1-PrOH (192,5 %) ermittelt. Beide CO-Lösungsmittel erhöhen das Volumen im Vergleich zu reinem EG um etwa 70 % (Tabelle 22, Eintrag 10-11). Die Kombination aus PD und Methanol (2:1) führte zu einer um 40 % geringeren Quellung im Vergleich zu EG:MeOH (Tabelle 22, Eintrag 12).

Insgesamt konnten die Quellungsexperimente mit Nafion demonstrieren, dass die Volumenzunahme der Pellets in Abhängigkeit vom verwendeten Reaktionsmedium erheblich variiert und daher die Verwendung von Co-Lösungsmittelsystemen eine erfolgsversprechende Option zur Verringerung von Stofftransportlimitierungen bei katalytischen Reaktionen darstellen könnte.

Die in Tabelle 22 identifizierten Lösungsmittelkombinationen (EG) für größere Volumenzunahmen der Nafion NR50 Pellets wurden anschließend in der katalytischen Synthese von Acetalen unter den Bedingungen analog zu Tabelle 21 getestet.

Tabelle 23: Untersuchung der Co-Lösungsmittel in der katalytischen Synthese von Acetalen ausgehend von Ethylenglykol.

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[18 \text{ h, } 80^\circ \text{ C}]{\text{[Ru(triphos)(tmm)]}, \text{Nafion NR50 oder Al(OTf)}_3} \text{CA} + \text{LA} + \text{AF}$$

Eintrag ^[a]	Co-Lösungsmittel (V) [mL]	Substrat (V) [mL]	TON CA	TON LA	TON AF	TON MeOH
1	-	EG (3,0)	0	0	5	21
2	MeOH (1,0)	EG (2,0)	0	1	11	-
3	MeOH (2,0)	EG (1,0)	1	2	13	-
4	EtOH (1,0)	EG (2,0)	1	4	17	1
5	1-PrOH (1,0)	EG (2,0)	1	3	16	-
6	DMAC (1,0)	EG (2,0)	0	1	2	28

^[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(triphos)(tmm)] (10,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq), $p(\text{CO}_2) = 20 \text{ bar (RT)}$, $p(\text{H}_2) = 60 \text{ bar (RT)}$, $T = 80^\circ \text{C}$, $t = 18 \text{ h}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Für die Kombination aus 1,0 mL Methanol und 2,0 mL EG konnte kein signifikanter Anstieg der Aktivität bezüglich der gewünschten Acetale beobachtet werden (Tabelle 23, Vgl. Eintrag 1, 2). Im Vergleich zu reinem EG (Eintrag 1) stieg die Menge an gebildetem AF auf eine TON von 11. Möglicherweise erzielte das Lösungsmittelverhältnis von EG und Methanol (2:1) nach wie vor keine hinreichende Quellung der Nafion Pellets. Eine weitere Erhöhung des Verhältnisses auf 1:2 (EG:MeOH) zeigte analog zu Eintrag 2 eine leicht erhöhte Aktivität (TON für CA = 2, TON für LA = 2) gegenüber den gewünschten Acetalen (Tabelle 22, Eintrag 9) und es konnte lediglich eine geringe TON für DMM von 24 erhalten werden. Bereits die Zugabe von 1,0 mL EG führte somit zu einer deutlichen Aktivitätsabnahme bezüglich der Bildung von DMM (Vgl. Kapitel 4.2.1: 18 h ohne EG, TON für DMM = 252). Ob hier neben der unzureichenden Volumenzunahme der Nafion NR50 Pellets weitere Effekte eine Rolle spielen, konnte nicht abschließend geklärt werden.

Weiterhin wurde für Ethanol und 1-Propanol als Co-Lösungsmittel ein geringer Anstieg der Mengen an gebildeten Alkylformiaten und linearen Acetalen beobachtet (Tabelle 23, Eintrag 4+5).

Die Verwendung von Dimethylacetamid (DMAC) als Co-Lösungsmittel (EG:DMAC = 2:1) führte zu einer Abnahme der gebildeten Alkylformiate (TON für AF= 2) im Vergleich zu reinem EG. Die Analyse der Produktlösung zeigte keine Bildung von Acetalen, jedoch wurden Spuren von Aminen identifiziert, die vermutlich durch die katalytische Hydrierung von DMAC selbst gebildet wurden.

Da sich die Verwendung von Co-Lösungsmitteln als nicht zielführend erwies, wurde weiterhin der Einfluss der Reaktionstemperatur untersucht (Tabelle 24). Bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von 80 °C auf 100 °C konnte ein Anstieg der Aktivität mit TON-Werten für LA von 12 und CA von 2 beobachtet werden (Tabelle 24, Eintrag 2). Für eine Temperatur von 120 °C wurde ein weiterer Anstieg der TON für LA auf 29 detektiert, während parallel die Menge der gebildeten CA (TON = 6) und AF (TON = 22) ebenfalls leicht anstiegen (Tabelle 24, Eintrag 3).

Tabelle 24: Untersuchung der Reaktionstemperatur und der Katalysatorauslaugung bei der katalytischen Umsetzung von CO₂ und H₂ zu Acetalen ausgehend von Ethylenglykol.

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[18 \text{ h, } 80-120 \text{ }^\circ\text{C}]{\text{[Ru(triphos)(tmm)]}, \text{Nafion NR50}} \text{CA} + \text{LA} + \text{AF}$$

Eintrag ^[a]	<i>T</i> [°C]	TON CA	TON LA	TON AF	TON MeOH	[Ru]-Auslaugung ^[b] [%]
1	80	0	0	5	21	2,48
2	100	2	12	16	11	0,05
3	120	6	29	22	7	0,15

^[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(triphos)(tmm)] (10,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq), *p* (CO₂) = 20 bar (RT), *p* (H₂) = 60 bar (RT), *V* (EG) = 3,0 mL, *T* = 80-120 °C, *t* = 18 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben. ^[b] Die Auslaugung von Ruthenium in die Produktlösung wurde mit ICP-OES bestimmt.

Die vorangegangenen Untersuchungen in Kapitel 4.2.1 (DMM-Synthese) zeigten, dass die Nafion-Pellets im Reaktionsmedium Methanol ab einer Temperatur von 100 °C nicht mehr in ihrer ursprünglichen Pellet-Form verbleiben, sondern zerfallen und eine Dispersion bilden. Interessanterweise blieben die Nafion-Pellets in Ethylenglykol auch bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C noch in ihrer ursprünglichen Form intakt. Eine Anpassung des Lösungsmittels ermöglicht somit die Verwendung der Nafion-Pellets in einem größeren Temperaturbereich und beeinflusst die strukturelle Stabilität. Für eine Reaktionstemperatur von 80 °C wurde *via* ICP-OES eine geringe [Ru]-Auslaugung von 2,48 % gemessen, welche leicht über den allgemein beobachteten Werten für einen ersten Reaktionslauf innerhalb der DMM-Synthese lag

(Vgl. Abbildung 47). Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die im Vergleich zur DMM-Synthese geringere Lösemittelaufnahme und daraus resultierende geringere Verfügbarkeit der für die Immobilisierung notwendigen Sulfonat-Gruppen (SO_3^-) der deprotonierten Nafion NR50 Pellets sein. Erhöhte Reaktionstemperaturen von 100 °C und 120 °C zeigten eine niedrigere [Ru]-Auslaugung von 0,05 % bzw. 0,15 %, was auf einen positiven Effekt höherer Temperaturen auf die Immobilisierung des Katalysators hinweist (Tabelle 24, Eintrag 2+3).

Die höhere Aktivität und Selektivität zu Acetalen bei Temperaturen über 80 °C (Tabelle 24, Eintrag 2, 3) stimmen nicht mit den Beobachtungen des entsprechenden homogenen Systems überein, bei dem eine erhöhte Reaktionstemperatur die CO_2 -Hydrierung zu Methanol begünstigte (Kapitel 3.1.2).^[104] In diesem speziellen Fall kann die erhöhte Aktivität möglicherweise auf das verwendete Nafion NR50 Ionomer und dessen temperaturabhängige Volumenzunahme zurückgeführt werden. Um diese Möglichkeit weiter zu stützen, wurde der Einfluss der Temperatur auf die Quelleigenschaften von Nafion NR50 in reinem Ethylenglykol untersucht.

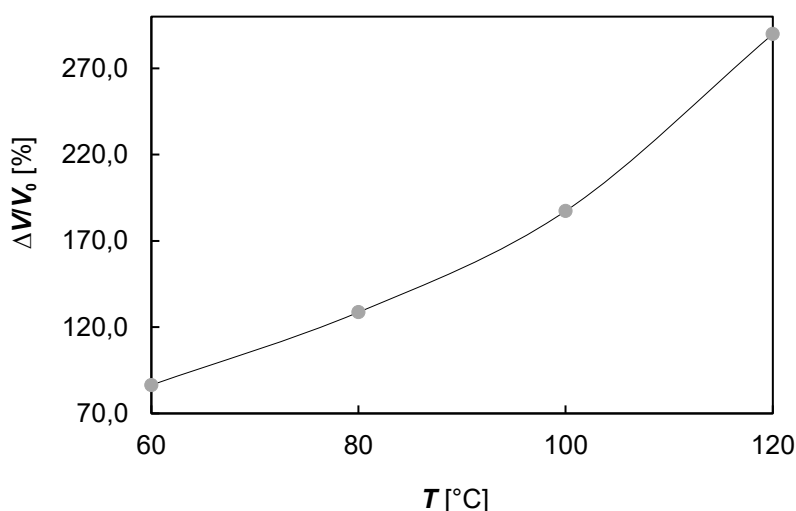


Abbildung 50: Temperaturabhängige Volumenzunahme $\Delta V/V_0$ von Nafion NR50-Pellets in 3,0 mL Ethylenglykol nach 2 h Quellungszeit im Bereich von 60-120 °C. Die exakten Daten befinden sich im Anhang. Grau: Messpunkte. (Verbunden durch schwarze Trendlinie).

Abbildung 50 zeigt die Volumenzunahme von Nafion NR50 Pellets in EG über einem Temperaturbereich von 60-120 °C. Nach 2 h bei einer Temperatur von 100 °C bzw. 120 °C nimmt das Volumen der Nafion-Perlen um etwa 187 % bzw. 300 % zu. Damit ist die Volumenzunahme im Vergleich zu 80 °C bei 120 °C um 161 % höher. Niedrigere Temperaturen führen hingegen zu einer Lösungsmittelaufnahme in deutlich geringerem Maße (60 °C, $\Delta V/V_0 = 86$ %). Die Nafion-Quellung scheint mit der Aktivität bezüglich der Synthese von Acetalen zu korrelieren und ist damit neben einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen ein wichtiger zu berücksichtigender Faktor.

Der direkte Vergleich des immobilisierten Katalysatorsystems (**C-T1**/Nafion) und des homogenen Systems bestehend aus **C-T1** und $\text{Al}(\text{OTf})_3$ bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C veranschaulicht die starken Unterschiede bezüglich der Aktivität und Selektivität (Tabelle 25)

Tabelle 25: Vergleich des homogenen und immobilisierten Katalysatorsystems bei 120 °C Reaktionstemperatur.

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[18 \text{ h, } 120 \text{ }^\circ\text{C}]{[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})], \text{Nafion NR50}} \text{CA} + \text{LA} + \text{AF}$$

Eintrag ^[a]	<i>T</i> [°C]	System / Säure	TON CA	TON LA	TON AF	TON MeOH
1	120	homogen / $\text{Al}(\text{OTf})_3$	3	12	6	412
2	120	immobilisiert / Nafion	6	29	22	7

^[a] Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ (10,0 μmol), $\text{Al}(\text{OTf})_3$ oder Nafion NR50 Pellets (8 eq), $p(\text{CO}_2) = 20 \text{ bar (RT)}$, $p(\text{H}_2) = 60 \text{ bar (RT)}$, $V(\text{EG}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 18 \text{ h}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Während für das homogene System bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C (Eintrag 1) eine vermehrte Bildung von Methanol mit einer TON von 412 ermittelt werden konnte, wurde dieser Selektivitätswechsel hin zu Methanol für das immobilisierte System nicht beobachtet. Das Nafion-System (Eintrag 2) zeigte dahingegen TONs der gewünschten Acetale von 29 (LA) und 6 (CA), welche für das homogene System unter analogen Bedingungen entsprechend niedriger ausfielen (TON für LA = 12, TON für CA = 3).

Für eine detailliertere Untersuchung des Reaktionsverlaufs bezüglich der Bildung der Acetale und der Begleitreaktion zu Methanol wurde ein TON/Zeit-Diagramm für eine Reaktionszeit von 18 - 90 h in Intervallen von 18 h bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C aufgenommen (Tabelle 26).

Tabelle 26: Variation der Reaktionszeit in der katalytischen Synthese von Acetalen ausgehend von Ethylenglykol.

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[18-90 \text{ h, } 120^\circ\text{C}]{[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})], \text{Nafion NR50}} \text{CA} + \text{LA} + \text{AF}$$

Eintrag ^[a]	<i>t</i> [h]	TON CA	TON LA	TON AF	TON MeOH	TON gesamt
1	18	6	29	22	7	64
2	36	10	72	37	27	146
3	54	8	79	27	52	166
4	72	5	41	32	23	101
5	90	5	29	30	24	88

^[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(triphos)(tmm)] (10,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq), *p* (CO₂) = 20 bar (RT), *p* (H₂) = 60 bar (RT), *V* (EG) = 3,0 mL, *T* = 120 °C, *t* = 18-90 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Die Verlängerung der Reaktionszeit von 18 h auf 36 h führte zu einer Verdopplung der Menge an gebildeten linearen Acetalen (TON für LA = 72) und zu einem Anstieg der Gesamt-TON von 64 auf 146 (Tabelle 26, Eintrag 2). Für eine Reaktionszeit von 54 h wurde ein geringerer Anstieg der linearen Acetale (TON für LA = 79) und eine gesamt-TON von 166 beobachtet (Tabelle 26, Eintrag 3). Die TON für Methanol zeigte nach 54 h den maximalen Wert von 52. Eine weitere Erhöhung der Reaktionszeit auf 72 h führte zu einer Abnahme der Menge gebildeter Acetale (TON für LA = 41, TON für CA = 5) und Methanol (TON = 23), während die Menge der AF mit einer TON von 32 nahezu konstant blieb (Tabelle 26, Eintrag 4). Die Abnahme der Produktmengen bei längerer Reaktionszeit (72 h, 90 h) ist vermutlich auf eine Zersetzung bzw. konsekutive Kondensation (z.B. Dimethylether) zurückzuführen. Die Gasphase wurde jedoch nicht weiter untersucht.

Im weiteren Verlauf wurde eine Methode untersucht, die eine höhere Ausbeute der gewünschten Acetale ermöglichen und gleichzeitig eine Reaktionszeit von 18 h für eine bessere Praktikabilität und Vergleichbarkeit mit dem etablierten homogenen System gewährleisten sollte. Diese Methode nutzt den sogenannten *Memory-Effekt* des Nafion NR50 Ionomers, der durch Quellung bei

erhöhter Temperatur hervorgerufen werden kann.^[105] Der *Memory-Effekt* (auch *Formgedächtnis* genannt) ist besonders stark ausgeprägt, wenn das entsprechende Polymer über einen längeren Zeitraum bei erhöhter Temperatur oder in einem geeigneten Lösungsmittel (äußere Stimuli) zur Quellung gebracht wird.^[105] Das Polymer „erinnert“ sich nach seiner Behandlung durch äußere Stimuli an seine ursprüngliche Form und nimmt diese entsprechend ein, auch wenn es anschließend anderen Bedingungen ausgesetzt ist. Dieser Effekt kann in Kombination mit der Beobachtung einer ausreichenden Quellung von Nafion NR50 Pellets bei der Synthese von DMM (Methanol als Substrat und Quellungsmittel) für eine weitere Optimierung der Synthese von CA und LA genutzt werden. Daher wurde eine Reaktionssequenz fokussiert, bei der in einem ersten Reaktionslauf entsprechend den Bedingungen der DMM-Synthese 10 µmol Katalysator **C-T1** immobilisiert und gleichzeitig eine ausreichende Quellung des Nafion NR50 Ionomers (Pellets, 8 eq.) durch die Verwendung von 3,0 mL Methanol als Lösungsmittel sichergestellt wurde.

Tabelle 27: Katalytische Kaskadenreaktion bei 80 °C und 120 °C über fünf Reaktionsläufe im Wechsel zwischen Methanol und Ethylenglykol als Substrate.

Reaktionslauf ^[a]	<i>T</i> [°C]	Substrat	TON CA	TON LA	TON ^[b] AF	TON DMM
1	80	MeOH	-	-	43	206
2	120	EG	15	87	26	-
3	80	MeOH	-	-	99	154
4	120	EG	2	20	7	-
5	80	MeOH	-	-	27	1

^[a]Reaktionsbedingungen: [Ru(triphos)(tm)] (10,0 µmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq), *p* (CO₂) = 20 bar (RT), *p* (H₂) = 60 bar (RT), *V* (Substrat) = 3,0 mL, *T* = 80/120 °C, *t* = 18 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben. ^[b]Für Methanol als Substrat steht AF für Methylformiat.

Dieser erste Reaktionslauf diente der Induktion des *Memory-Effektes* durch Methanol und gleichzeitig der Vorbeladung (**C-T1**) der Nafion Pellets. Diese wurden anschließend in einem zweiten Reaktionslauf in der Synthese von Acetalen mit 3,0 mL EG als Substrat verwendet. Die darauffolgenden Recyclingläufe (3-5) wurden abwechselnd mit Methanol (80 °C) und EG (120 °C) als

Substrat durchgeführt. Die Ergebnisse dieser kaskadenartigen Reaktionssequenz sind in Tabelle 27 dargestellt. Der erste Reaktionslauf mit Methanol als Substrat zeigte dabei für die Synthese von DMM eine TON von 206 (Tabelle 27, Lauf 1) und eine erfolgreiche Immobilisierung von **C-T1**, wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Im zweiten Reaktionslauf mit EG als Substrat konnte bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C eine TON für LA von 87 mit einer Selektivität bezüglich der Acetale (LA+CA) von 80 % erzielt werden. Dies entspricht etwa 50 % der Produktmenge, die bei Verwendung von $\text{Al}(\text{OTf})_3$ im homogenen System bei 80 °C beobachtet wurde (Vgl. Tabelle 21, Eintrag 1). Die Methode der Quellung in einem vorgeschalteten DMM-Reaktionslauf (*Memory-Effekt*) führte somit zu einer deutlichen Zunahme der Produktivität in der darauffolgenden Synthese der Acetale ausgehend von EG.

Für den dritten Reaktionslauf wurde als Substrat (analog zu Lauf 1) wieder Methanol verwendet. Dabei konnte eine starke Abnahme der Aktivität des Katalysatorsystems mit einer TON für DMM von 154 beobachtet werden, während die Bildung des entsprechenden Alkylformiates (MF) auf eine TON von 99 anstieg. Die Deaktivierung des Katalysators **C-T1** zur Dicarbonyl-Spezies (**IIIa**) oder eine geringere Quellung durch Reste an Ethylenglykol innerhalb der Nafion Pellets aus dem vorangegangenen Reaktionslauf sind mögliche Ursachen. Die Aktivitätsabnahme setzte sich in den letzten beiden Reaktionsläufen, bei denen das Substrat nach dem gleichen Muster gewechselt wurde, fort. Dabei konnten im vierten Reaktionslauf eine geringe TON für LA von 20 und im folgenden Reaktionslauf (5) eine TON für DMM von 1 beobachtet werden (Tabelle 27).

Aufgrund der starken Aktivitätsverluste wurden die Katalysatorspezies nach beendeter Reaktionssequenz (5. Läufe) nähergehend untersucht. Dazu wurde die Katalysatorimmobilisierung nach dem bereits in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Verfahren durch Zugabe von MSA rückgängig gemacht und die katalytischen Spezies mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie analysiert (Abbildung 51).

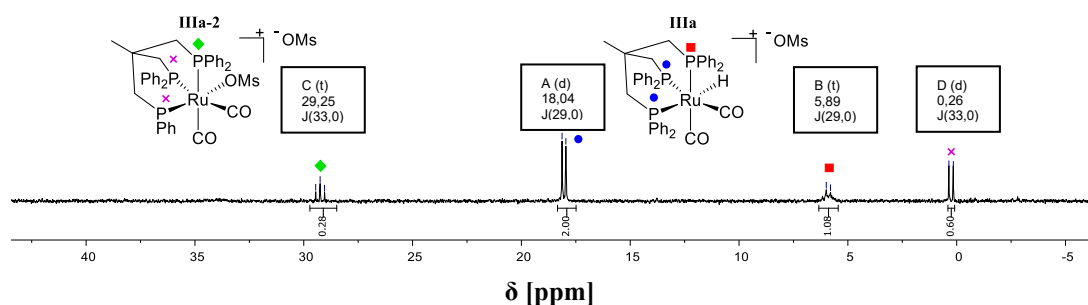


Abbildung 51: Ausschnitt der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (161 MHz, 22 °C, CD_3OD) der aus den Nafion-Pellets gelösten Katalysatorspezies (via Zugabe von MSA) nach Kaskadenreaktion über fünf Reaktionsläufe (siehe Tabelle 27).

Dabei wurden im gesamten Spektrum als einzige Spezies die beiden in Abbildung 51 dargestellten Dicabonyl-Komplexe **IIIa** und **IIIa-2** (OMs, Mesylat als Gegenion in beiden Spezies) detektiert. Die in der Hydrierung von CO₂ aktive Formiat-Spezies **TS-I** war nicht mehr nachweisbar, was darauf hindeutet, dass die erhöhten Temperaturen von 120 °C in den jeweiligen EG-Reaktionsläufen die Deaktivierung des Katalysators begünstigen.

Der Ansatz der Reaktionskaskade, bei der abwechselnd Methanol und EG als Substrat eingesetzt wurde, ist damit wirksam bezüglich einer Verbesserung der Quellung der Nafion Pellets. Weitere Versuche fokussierten daher die Kontrolle der Deaktivierung des Katalysators. Eine verringerte Deaktivierung des homogenen Katalysatorsystems (**C-T1**) in der Synthese von DMM wurde 2020 von *Schaub et al.* durch den Zusatz von Additiven wie beispielsweise Triphenylphosphan (TPP) beschrieben.^[106] Dies kann entweder durch die einfache Zugabe von TPP zur Reaktionslösung oder durch den Einsatz eines *in-situ* Systems erreicht werden, wenn dabei ein TPP-haltiger Präkursor in Kombination mit dem Liganden **T1** und Nafion verwendet wird (Abbildung 52).

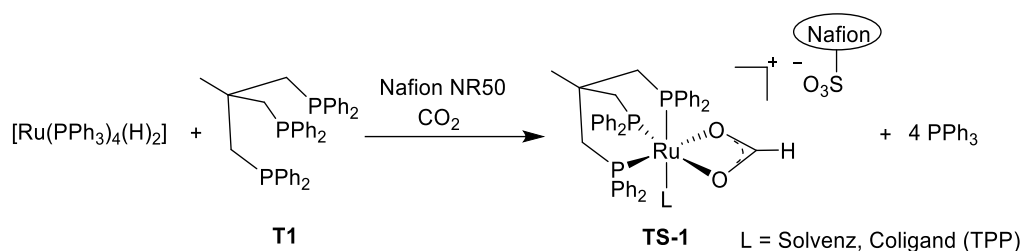


Abbildung 52: Bildung der Formiat Spezies **TS-1** im *in-situ* System bestehend aus triphos (**T1**), [Ru(PPh₃)₄(H)₂] und Nafion NR50.

Bei der Bildung des kationischen Formiat-Komplexes **TS-1** in der Umsetzung von **T1** mit [Ru(PPh₃)₄(H)₂] unter Anwesenheit von CO₂ können bis zu vier Äquivalente TPP freigesetzt werden. Die Immobilisierung erfolgt dabei analog zu dem Einsatz des präformierten Komplexes **C-T1** aufgrund der ionischen Wechselwirkung zwischen **TS-1** und des Sulfonsäureanions (Nafion).

Das beschriebene *in-situ* System wurde unter Verwendung der drei verschiedenen Liganden **T1**, **T2** und **L1** in Kombination mit [Ru(PPh₃)₄(H)₂] als Präkursor in der etablierten Reaktionssequenz in fünf aufeinander folgenden Reaktionsläufen getestet. Hierdurch sollten mögliche Unterschiede bezüglich der Katalysatordeaktivierung in Abhängigkeit der Verwendeten Liganden analysiert werden (Abbildung 53). Die Untersuchung des triphos-Liganden **T1** im ersten Reaktionslauf zeigte zunächst eine herabgesetzte Aktivität mit einer TON für DMM von 185, da vor der eigentlichen Synthese von DMM die Komplexbildung (*in-situ* System) und Immobilisierung stattfindet.

Im Vergleich zum etablierten System mit präformiertem Komplex **C-T1** verzögert sich damit die Produktbildung bei einer konstanten Reaktionszeit von 18 h (Abbildung 53, links, Lauf 1). Im zweiten Reaktionslauf mit EG als Substrat wurde eine TON für die Acetale von 103 (LA) bzw. 18 (CA) beobachtet. Ein positiver Effekt von TPP als Deaktivierungs-minderndes Additiv, wie von *Schaub et al.* berichtet, konnte an dieser Stelle nicht eindeutig bestätigt werden.^[106] Dies zeigte ein Vergleich der hier erhaltenen TON-Werte mit dem regulären System (Vgl. Tabelle 27, Eintrag 2). Zusätzlich zeigte sich für Reaktionslauf drei (analog zu Tabelle 27, Eintrag 3) ein Selektivitätswechsel hin zu MF mit einer TON für DMM von 76 und TON für MF von 92 (Abbildung 53, links, Lauf 3). Weiterhin wurde in den Reaktionsläufen 4 und 5 ein Aktivitätsverlust und damit die Deaktivierung des Katalysators beobachtet.

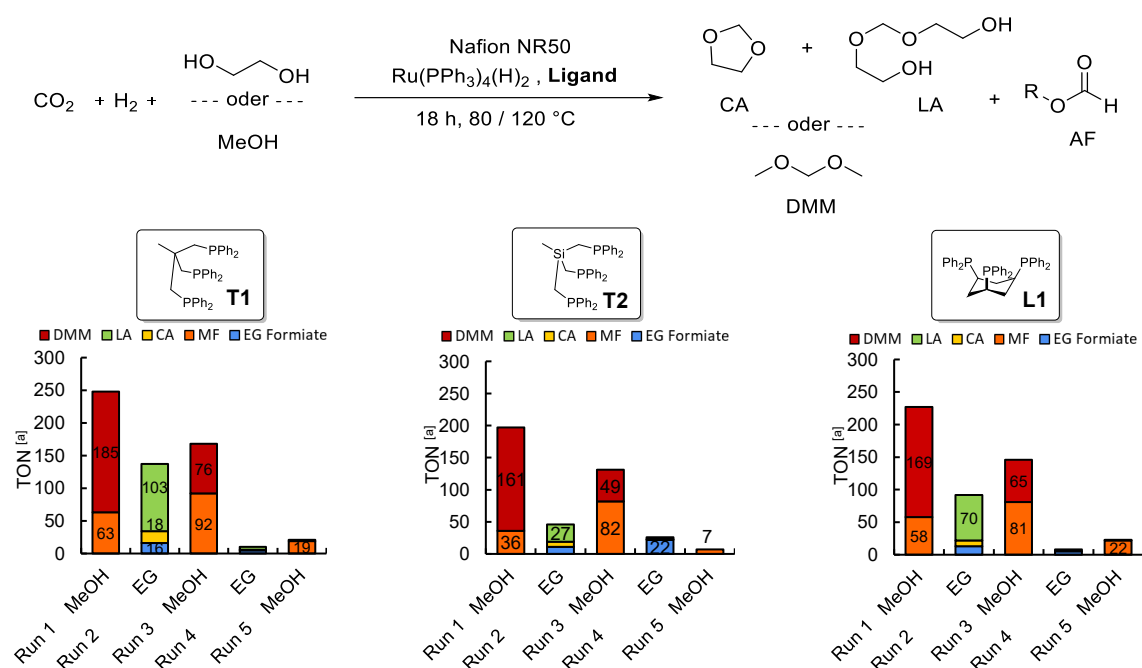


Abbildung 53: Kaskadenreaktion von MeOH (80 °C) und EG (120 °C); Katalysatorrecycling über fünf Reaktionsläufe (Run) mit verschiedenen Ruthenium-Katalysatoren (*in-situ* System bestehend aus $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ und variablen Triphos- (**T1**, **T2**) und Cyclohexyl-basierten Liganden (**L1**)). ^[a] Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ (10,0 μmol), Ligand (11,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 20 \text{ bar (RT)}$, $p(\text{H}_2) = 60 \text{ bar (RT)}$, $V(\text{Substrat}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 80/120 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 18 \text{ h}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Die Verwendung des triphos-Derivates **T2** (^{Si}triphos) führte zu einer allgemein geringeren Aktivität im ersten Reaktionslauf in der DMM-Synthese mit einer TON von 161 (Abbildung 53, Mitte, Lauf 1). Der zweite Reaktionslauf zeigte für die Acetale im direkten Vergleich zum herkömmlichen triphos-Liganden **T1** ebenfalls geringere TON-Werte von 27 (LA) bzw. 8 (CA). Entsprechend wurde mit **T2** im dritten Lauf ein Selektivitätswechsel von DMM zu MF im Vergleich zum Reaktionslauf 1 beobachtet (Abbildung 53, Mitte, Lauf 3). Für die letzten beiden Läufe drei (Methanol) und vier (EG) wurde analog zu **T1** ein starker Aktivitätsverlust registriert (Abbildung 53, Mitte, Lauf 4, 5)

Der untersuchte Cyclohexylligand td-Ph-*pcy*-H (**L1**, Abbildung 53, rechts) zeigte in Kombination mit $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ als Präkursor einen ähnlichen Trend sowohl für den Selektivitätswechsel von DMM zu MF (Lauf 3) als auch für den Aktivitätsverlust (Abbildung 53, rechts, Lauf 3-5). Ein wesentlicher Unterschied im Vergleich zu dem triphos-Derivat **T2** zeigte sich in Lauf eins bzw. zwei. Hier konnte mit **L1** eine TON für DMM von 169 bzw. TON für LA von 70 erzielt werden (Abbildung 53, rechts, Lauf 1, 2). Von allen drei verglichenen *in-situ* Systemen mit verschiedenen Liganden unter den gegebenen Bedingungen wies **T1** sowohl bei der DMM als auch bei der Acetalsynthese die beste Gesamtaktivität auf. Alle drei Liganden offenbarten jedoch einen signifikanten Aktivitätsverlust bereits ab dem dritten Reaktionslauf.

Für die Analyse der verbleibenden Katalysatorspezies nach den jeweils fünften Reaktionsläufen wurde die Immobilisierung nach dem bereits beschriebenen Verfahren durch Zugabe von MSA rückgängig gemacht und die entsprechenden Spezies mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde für alle drei *in-situ* Systeme (**T1**, **T2**, **L1**) eine vollständige Deaktivierung zu den entsprechenden Dicarbonyl-Komplexen **IIIa** bzw. **IIIa-2** detektiert (Vgl. Abbildung 51). Als Ursache für die Deaktivierung wurde die erhöhte Reaktionstemperatur von 120 °C in den EG-Läufen (Lauf 2, 4) angenommen. Als mögliche Konsequenz der Deaktivierung konnte eine Verschiebung des Produktgleichgewichts (siehe Kapitel 3.1, Abbildung 19) hin zu einer erhöhten Menge an Alkylformiaten beobachtet werden, von denen in verschiedenen mechanistischen Studien berichtet wurde, dass sie *via* Decarbonylierung die Bildung der inaktiven Dicarbonyl-Spezies **IIIa** vorantreiben.^[106-107]

Zur Untersuchung dieser Hypothese wurde im Folgenden der präformierte Komplex **C-T1** und in einem weiteren Ansatz der Ligand **T1** (*in-situ* System) in der etablierten Reaktionssequenz eingesetzt, wobei die Reaktionstemperatur der jeweiligen EG-Läufe von 120 °C auf 100 °C abgesenkt wurde. Die ersten Reaktionsläufe beider Versuchsreihen erzielten dabei vergleichbare Ergebnisse mit einer TON für DMM von 271 (**C-T1**) bzw. 211 (*in-situ*), wobei letzteres System aufgrund der Bildung des Katalysatorkomplexes zu Beginn der Reaktionszeit eine herabgesetzte TON aufwies (Abbildung 54, Run 1). Anschließend wurde der zweite Reaktionslauf (EG, Run 2) bei einer Temperatur von 100 °C durchgeführt. Die herabgesetzte Reaktionstemperatur führte im Vergleich zu den vorangegangenen Versuchsreihen bei 120 °C zu einer geringeren Aktivität mit einer TON für LA von 33 (**C-T1**) bzw. 20 (*in-situ*). Dahingegen zeigte sich in den darauffolgenden dritten Reaktionsläufen für **C-T1** (TON(DMM) = 158) als auch das *in-situ* System (TON(DMM) = 123) erstmals keine deutliche Aktivitätsabnahme und kein Selektivitätswechsel von DMM zu MF, wie zuvor bei erhöhter Reaktionstemperatur beobachtet (Vgl. Abbildung 53 und Tabelle 27). Die abgesenkte Reaktionstemperatur führte somit zu einem geringeren Ausmaß der Deaktivierung von Katalysator **C-T1** hin zur Dicarbonyl-Spezies **IIIa**.

Für das *in-situ* System konnten im Vergleich zu **C-T1** geringere TON's für DMM beobachtet werden. Ein positiver Effekt von TPP auf die Deaktivierung des Katalysators konnte somit nicht bestätigt werden. Eine Störung des Katalysators durch die zusätzliche Anwesenheit der 4 eq. TPP in der Reaktionslösung durch Blockierung entsprechender Koordinationsstellen als Ursache ist denkbar, wurde an dieser Stelle jedoch nicht weiter untersucht. In den folgenden Reaktionsläufen konnte für beide Systeme eine annähernd konstante Aktivität sowohl in den in den EG-Läufen (Run 4) als auch in den Methanol-Läufen (Run 5) erfasst werden. Aus diesem Grund wurde ein weiterer, sechster Reaktionslauf durchgeführt. Auch hier konnte eine stabile Aktivität mit einer TON für CA von 33 für **C-T1** und von 24 für das *in situ* System gefunden werden.

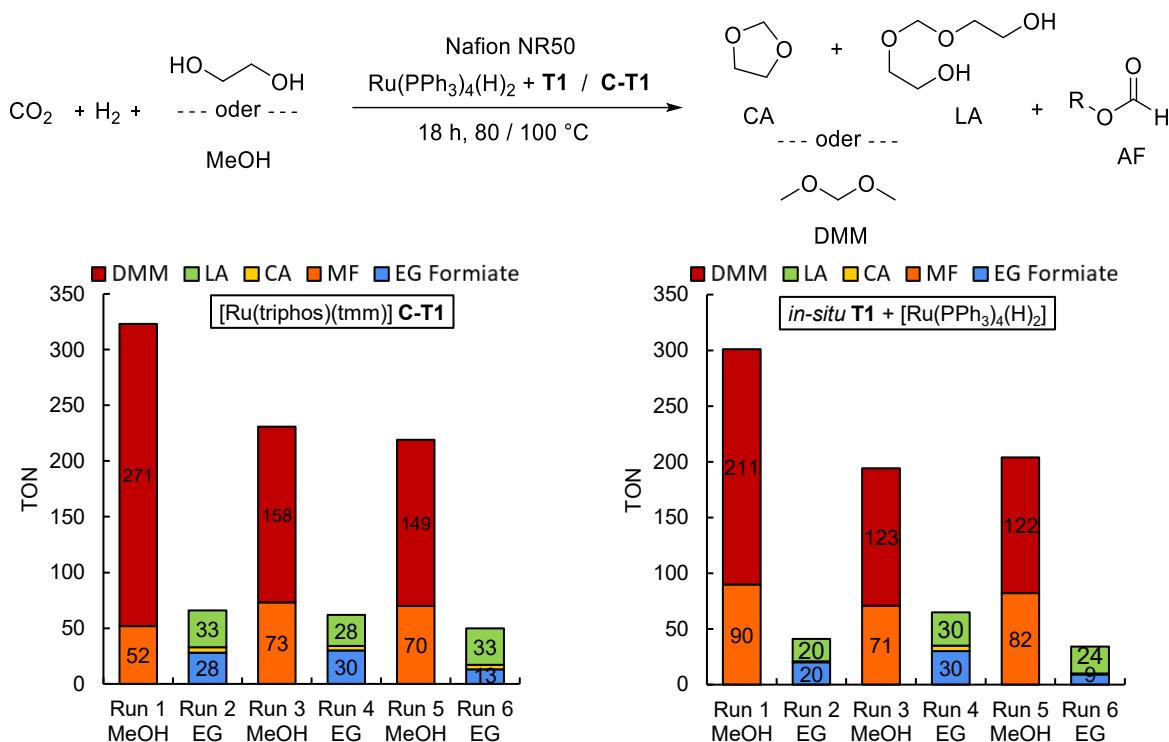


Abbildung 54: Kaskadenreaktion von MeOH (80 °C) und EG (100 °C); Vergleich des Katalysatorrecyclings über fünf Reaktionsläufe (Run) mit präformiertem [Ru(triphos)(tmm)] **C-T1** und dem entsprechenden *in-situ* System (bestehend aus [Ru(PPh₃)₄(H)₂] und triphos (**T1**)). ^[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(triphos)(tmm)] (10,0 μmol) bzw. [Ru(PPh₃)₄(H)₂] (10,0 μmol), triphos (11,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq.), *p* (CO₂) = 20 bar (RT), *p* (H₂) = 60 bar (RT), *V* (Substrat) = 3,0 mL, *T* = 80/120 °C, *t* = 18 h. Nur nach Run 2 und 4 wurden die Nafion Pellets vor Beginn des folgenden Reaktionslaufs vollständig im Autoklavenreaktor *in vacuo* getrocknet. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Insgesamt zeigte dieser Ansatz eine deutliche Verbesserung der Recyclingfähigkeit des Katalysatorsystems mit stabiler Aktivität über sechs Reaktionsläufe. Gleichzeitig führte die entwickelte Reaktionssequenz, welche Methanol und EG abwechselnd als Substrate nutzte, zu deutlich gesteigerter katalytischer Aktivität und zum gewünschten *Memory-Effekt* der Nafion Polymerpellets. Um den Erfolg dieses Ansatzes weiter zu belegen, wurde die Ruthenium-Auslaugung des Katalysators sowie die katalytischen Spezies nach dem sechsten Lauf der Reaktionssequenz untersucht.

Für die Auslaugung von Ruthenium in die Produktlösung in den ersten Reaktionsläufen wurde ein Wert von 2,03 % für **C-T1** und ein Wert von 1,22 % für das *in-situ* System bestimmt (Tabelle 28). In allen nachfolgenden Reaktionsläufen 2-6 zeigten sich deutlich geringere Werte, die für **C-T1** zwischen 0,11-0,27 % und für das *in-situ* System zwischen 0,13-0,32 % schwankten. Allgemein wurde dabei in den Reaktionsläufen mit EG geringere Werte im Vergleich zu den Methanol-Läufen gefunden. Insgesamt betrug die Auslaugung von Ruthenium 3,00 % bei Verwendung von **C-T** und 2,28 % für das *in-situ* System und sind damit in Übereinstimmung mit den bisher gefundenen Werten in der DMM-Synthese.

Tabelle 28: Ruthenium-Auslaugung (ICP-OES) der Kaskadenreaktionen mit *in-situ* System und Präformiertem Katalysatorsystem bei 80-100 °C ausgehend von Ethylenglykol als Substrat.

	Ru-Auslaugung [%]						Summe
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6	
Präformiert (C-T1)	2,03	0,27	0,26	0,11	0,18	0,15	3,00
<i>in-situ</i> (L1)	1,22	0,13	0,25	0,15	0,32	0,21	2,28

Weiterhin wurden die Katalysatorspezies nach dem etablierten Verfahren für beide Systeme nach dem sechsten Reaktionslauf NMR-spektroskopisch untersucht. Für das präformierte System mit **C-T1** wurden im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Hauptspezies beobachtet (Abbildung 55, unten). Das breite Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 40,02 ppm konnte der Formiat-Spezies **TS-1** zugeordnet werden, welche mit einem Anteil von etwa 80 % vorliegt. Daneben konnte dem Dublett bei 18,08 ppm und Triplett bei 5,99 ppm mit einer *geminalen* Kopplungskonstante von 29,0 Hz ($^2J_{\text{PP}}$) die bereits zuvor beobachtete inaktive Dicarbonyl-Spezies (**IIIa**) zugeordnet werden. Zusätzlich wurden zwei weitere Singuletts bei einer chemischen Verschiebung von 54,95 ppm und 38,46 ppm detektiert, die keinen bekannten Spezies zugeordnet werden konnten. Der deutlich geringere Anteil von **IIIa** von ca. 15 % nach abgeschlossenem sechsten Reaktionslauf belegt, dass die Variation der Reaktionstemperatur einen entscheidenden Einfluss auf die Verringerung der Katalysatordeaktivierung von **C-T1** hat.

Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des *in-situ* Systems zeigte dagegen aufgrund der Anwesenheit des Rutheniumpräkursors bzw. TPP weitere Phosphorspezies (Abbildung 55, oben). Die zwei Hauptspezies, welche für die Versuchsreihe mit **C-T1** gefunden wurden, konnten auch hier in etwa identischen Anteilen von 80 % (**TS-1**) bzw. 15 % (**IIIa**) detektiert werden. Trotz einer Deaktivierung von ca. 15 % konnte eine konstante Aktivität des Katalysatorsystems beobachtet werden. Dies bestätigt zudem das Vorliegen einer Gleichgewichtslimitierung. Zudem wurden weitere Singuletts bei einer chemischen Verschiebung zwischen 32 ppm und 17 ppm detektiert,

von denen bis auf zwei Signalen bei 21,91 ppm (**TPP-1**) und 17,58 ppm (**TPP-2**) keines einer bekannten Spezies zugeordnet werden konnten.

Die beiden identifizierten Phosphonium-Salze **TPP-1** und **TPP-2**, welche aus dem freigesetzten TPP durch Reaktion mit DMM gebildet werden, wurden bereits von *Schaub et al.* in der katalytischen Synthese von DMM beschrieben.^[60] Offenbar werden **TPP-1** und **TPP-2** ebenfalls innerhalb der Nafion-Pellets durch ionische Wechselwirkung immobilisiert.

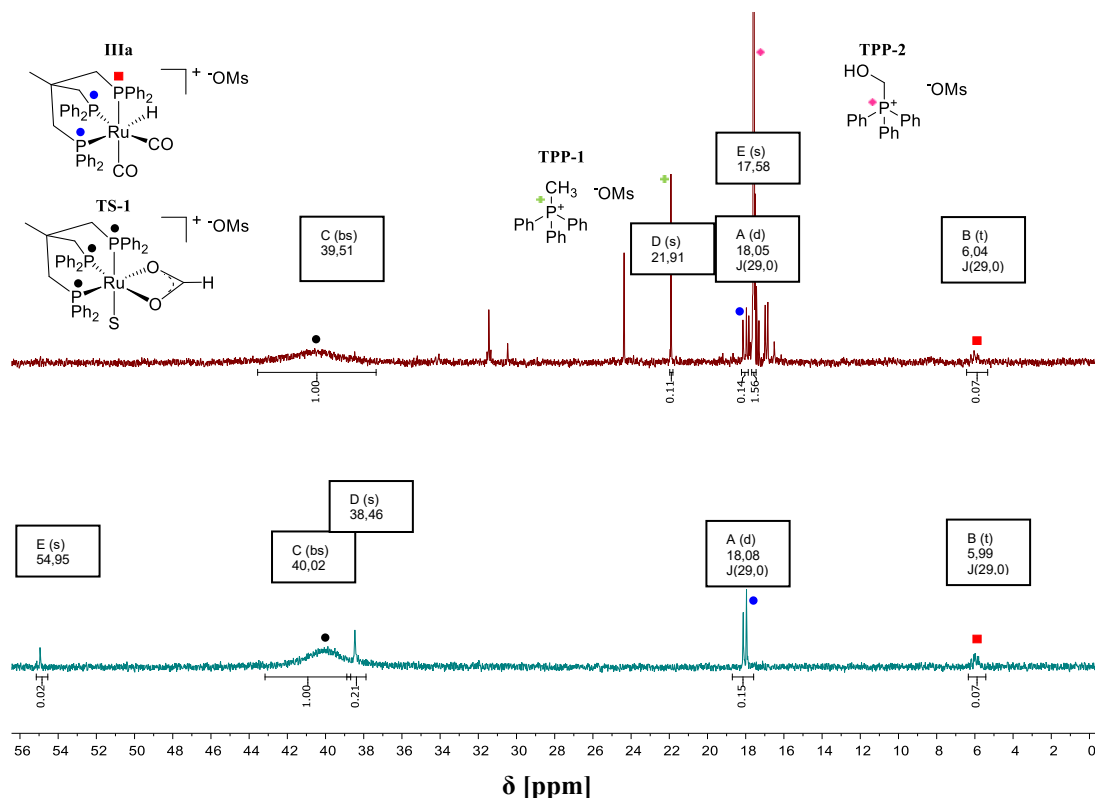


Abbildung 55: Ausschnitt der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (161 MHz, 22 °C, CD_3OD) der aus den Nafion-Pellets gelösten Katalysatorspezies (via Zugabe von MSA) nach Kaskadenreaktion über fünf Reaktionsläufe mit *in-situ* System und präformiertem Katalysator **C-T1** (siehe auch Abbildung 54).

Um die Vielseitigkeit des Immobilisierungskonzeptes bezüglich der entwickelten Reaktionssequenz in der Synthese von Cyclischen Acetalen zu demonstrieren, wurden die optimierten Reaktionsbedingungen in der Umsetzung weiterer Substrate angewandt. Dabei wurden zusätzlich zu dem bisher verwendeten 1,2-Ethandiol (EG) zwei verschiedene Diole mit unterschiedlicher Kettenlänge und Verzweigung ausgewählt. Genauer wurden 1,3-Butandiol und 1,3-Propandiol abwechselnd mit Methanol als Substrat in sechs aufeinander folgenden Reaktionsläufen untersucht (Abbildung 56).

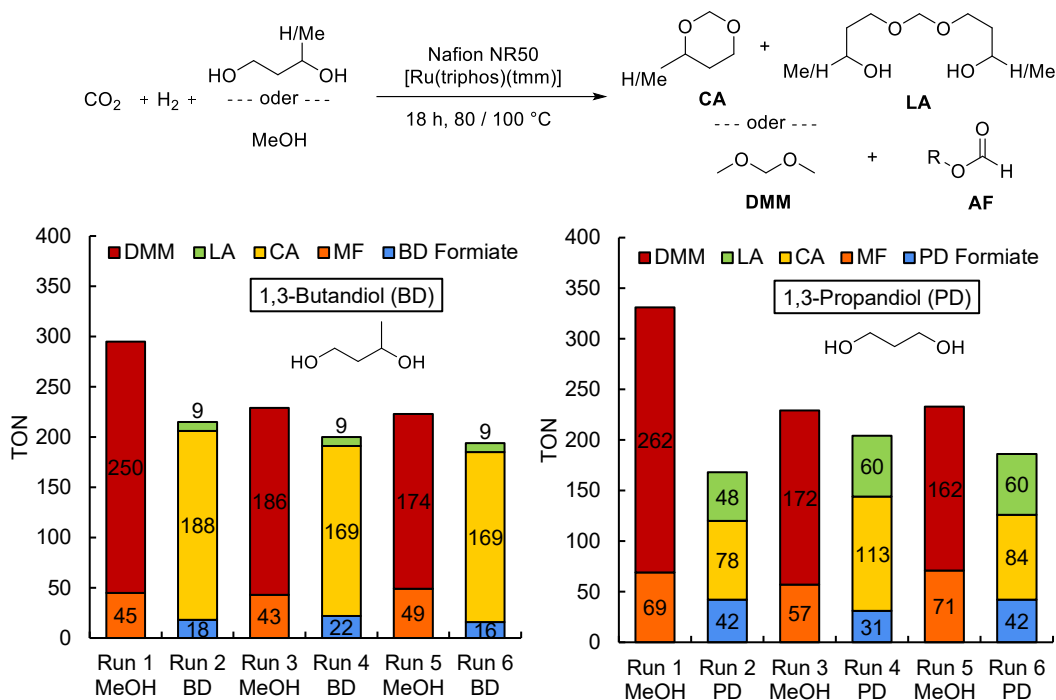


Abbildung 56: Kaskadenreaktion von MeOH (80 °C) bzw. verschiedenen Diolen als Substraten (100 °C) zu DMM bzw. cyclischen und linearen Acetalen; Katalysatorrecycling über fünf Reaktionsläufe mit $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ C-T1 und Nafion. ^[a]Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ (10,0 μmol) Nafion NR50 Pellets (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 20 \text{ bar}$ (RT), $p(\text{H}_2) = 60 \text{ bar}$ (RT), $V(\text{Substrat}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 80/120 \text{ °C}$, $t = 18 \text{ h}$. Nach Run 1,2 und 4 wurden die Nafion Pellets vor Beginn des folgenden Reaktionslaufs vollständig im Autoklavenreaktor *in vacuo* getrocknet. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen.

In den jeweils ersten Reaktionsläufen wurden TON-Werte von 250 bzw. 262 für DMM und 45 bzw. 69 für MF erhalten (Abbildung 56, Run 1). Die bisherigen Ergebnisse mit dem C-T1@Nafion System für die Synthese von DMM konnten somit innerhalb einer Abweichung von 5 % reproduziert werden. Weiterhin wurden in den entsprechenden dritten und fünften Reaktionsläufen für beide Reaktionsreihen konstant niedrigere TON's für DMM zwischen 186 und 162 erzielt, da die Dirole der vorangegangenen Reaktionsläufe zu einer schlechteren Quellung der Nafion NR50 Pellets führten.

Bei Verwendung von 1,3-Butandiol im zweiten Reaktionslauf (links) wurde hauptsächlich das cyclische Acetal mit einer hohen TON für CA (1,3-Dioxan) von 188 mit einer Selektivität von 87 % gebildet, während nur geringe Mengen an LA und MF beobachtet wurden (Abbildung 56, Run 2, links). Die erhöhte Aktivität des Systems für CA, wie sie bereits im entsprechenden homogenen System beobachtet werden konnte, ist vermutlich auf die erhöhte Stabilität der resultierenden sechsgliedrigen Ringstrukturen der Cyclischen Acetale und die stabilisierende Wirkung der Methylgruppen in α -Position zur Hydroxyfunktion zurückzuführen. Eine geringere Selektivität bezüglich der CA von 46 % wurde unter Verwendung des Substrates 1,3-Propanediol im

zweiten Reaktionslauf beobachtet, wobei eine TON für CA von 78 und für LA von 48 ermittelt werden (Abbildung 56, Run 2, rechts). Für die weiteren Reaktionsläufe 4 und 5 des Recyclingprotokolls konnte eine stabile katalytische Aktivität und Selektivität bezüglich der gewünschten cyclischen und linearen Acetale beobachtet werden. Insgesamt wurde bei der Verwendung von 1,3-Butandiol bzw. 1,3-Propandiol eine Gesamt-TON von 526 bzw. 275 mit einer durchschnittlichen Selektivität von 86 % bzw. 49 % erhalten. Eine substratspezifische Optimierung zur weiteren Verbesserung der Aktivität und Selektivität wurde an dieser Stelle nicht weiterverfolgt.

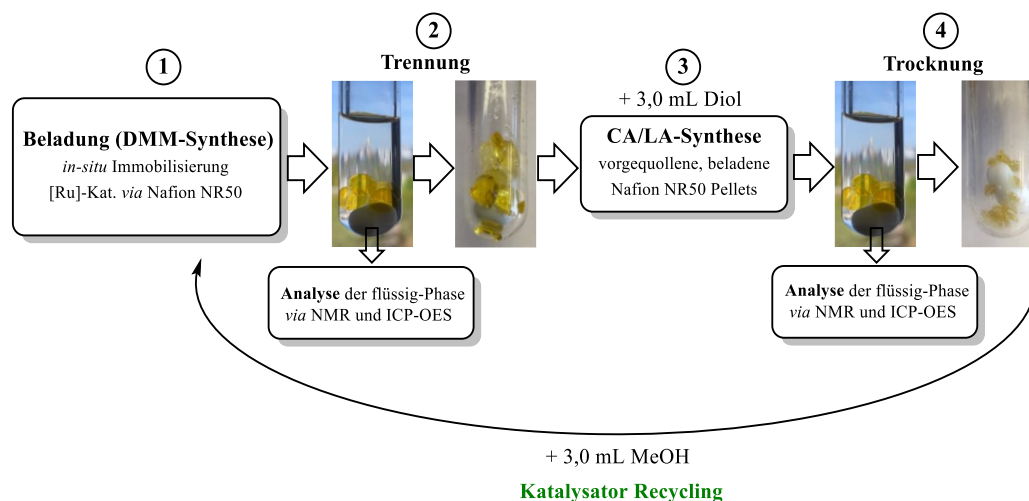


Abbildung 57: Schematische Darstellung des Recycling-Protokolls für die repetitive, satzweise Synthese von cyclischen und linearen Acetalen mit immobilisiertem [Ru(triphos)(tmm)] (C-T1) innerhalb der Nafion NR50 Pellets.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel ein Ansatz entwickelt, der es erlaubte, das etablierte Immobilisierungs-Konzept unter Verwendung von Nafion als sauren Katalysatorträger auf die Synthese von linearen und cyclischen Acetalen aus Diolen zu übertragen. Das in Abbildung 57 schematisch dargestellte Recyclingprotokoll konnte in sechs aufeinander folgenden Reaktionsläufen erfolgreich in der Synthese von insgesamt drei verschiedenen cyclischen Acetalen angewandt werden. Durch eine substratspezifische Optimierung des vorgestellten kaskadenartigen Reaktionskonzepts, welches abwechselnd Methanol und Diole nutzt, könnte zukünftig eine weitere Verbesserung bezüglich der Produktivität des Katalysatorsystems erzielt werden. Aufgrund des vertieften Verständnisses der temperatur- und lösungsmittelabhängigen Quellungseigenschaften des immobilisierten Katalysatorsystems, das während der Optimierung gewonnen wurde, könnten zukünftige Forschungsarbeiten auch die Übertragung dieses Systems auf andere Reaktionstypen wie beispielsweise der Hydrierung von Carbonsäure Derivaten umfassen. Der einfache Wechsel zwischen Substraten macht das Konzept zudem interessant für eine industrielle Anwendung.

4.2.3 Immobilisiertes Katalysatorsystem: Synthese von Methanol

Die entwickelte Strategie für die Katalysatorimmobilisierung soll in diesem Kapitel in der Hydrierung von CO₂ zu Methanol untersucht werden. Hierzu wurde Nafion NR50 in Kombination mit dem dargestellten cyclohexylbasierten Komplex **C-L6** [Ru(td-xyl-*pcy*-CO₂Me)(*tmm*)] verwendet, da dieser in ersten Testreaktionen eine hohe Aktivität und Stabilität bezüglich der Methanolsynthese ausgehend von CO₂ in homogenen Systemen in vorangegangenen Arbeiten zeigte.^[29, 35] Als Ausgangspunkt dienten die Reaktionsparameter des homogenen Systems aus Kapitel 3.2 mit Partialdrücken von 30/90 bar CO₂/H₂, einer Reaktionszeit von 20 h und einer Temperatur von 120 °C. Basierend auf der Verwendung von 10,0 μmol **C-L6** und 8 eq. Nafion NR50 Pellets wurden in einer ersten Versuchsreihe verschiedene Lösungsmittel und deren Einfluss auf die Aktivität des immobilisierten Katalysatorsystems untersucht.

Tabelle 29: Variation des Lösungsmittels in der katalytischen (**C-L6**) Synthese von Methanol ausgehend von CO₂ und H₂.

$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{Lösungsmittel}]{\text{[Ru]-Kat. Nafion NR50, 20 h, 120 °C}} \text{H}_3\text{C-OH} + \text{H-C(=O)-O-R}$ Methanol AF C-L6				
Eintrag ^[a]	Lösungsmittel	TON	TON	S MeOH
		MeOH	AF	[%]
1	EtOH	754	2	99
2	<i>n</i> -Octanol	293	9	97
3	<i>n</i> -Decanol	79	9	90
4	THF	7	1	88
5	1,4-Dioxan	Spuren	1	-

^[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-xyl-*pcy*-CO₂Me)(*tmm*)] **C-L6** (10,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq.), *p* (CO₂) = 30 bar (RT), *p* (H₂) = 90 bar (RT), *V* (Lösungsmittel) = 3,0 mL, *T* = 120 °C, *t* = 20 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen.

Unter Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel konnte dabei die höchste TON von 754 für Methanol mit einer Selektivität von 99 % erhalten werden (Eintrag 1, Tabelle 29). Werden weiterhin die TON-Werte der übrigen verwendeten alkoholischen Lösungsmittel (Eintrag 2-3) betrachtet, so zeigte sich ein Trend. Mit zunehmender Kettenlänge der *n*-Alkohole konnte eine Abnahme der Selektivität und TON für Methanol mit *n*-Octanol (293, 97 %) und *n*-Decanol (79,

90 %) ermittelt werden. Eine Kombination verschiedener Einflüsse ist hier denkbar, wie beispielsweise die unterschiedliche Stabilisierung des Katalysators bzw. der Intermediate durch die Lösungsmittelmoleküle und unterschiedliche Diffusionseigenschaften innerhalb des Polymernetzwerkes. Kleinere Moleküle bzw. Lösungsmittel diffundieren tiefer in die Poren des Polymernetzwerkes und die allgemeine Diffusionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Größe bzw. Kettenlänge des Lösungsmittelmoleküls innerhalb des Polymers ab, ähnlich wie bei der Gelpermeationschromatographie.^[96, 108] Mit den Lösungsmitteln THF und 1,4-Dioxan konnten dahingegen deutlich geringere TON-Werte für Methanol von 7 (THF) bzw. lediglich Spuren (1,4-Dioxan) ermittelt werden (Eintrag 4-5, Tabelle 29). Dies liegt vermutlich an den schlechteren Quellungseigenschaften dieser nicht-alkoholischen Lösungsmittel. Die geringe gemessene Volumenzunahme von 66 % für THF und von 34 % für 1,4-Dioxan bekräftigen diese Hypothese zusätzlich (siehe Kapitel 6.4). Im Vergleich zu den untersuchten homogenen Systemen von *Schieweck et al.* und *Wesselbaum et al.* wurden hier deutlich geringere TON's für Methanol unter Verwendung von THF und 1,4-Dioxan gefunden.^{[20a] [109]}

Das Nafion NR50 Polymer verblieb in den Ansätzen mit Alkoholen als Lösungsmittel nicht in der ursprünglich eingesetzten Pelletform sondern es bildete sich aufgrund der starken Quellung bei 120 °C eine Dispersion. Um die Struktur von Nafion beizubehalten und eine weiterhin einfache Abtrennung in nachfolgenden Recyclingansätzen zu gewährleisten, wurden weitere Versuche bei niedrigerer Temperatur durchgeführt. Die Reaktionstemperatur wurde dabei schrittweise von 40 °C auf 120 °C erhöht, während die übrigen Parameter beibehalten wurden (Tabelle 30). Für alle Temperaturen unterhalb von 100 °C verblieb das Nafion-Polymer bis auf die deutliche Volumenzunahme strukturell in der ursprünglichen Pelletform. Ab einer Temperatur von über 80 °C beginnen die Nafion NR50 Polymerpellets in Ethanol so stark zu quellen, sodass die Bildung einer Dispersion die Folge ist. Dies deckt sich mit der in der Literatur gefundenen Glasübergangstemperatur von Nafion NR50 von ca. 110 °C in trockenem Zustand, welche durch Quellung herabgesetzt werden kann.^[110]

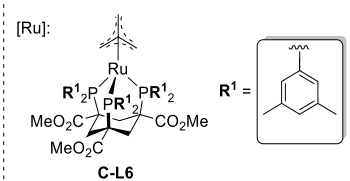
Bei einer Temperatur von 40 °C konnte eine TON für Methanol von 43 mit einer Selektivität von 27 % beobachtet werden. Diese Reaktionstemperatur ist zu niedrig, um eine hohe Aktivität des Katalysators **C-L6** bezüglich der Hydrierung von CO₂ zu Methanol zu erzielen und es wurde mit einer TON von 118 hauptsächlich das entsprechende Alkylformiat als die erste Hydrierungsstufe bzw. das Intermediat in der Synthese von Methanol gebildet (Eintrag 1, Tabelle 30). Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C und weiter auf 80 °C und 100 °C führte zu einem starken Anstieg der TON für Methanol auf 385, 587 bzw. 643 mit einer Selektivität von 93 %, 97% und 99 %. Bereits eine erhöhte Reaktionstemperatur von 60 °C bedingt die unmittelbare konsekutive Reaktion von Alkylformiaten zu Methanol am Katalysator, sodass als Folge eine höhere Selektivität zu Methanol beobachtet wird.

Im direkten Vergleich konnte mit 25 μmol des literaturbekannten Katalysator **C-T1** bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C lediglich eine TON von 24 für Methanol beobachtet werden.^[109] Der Katalysator **C-L6** in Kombination mit Nafion benötigt somit eine geringere Aktivierungsenergie für die anspruchsvolle Hydrierung von CO_2 zu Methanol. Die Anwendung der in Tabelle 30 dargestellten Bedingungen bei 80 °C mit $\text{Al}(\text{OTf})_3$ als lösliche Säure und Bezugswert als homogenes Referenzsystem führte zu einer TON von 586 für Methanol mit einer Selektivität von 98 % und damit im Vergleich zum immobilisierten System gleichartigen Ergebnissen (Eintrag 5, Tabelle 30).

Tabelle 30: Variation der Reaktionstemperatur und Katalysatorbeladung in der katalytischen (**C-L6**) Synthese von Methanol ausgehend von CO_2 und H_2 .

$$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{EtOH, 20 h, 40-100 } ^\circ\text{C}]{\text{[Ru]-Kat. Nafion NR50}} \text{H}_3\text{C-OH} + \text{H-C(=O)-O-R}$$

Methanol **AF**



C-L6

Eintrag ^[a]	<i>T</i> [°C]	C-L6 [μmol]	TON MeOH	TON AF	S MeOH [%]
1	40	10,0	43	118	27
2	60	10,0	385	28	93
3	80	10,0	587	20	97
4	100	10,0	643	3	99
5 ^[b]	80	10,0	586	13	98
6	80	5,00	1023	29	97
7	80	2,50	1223	200	86

^[a] Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{td-xyl-}p\text{-cy-CO}_2\text{Me})(\text{tmm})]$ **C-L6** (1,25-10,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 30 \text{ bar (RT)}$, $p(\text{H}_2) = 90 \text{ bar (RT)}$, $V(\text{EtOH}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 40\text{-}120 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ h}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen. ^[b] Hier wurde $\text{Al}(\text{OTf})_3$ anstatt Nafion verwendet.

Eine Verringerung der eingesetzten Menge an **C-L6** von 10 μmol auf 5,00 μmol und weiter auf 2,50 μmol unter analogen Reaktionsbedingungen führte zu höheren TON's von 1023 bzw. 1233 für Methanol, jedoch zu einer geringeren Selektivität zu Methanol auf 97 % bzw. 86 % (Eintrag 6-7, Tabelle 30). Aufgrund des konstanten Reaktorvolumens und der gleichen Partialdrücke von CO_2/H_2 von 30/90 bar bzw. konstanten Stoffmengen bei den Reaktionen unter verringerter Katalysatormenge konnten deutlich höhere TON's für Methanol beobachtet werden.

Während die Halbierung der Menge an **C-L6** von 10,0 μmol auf 5,00 μmol annähernd zu einer Verdopplung der TON für Methanol von 586 zu 1023 führt, steigt die TON für Methanol mit einer weiteren Halbierung der Katalysatormenge auf 2,50 μmol lediglich weiter auf 1223. In Kombination mit der hier geringeren Selektivität für Methanol deutet dies auf eine Deaktivierung von **C-L6** hin.

In allen folgenden Versuchsreihen wurde daher eine Menge von 10 μmol des Katalysators **C-L6** gewählt, um zusätzlich nach abgeschlossener Reaktion die Bildung von unerwünschten inaktiven Spezies des Katalysators mittels $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachten zu können.

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung der nach dem vorgestellten Konzept (Kapitel 4.2.1) aus den Nafion-Pellets herausgelösten Katalysatorspezies nach beendeter Reaktion der Versuche der Temperaturvariation (Eintrag 1-4, Tabelle 30 und Eintrag 1, Tabelle 29) ist in Abbildung 58 dargestellt.

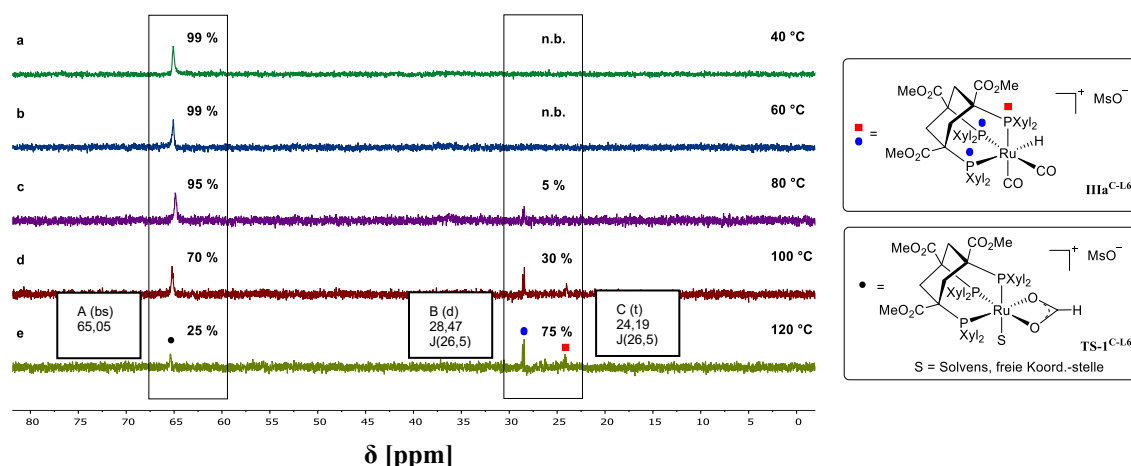


Abbildung 58: Ausschnitt der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (161 MHz, 22 $^{\circ}\text{C}$, CD_3OD) der aus den Nafion-Pellets gelösten Katalysatorspezies (via Zugabe von MSA) der Versuche zur Ermittlung des Temperatureinflusses. [a]Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{td-Xyl-}p\text{-cy-CO}_2\text{Me})(\text{tm})]$ **C-L6** (10,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq), $p(\text{CO}_2) = 30$ bar (RT), $p(\text{H}_2) = 90$ bar (RT), $V(\text{EtOH}) = 3,0$ mL, $T = 40\text{--}120$ $^{\circ}\text{C}$, $t = 20$ h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Für eine Reaktionstemperatur von 40 $^{\circ}\text{C}$ und 60 $^{\circ}\text{C}$ wurde in den aufgenommenen Spektren lediglich jeweils ein breites Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 65,05 ppm gefunden, welchem die Formiat-Spezies **TS-1^{C-L6}** (*resting-state*) zugeordnet werden kann. Der Katalysator **C-L6** bleibt bei dieser Reaktionstemperatur somit vollständig aktiv und weist im Rahmen der NMR-spektroskopischen Messgrenze keine Deaktivierung zur Dicarboxyl-Spezies auf. Die Bildung eines Hydrid-verbrückten Dimers, wie von *Wesselbaum et al.* in der Methanolsynthese mit Katalysator **C-T1** berichtet, konnte hier ebenfalls nicht beobachtet werden.^[20d, 20e, 109] Für höhere Reaktionstemperaturen ab 80 $^{\circ}\text{C}$ wurden analog zu den Ergebnissen der Umsetzung von CO_2 zu DMM und CA/LA (Kapitel 4.2.1 und 4.2.2) insgesamt zwei Spezies gefunden. Neben der Formiat-Spezies **TS-1^{C-L6}** (*resting-state*) wurde hier zusätzlich ein Dublett bei 28,47 ppm und ein

Triplett bei 24,19 ppm mit einer *geminalen* Kopplungskonstanten ($^2J_{PP}$) von 26,5 Hz detektiert. Diesen Signalen kann die entsprechende inaktive Dicarbonyl-Spezies **IIIa**^{C-L6} zugeordnet werden. Zudem wurde im entsprechenden ¹H-NMR-Spektrum ein Dublett vom Triplett ($^2J_{HP}$ = 73,1 Hz, 16,3 Hz) bei einer chemischen Verschiebung von -6,65 ppm detektiert, was dem klassischen Hydrid von **IIIa**^{C-L6} zugeordnet werden konnte. Ab einer Temperatur von 80 °C konnte somit die Bildung der inaktiven Spezies **IIIa**^{C-L6} mit einem Anteil von etwa 5 % beobachtet werden, wohingegen der Anteil an **TS-1**^{C-L6} 95 % beträgt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C und weiter auf 120 °C führte zu einer verstärkten Bildung von **IIIa**^{C-L6} mit 30 % bzw. 75 %, während parallel der Anteil an **TS-1**^{C-L6} entsprechend mit 79 % bzw. 25 % abnahm. Eine Verringerung der Reaktionstemperatur von 120 °C auf 80 °C senkte somit im höheren Maße die Reaktionsrate der Decarbonylierung zur Bildung der Dicarbonyl-Spezies im Verhältnis zur beobachteten Absenkung der gebildeten Menge an Methanol (TON). Es zeigt sich somit, dass die Aktivierungsenergie für die Reaktion (Decarbonylierung) zur Entstehung der inaktiven Dicarbonyl-Spezies **IIIa**^{C-L6} am Rutheniumzentrum des Katalysators offensichtlich höher ist als jene für die Hydrierung von CO₂ zu Methanol.

Zur genaueren Untersuchung der Bildung der inaktiven Spezies **IIIa**^{C-L6} wurde die oben beschriebene Versuchsreihe bei 40, 60 und 80 °C mit einer Reaktionszeit von 64 h wiederholt (Tabelle 31). Der Trend einer abnehmenden TON für AF und zunehmenden TON für Methanol bei höheren Reaktionstemperaturen konnte auch hier gefunden werden, analog zur Versuchsreihe mit einer Reaktionszeit von 20 h. Es wurde jedoch bei allen untersuchten Temperaturen eine deutliche Steigerung der Produktmenge und Selektivität zu Methanol beobachtet.

Tabelle 31: Variation der Reaktionstemperatur in der katalytischen (C-L6) Synthese von Methanol ausgehend von CO₂ und H₂.

$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{EtOH, 64 h, 40-80 } ^\circ\text{C}]{[\text{Ru}]\text{-Kat. Nafion NR50}} \text{H}_3\text{C-OH} + \text{H-C(=O)-O-R}$ Methanol AF [Ru]: C-L6				
Eintrag ^[a]	<i>T</i> [°C]	TON MeOH	TON AF	S MeOH [%]
1	40	202	75	73
2	60	625	13	98
3	80	865	3	99

^[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-xyl-*pcy*-CO₂Me)(tmm)] **C-L6** (10,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq.), *p* (CO₂) = 30 bar (RT), *p* (H₂) = 90 bar (RT), *V* (EtOH) = 3,0 mL, *T* = 40-80 °C, *t* = 64 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen.

Bereits bei einer Temperatur von 40 °C konnte nach 64 h eine TON für Methanol von 202 mit einer Selektivität von 73 % ermittelt werden (Eintrag 1, Tabelle 31). Dies entspricht einer Steigerung der TON von ca. 470 % im Vergleich zu einer Reaktionszeit von 20 h. Für eine Reaktionstemperatur von 60 °C und 80 °C wurde jeweils eine TON für Methanol von 625 und 865 mit einer Selektivität von 98 % und 99% beobachtet (Eintrag 2-3, Tabelle 31).

Die ³¹P{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchung der aus den Nafion-Pellets nach beendeter Reaktion freigesetzten Katalysatorspezies zeigte, dass auch bei einer verlängerten Reaktionszeit von 64 h keine Bildung der inaktiven Spezies **IIIa**^{C-L6} bei 40 °C und 60 °C nachweisbar war (Abbildung 59). Hier konnte lediglich **TS-1**^{C-L6} (*resting-state*) mit einem Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 65,05 ppm beobachtet werden.

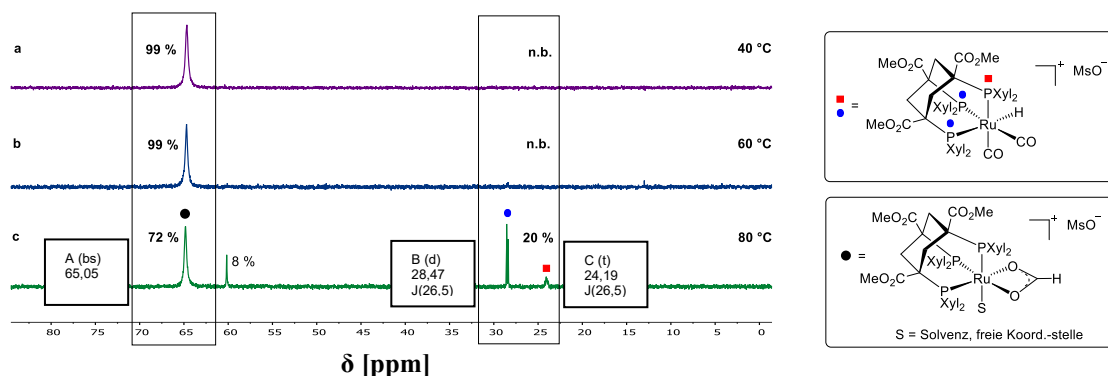


Abbildung 59: Ausschnitt der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (161 MHz, 22 °C, CD_3OD) der aus den Nafion-Pellets gelösten Katalysatorspezies (via Zugabe von MSA) der Versuche zur Ermittlung des Temperatureinflusses. Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{td-Xyl-}p\text{-cy-CO}_2\text{Me})(\text{tmm})]$ **C-L6** (10,0 μmol), Nafion NR50 Pellets (8 eq), $p(\text{CO}_2) = 30$ bar (RT), $p(\text{H}_2) = 90$ bar (RT), $V(\text{EtOH}) = 3,0$ mL, $T = 40\text{--}80$ °C, $t = 64$ h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Bei einer Temperatur von 80 °C wurde jedoch entgegen den Beobachtungen bei einer Reaktionszeit von 20 h ein Anteil von ca. 20 % der entsprechenden inaktiven Spezies **IIIa**^{C-L6} ermittelt. Zusätzlich wurde ein Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 60,12 ppm mit einem Anteil von 8 % detektiert, welches keiner bekannten Spezies zugeordnet werden konnte. Für die Recyclingfähigkeit des Katalysatorsystems bestehend aus **C-L6** und Nafion NR50 Pellets ist somit bei einer Reaktionszeit von 20 h eine Temperatur von 80 °C zur Verringerung der Deaktivierung des Katalysators identifiziert worden. Bei längeren Reaktionszeiten sind hingegen niedrigere Temperaturen erforderlich, um den gleichen Effekt zu erzielen.

Zur Untersuchung der Recyclingfähigkeit des Nafion-Systems in der Synthese von Methanol wurde das in Abbildung 60 dargestellte Recycling-Protokoll genutzt, analog zu der Synthese von DMM bzw. CA/LA. Dabei wurde in einem ersten Reaktionslauf unter optimierten CO_2 -Hydrierungsbedingungen bei 80 °C und einer Reaktionszeit von 20 h die *in-situ* Immobilisierung des Katalysators **C-L6** innerhalb der Nafion NR50 Pellets erzielt (Schritt 1). Nach der Reaktion wurde anschließend die flüssige Produkt-Phase durch Dekantieren unter Umgebungsbedingungen abgetrennt (Schritt 2). Die Produktzusammensetzung bzw. die Auslaugung von Ruthenium konnte durch ^1H -NMR-Spektroskopie bzw. ICP-OES bestimmt werden. Nach Trocknung der beladenen Polymer-Pellets *in vacuo* (Schritt 3) konnten diese anschließend in einem weiteren Reaktionslauf für die katalytische Hydrierung von CO_2 zu Methanol unter den etablierten Reaktionsbedingungen eingesetzt werden.

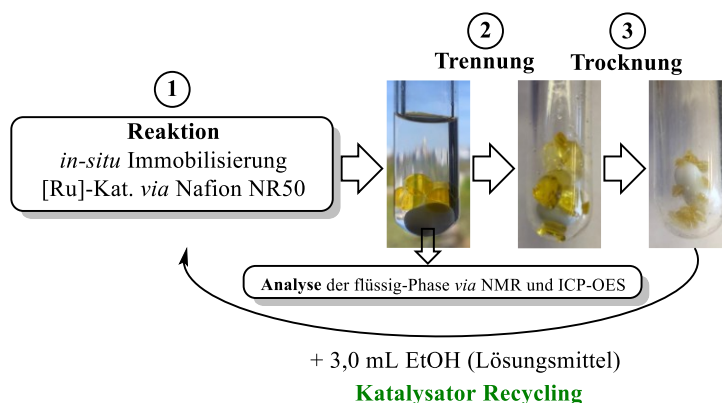


Abbildung 60: Recycling-Protokoll für die repetitiven, satzweisen Experimente mit immobilisiertem $[\text{Ru}(\text{td-xyl-pcy-CO}_2\text{Me})(\text{tmm})]$ (**C-L6**) innerhalb der Nafion NR50 Pellets in der katalytischen Hydrierung von CO_2 zu Methanol.

In fünf aufeinander folgenden, satzweisen Recycling-Läufen (Run) konnte unter Verwendung von $10\ \mu\text{mol}$ des Katalysators **C-L6** in Kombination mit 8 eq. Nafion als saurem Träger ($[\text{Ru}]\text{@Nafion}$) eine geringe Abnahme der katalytischen Aktivität beobachtet werden, wobei eine

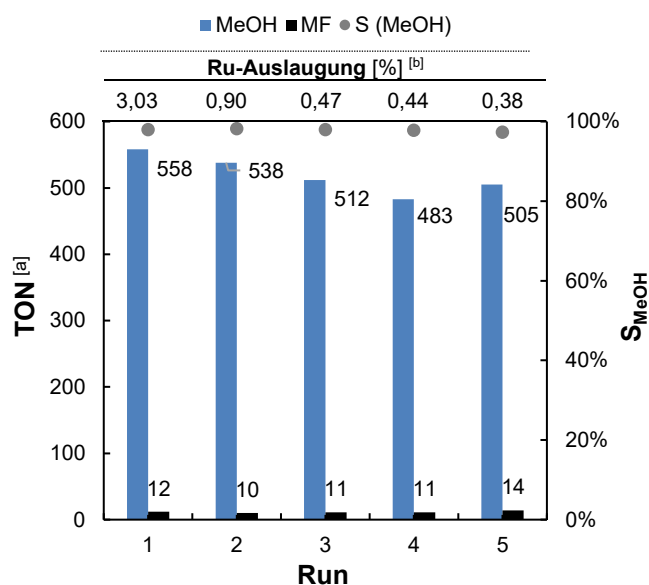


Abbildung 61: Recycling des immobilisierten $[\text{Ru}(\text{td-xyl-pcy-CO}_2\text{Me})(\text{tmm})]\text{@Nafion}$ -Systems über fünf konsequente Reaktionsläufe (Run). [a] Reaktionsbedingungen: $[\text{Ru}(\text{td-xyl-pcy-CO}_2\text{Me})(\text{tmm})]$ **C-L6** ($10,0\ \mu\text{mol}$), Nafion NR50 Pellets (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 30\ \text{bar}$ (RT), $p(\text{H}_2) = 90\ \text{bar}$ (RT), $V(\text{Ethanol}) = 3,0\ \text{mL}$, $T = 80\ ^\circ\text{C}$, $t = 20\ \text{h}$. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben. [b] Die Auslaugung von Ruthenium in die Produktlösung wurde mit ICP-OES bestimmt.

Gesamt-TON von etwa 2596 (≈ 500 pro Run) mit einer Selektivität von 98 % erreicht wurde (Abbildung 61). Darüber hinaus betrug die Auslaugung von Ruthenium in die Produktlösung im ersten Reaktionslauf 3,03 %, während die Auslaugung in allen nachfolgenden Läufen stetig abnahm (0,38 % im 5. Run). Die Auslaugung von Ruthenium liegt damit in der gleichen Größenordnung, wie sie in den vorangegangenen Kapiteln für die Synthese von DMM und CA/LA beobachtet wurde.

Weiterhin wurden die Katalysatorspezies nach beendetem fünften Reaktionslauf durch Zugabe von MSA freigesetzt und in deuteriertem Methanol NMR-spektroskopisch untersucht. Der Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums ist in Abbildung 62 dargestellt und zeigt, dass etwa 47 % des ursprünglich eingesetzten Katalysators **C-L6** als kationische Formiat-Spezies **TS-1^{C-L6}** (*resting-state*) und 53 % als inaktive Dicarboxyl-Spezies **IIIa^{C-L6}** nach dem fünften Reaktionslauf vorliegen. Obwohl etwa die Hälfte des Katalysators zur inaktiven Spezies **IIIa^{C-L6}** reagierte, zeigte sich im Verhältnis zum ersten Reaktionslauf nur eine geringe Abnahme der TON für Methanol von 10 - 15 % in Reaktionslauf 4 bzw. 5 (Abbildung 61).

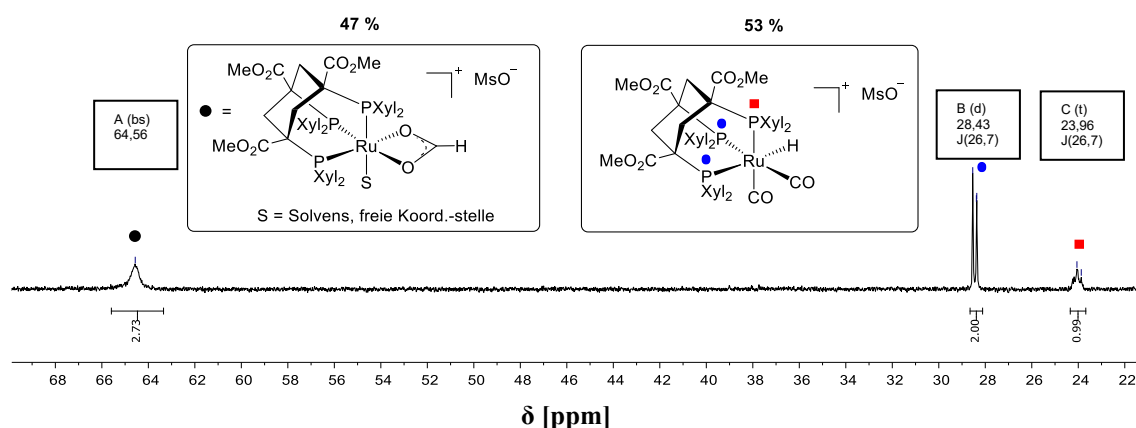


Abbildung 62: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums (161 MHz, 22 °C, CD_3OD) der aus den Nafion-Pellets gelösten Katalysatorspezies (via Zugabe von MSA) nach dem fünften aufeinanderfolgenden Reaktionslauf mit C-T6 in der Synthese von Methanol (siehe auch Abbildung 61).

Insgesamt stellt der neuartige cyclohexylbasierte Katalysator bestehend aus **C-L6** in Kombination mit Nafion NR50 Pellets ein hochaktives und recyclingfähiges System für die Hydrierung von CO_2 zu Methanol dar. Die beobachtete Deaktivierung erfordert jedoch zukünftig weitere Optimierungen, um eine stabile Aktivität über einen längeren Zeitraum im Hinblick auf einen angestrebten kontinuierlichen Prozess zu ermöglichen.

5 Zusammenfassung

Die Entwicklung neuer Reaktionskonzepte und Katalysatorsysteme auf Basis von Ruthenium und Cyclohexylliganden für die Verwendung von CO₂ durch partielle Reduktion mit molekularem Wasserstoff ist das zentrale Thema dieser Arbeit. Als Ausgangspunkt diente hierzu die Katalysator-Leitstruktur [Ru(triphos)(tmm)] (**C-T1**) und **C-L1**.^[15a, 17b, 20a]

Im ersten Kapitel der Arbeit wurde die aktuelle Situation verschiedener Wirtschaftssektoren bezüglich ihrer CO₂-Emissionen in der EU eingehend beleuchtet und auf die Dringlichkeit einer drastischen Reduktion der Treibhausgasemissionen verwiesen. Die Nutzung von CO₂ als C1-Baustein in der Kraftstoffsynthese wurde als ein möglicher Ansatz für die Transformation des Mobilitätssektors identifiziert. Die Umsetzung von CO₂ unter milden Reaktionsbedingungen zu potenziellen Kraftstoffen wird durch die Verwendung von Katalysatoren ermöglicht.

Im zweiten Kapitel lag der Fokus auf der Synthese und Charakterisierung der Katalysatorstrukturen insbesondere der cyclohexylbasierten Liganden (**Lx**) und deren Ruthenium- und Molybdänkomplexe (**C-Lx** bzw. **C-Lxa**). Die Cyclohexyl-Leitstruktur (td-**R**¹-pcy-**R**²) wurde dabei variiert durch die Einführung verschiedener aromatischer Reste am Phosphan (**R**¹) und funktioneller Reste an der 1,3 und 5-Position des Ligandenrückgrats (**R**²) mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften (Abbildung 63).

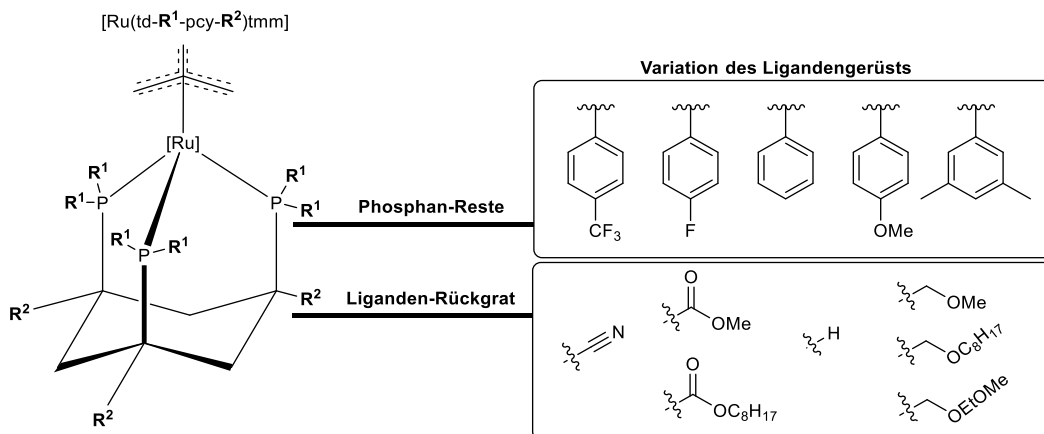


Abbildung 63: Modifizierung des Katalysatorsystems durch Variation des allg. Cyclohexyl-Ligandengerüsts *cis,cis*-1,3,5-Tris(di-**R**¹-phosphino)cyclohexyl-1,3,5-tris-(**R**²); Allg. Abkürzung: [Ru(td-**R**¹-pcy-**R**²)L].

Die bekannten Rutheniumkomplexe **C-L1** (**R**¹ = Ph, **R**² = H), **C-L2** (**R**¹ = Ph, **R**² = CO₂Me), **C-L3** (**R**¹ = *p*-OMe Ph, **R**² = CO₂Me), **C-L5** (**R**¹ = *p*-F Ph, **R**² = CO₂Me), **C-L6** (**R**¹ = 1,3-Xylyl, **R**² = CO₂Me) und **C-L12** (**R**¹ = Ph, **R**² = CO₂C₈H₁₇) wurden erfolgreich synthetisiert.

Weiterhin wurden die Rutheniumkomplexe **C-L4** ($R^1 = p\text{-CF}_3 \text{ Ph}$, $R^2 = \text{CO}_2\text{Me}$), **C-L9** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CN}$), **C-L13** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{OMe}$), **C-L14** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{OC}_8\text{H}_{17}$) und **C-L15** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{OEtOMe}$) erstmals erfolgreich hergestellt. Anschließend wurde die Struktur dieser Ruthenium- bzw. Molybdänkomplexe mittels NMR- bzw. IR-Spektroskopie sowie quantenchemischer Geometrieberechnungen detailliert charakterisiert.

In Kapitel 3 erfolgte die Anwendung der dargestellten cyclohexylbasierten Rutheniumkomplexe in der Hydrierung von CO_2 in der Reihenfolge der entsprechenden Oxidationsstufe des zentralen Kohlenstoffatoms der Produkte: Dialkoxymethane (DAM), cyclischen- (CA) und linearen- (LA) Acetalen (Formaldehyd Level) sowie Methanol. Mit den neuartigen Katalysatoren in Kombination mit $\text{Al}(\text{OTf})_3$ in der Synthese von DMM ausgehend von Methanol, CO_2 und H_2 konnte eine hohe Aktivität beobachtet werden. Dabei zeigten die Katalysatorderivate mit stark elektronenziehenden Resten des Ligandengerüsts (R^2) eine geringere Stabilität und Selektivität zu DMM, während weniger stark elektronenziehende Substituenten die Bildung von DMM bevorzugten. Die Katalysatoren **C-L13** – **C-L15** mit Ether-Funktion ermöglichten keine höhere TON, jedoch eine deutliche Steigerung der Selektivität auf bis zu 75 % bezüglich DMM und übertrafen damit den etablierten Katalysator **C-T1**.^[20f, 54]

Weiterhin wurde erstmals die erfolgreiche Anwendung der neuartigen cyclohexylbasierten Katalysatoren in Kombination mit ausgewählten Säureadditiven in der Synthese von Acetalen ausgehend von Diolen, CO_2 und H_2 demonstriert. Dabei konnte $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ als besonders geeignet für die selektive Synthese des cyclischen Acetals identifiziert werden. Bezüglich der Katalysatorderivate zeigten Phosphanreste (R^1) und Reste des Ligandengerüsts (R^2) mit stark elektronenziehendem Charakter eine geringere Aktivität und Selektivität zu CA auf, während weniger stark elektronenziehende Substituenten die Bildung von Acetalen bevorzugten. Das Vermögen der Katalysatoren, nicht nur den ersten Hydrierungsschritt von CO_2 zur Ameisensäure, sondern auch weiter zur Formaldehyd-Oxidationsstufe (Alkoxymethanol) zu vollziehen, sank durch die Einführung elektronenziehender Reste am Katalysator und führte damit zu einer erhöhten Selektivität bezüglich der Alkylformiate. Der Katalysator **C-L6** kombiniert mit $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ ermöglichte die selektive Synthese von 1,3-Dioxan mit einer TON von bis zu 1585, die den bisherigen Benchmark (**C-T1**) übertreffen.

Für die Synthese von Methanol ausgehend von CO_2 und H_2 konnte mit einer TOF_{ini} von 1260 h^{-1} und einer TON für Methanol von bis zu 2515 bei einer Selektivität von 98 % eine deutliche Steigerung gegenüber **C-T1** mit allen untersuchten Katalysatoren **C-Lx** in Kombination mit $\text{Al}(\text{OTf})_3$ erzielt werden. Lediglich Katalysator **C-L9** ($R^2 = \text{CN}$) zeigte eine herabgesetzte Aktivität. Katalysatoren mit schwächerem Donor-charakter des Restes R^2 wie die Nitril-Funktion zeigten insgesamt eine schnellere Deaktivierung im Vergleich zum unsubstituierten Komplex (**C-L1**, $R^2 = \text{H}$).

In Kapitel 4 wurde der Stand der Technik bezüglich der Entwicklung gängiger Methoden und Strategien für die Immobilisierung tripodaler Liganden bzw. deren Komplexe vorgestellt. Anschließend wurde die Immobilisierung innerhalb von festen polymerbasierten Säuren (sogenannte Ionomere oder Säureaustausch Harze) auf das entwickelte Katalysatorsystem und **C-T1** in Bezug auf die drei wichtigen Produkte DMM, Acetale sowie Methanol basierend auf CO_2 und H_2 untersucht. Als geeignet wurde dabei das perfluorierte Ionomer Nafion NR50 identifiziert, mit welchem erfolgreich die Immobilisierung von **C-T1** und der cyclohexylbasierten Katalysatoren **C-Lx** erzielt werden konnte (Abbildung 64).

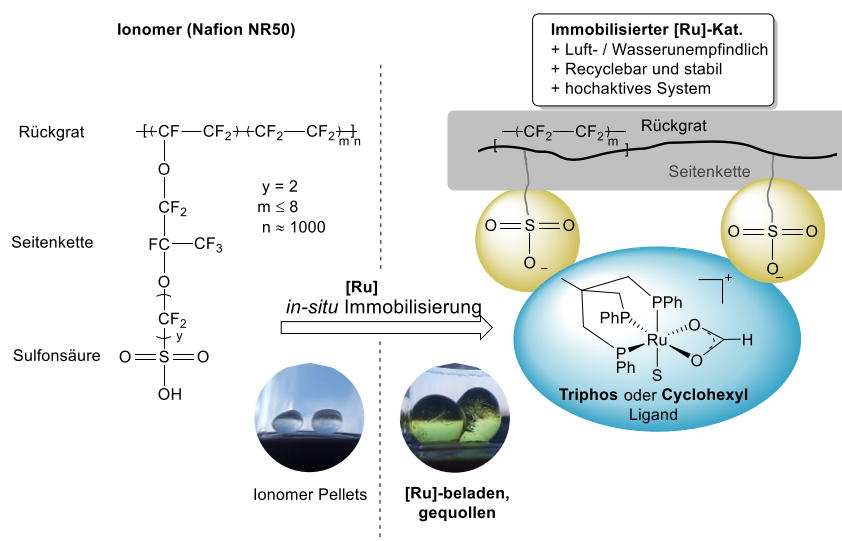


Abbildung 64: Allgemeine chemische Strukturformeln von Nafion NR50 (adaptiert von Weber *et al.*^[96]) und die schematische Illustration der Immobilisierung von tripodalen Triphos-/Cyclohexyl-basierten Rutheniumkatalysatoren (S = Solvens, Substrat).

Die mit Katalysator beladenen und gequollenen Polymerpellets stellen ein hochaktives System in der Hydrierung von CO_2 dar, ohne dass weitere Säureadditive benötigt wurden. Zudem konnten die beladenen Pellets leicht abgetrennt werden und sind unempfindlich gegenüber Wasser und Luft. Das satzweise Recycling (*semi*-kontinuierliche) von **C-T1** in Kombination mit Nafion NR50 als Träger führte zu einer stabilen katalytischen Aktivität und Stabilität über fünf aufeinanderfolgende Reaktionsläufe in der Synthese von DMM, wobei eine Gesamt-TON von etwa 1400 (≈ 280 pro Lauf) mit einer Selektivität von 80 % erreicht wurde. Darüber hinaus wurde im ersten Reaktionslauf eine geringe Auslaugung von Ruthenium in die Produktlösung von 2,10 % gemessen, während die Auslaugung in allen nachfolgenden Reaktionsläufen stetig abnahm (0,18 % im 5. Reaktionslauf).

Das entwickelte Recycling- und Immobilisierungskonzept konnte nach weiterer Optimierung ebenfalls in der Synthese von cyclischen und linearen Acetalen angewandt werden. Durch einen vorgeschalteten Reaktionslauf mit Methanol (DMM-Synthese) konnte eine hinreichende Quellung der Nafion Pellets erreicht werden, sodass in den darauffolgenden Synthesen der cyclischen Acetale eine hohe Aktivität beobachtet wurde. Dabei wurde ein vertieftes Verständnis der temperatur- und lösungsmittelabhängigen Quellungseigenschaften des immobilisierten Katalysatorsystems während der Optimierung gewonnen. Insgesamt wurde das Recyclingprotokoll in sechs aufeinander folgenden Reaktionsläufen erfolgreich in der Synthese von insgesamt drei verschiedenen cyclischen Acetalen angewandt, wobei bei der Verwendung von 1,3-Butandiol bzw. 1,3-Propandiol eine Gesamt-TON für das entsprechende cyclische Acetal von 526 bzw. 275 mit einer durchschnittlichen Selektivität von 86 % bzw. 49 % erhalten wurde.

Zuletzt wurde das Nafion NR50-basierte Recycling- und Immobilisierungskonzept in der katalytischen Synthese von Methanol untersucht. Bereits bei 80 °C konnte in einem einzelnen Reaktionslauf eine hohe TON für Methanol von 587 nach einer Reaktionszeit von 20 h mit **C-L6** ermittelt werden. Im direkten Vergleich konnte mit dem literaturbekannten Katalysator **C-T1** bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C lediglich eine TON von 24 für Methanol beobachtet werden.^[109] Der Katalysator **C-L6** benötigte somit eine geringere Aktivierungsenergie für die anspruchsvolle Hydrierung von CO₂ zu Methanol. In fünf aufeinander folgenden, satzweisen Recycling-Läufen (Run) konnte mit **C-L6** in Kombination Nafion NR50 eine leichte Abnahme der katalytischen Aktivität beobachtet werden, wobei eine Gesamt-TON von etwa 2596 (≈ 500 pro Run) mit einer Selektivität von 98 % erreicht wurde. Die Auslaugung von Ruthenium lag in der gleichen Größenordnung, wie sie in den vorangegangenen Kapiteln für die Synthese von DMM und CA/LA beobachtet wurde.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Informationen, Chemikalien, Lösungsmittel

Die präparativen Arbeiten und Hochdrucksynthesen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter der Verwendung der allgemeinen *Schlenk*-Technik unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgas diente Argon (4.8, *Air Products GmbH*), welches durch eine Inertgasanlage des Typs MB 100HP (*Braun*) vor der Nutzung getrocknet wurde. Die verwendeten Glasapparaturen wurden in einem Trockenschrank (80 °C) vorgetrocknet und für den Ausschluss von Wasser und Sauerstoff mit einem Heißluftgebläse (600 °C) unter Feinvakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ mbar) erhitzt und schließlich mit Argon beschickt. Diese Prozedur wurde zweimal wiederholt.

Alle Versuchsvorschriften wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit kommerziell erworbenen Reagenzien und Lösungsmitteln der Firmen *Sigma-Aldrich*, *abcr*, *Thermo Fisher Scientific*, *TCI* und *Ion Power GmbH* durchgeführt. Diese Reagenzien wurden nach NMR-spektroskopischer Untersuchung der Reinheit ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt. Hydrolyse- oder oxidationsempfindliche Substanzen wurden in einer mit Argon gefüllten Glovebox (LABmaster SP, *MBraun*) gelagert und abgefüllt. Für die Aufreinigung technischer Lösungsmittel wurden diese zunächst mit Hilfe eines Rotationsverdampfers unter vermindertem Druck destilliert. Anschließend wurden die Lösungsmittel über aktiviertem Molekularsieb der Porengröße 3 Å oder 4 Å in einer Schlenkflasche getrocknet und gelagert. Eine Kontrolle des Restwassergehalts (≤ 50 ppm) wurde mittels Coulometer (*Metrohm AG*) nach dem *Karl-Fischer*-Verfahren bestimmt. Um die Lösungsmittel zu entgasen bzw. den gelösten Sauerstoff auszutreiben, wurde mit einer Gaslanze für 1 h Argon über eine Fritte in das jeweilige Lösungsmittel eingeleitet. Deuterierte Lösungsmittel (Firma *Eurisotop*) wurden mit Hilfe der Gefrierentgasungstechnik von Sauerstoff befreit und anschließend ebenfalls über Molekularsieb der Porengröße 3 Å oder 4 Å in einem Schlenkgefäß getrocknet und gelagert. Die Lösungsmittel Methanol, THF, DMSO, 1,4-Dioxan und Pyridin wurden von den oben genannten Firmen vorgetrocknet erworben und auf gleiche Weise nachgetrocknet, entgast und gelagert.

6.2 Analytische und präparative Methoden

6.2.1 Präparative Chromatographie

Die Dünnschichtchromatographie (DC) diente als Umsatzkontrolle bzw. Fraktionserkennung und wurde mit analytischen DC-Platten der Firma *Machery Nagel* (Polygram SIL G/UV 254nm) durchgeführt. Die Auftragungen wurden unter UV-Licht sichtbar gemacht und falls notwendig, wurden UV-inaktive Substanzen mit einer verdünnten wässrigen Kaliumpermanganat-Lösung eingefärbt. Die Säulenchromatographische Aufreinigung wurde mit Silica 60 (Korngröße 0,040–0,063 μm) durchgeführt. Im Falle von oxidations- oder hydrolyseempfindlichen Substanzen wurde das Silica 60 im Trockenschrank bei 80 °C für mindestens 24 h vorgetrocknet und mehrfach durch Evakuierung in der verwendeten Glassäule entgast.

6.2.2 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die dargestellten NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur an einem *BRUKER AV-300* (^1H : 299,6 MHz, ^{13}C : 75,3 MHz, ^{31}P : 121,3 MHz), *BRUKER AV-400* (^1H : 400,2 MHz, ^{13}C : 100,6 MHz, ^{31}P : 162,0 MHz) oder *BRUKER AS-400* mit Cryostat-Probenkopf (^1H : 400,2 MHz, ^{13}C : 100,6 MHz, ^{31}P : 162,0 MHz) am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) aufgenommen. Die Festkörper-NMR-Spektren wurden an einem *Bruker-700* aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist in ppm angegeben und bezieht sich auf die Signale von Tetramethylsilan (^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren), H_3PO_4 (^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren) und CFCl_3 (^{19}F -NMR-Spektren). Für die Referenzierung wurde das Restwasserstoff- bzw. Restkohlenstoffsignal des verwendeten deuterierten Lösungsmittel genutzt. Die Spinmultiplizitäten wurden mit s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und bs (breites Singulett) bezeichnet und nach erster Spektrenordnung ausgewertet. Die jeweiligen Kopplungskonstanten $^nJ(\text{XY})$ wurden in Hertz (Hz) angegeben, wobei n die Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen X und Y sei. Signale, die aufgrund von höheren Ordnungen oder Überlagerungen nicht eindeutig interpretierbar waren, wurden als m (Multiplett) bezeichnet. Die ^1H -Breitbandentkopplung der ^{31}P -NMR-Spektren wurde durch $\{^1\text{H}\}$ gekennzeichnet. Alle gezeigten Spektren wurden mit der Software MestReNova bearbeitet bzw. ausgewertet und die Zuordnung der Signale basiert auf ^1H - ^{13}C -Korrelation (APT) und zweidimensionalen NMR-Experimenten (^1H - ^{13}C -HSQC, ^1H - ^{13}C -HMBC, ^1H - ^{13}C -HMQC, ^1H - ^{31}P -HMBC).

6.2.3 Infrarotspektroskopie (IR)

Für die Aufnahme der Infrarotspektren wurde ein Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer (Alpha Platin/Diamand p-Modul, *Bruker*) in einer mit Argon gefüllten Glovebox genutzt. Vor der entsprechenden Aufnahme wurde eigenständig eine Hintergrundmessung durchgeführt.

6.2.4 Massenspektrometrie (HRMS)

Die hochauflösende Massenspektrometrie (HRMS) wurde am Institut für anorganische Chemie der RWTH Aachen von Frau Brigitte Pütz durchgeführt. Hierzu wurde ein LTQ-Orbitrap XL-Spektrometer (*Thermo Fisher Scientific*) mit der Elektrosprayionisationstechnik (ESI) im positiven Messmodus verwendet. Als Lösungsmittel diente Acetonitril und DCM. Die gemessenen Massen der Molekülonen (atomare Maßeinheit pro Elementarladung m/z) und die entsprechenden Isotopen-Muster wurden mit den jeweiligen simulierten Massen/Isotopen-Muster mit Hilfe des Rechentools *envipat* (<https://www.envipat.eawag.ch> abgerufen am 15.08.2023) miteinander abgeglichen.

6.2.5 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (OES-ICP)

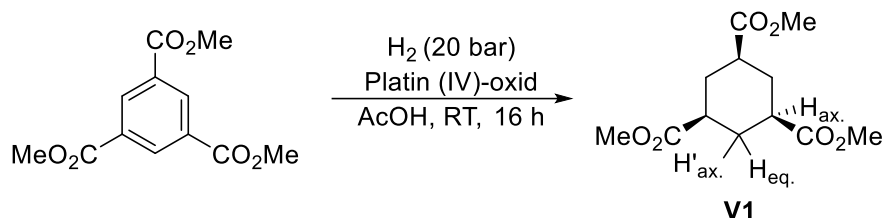
Die OES-ICP-Messungen wurden am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) mit einem Spectroblue Spektrometer (*SPECTRO Analytical Instruments GmbH*) von Frau Heike Bergstein durchgeführt. Das OES-ICP Spektrometer wird zur quantitativen Bestimmung mit einer Referenzlösung bekannten Gehalts regelmäßig kalibriert. Die Bestimmungsgrenze des Geräts liegt bei ca. 10 ppt. Für die Probenvorbereitung wurde in ein 5-mL-Fläschchen mit Schraubdeckelverschluss ca. 35 mg Mesitylen (interner Standard NMR) und 1,0 mL 1,4-Dioxan (Verdünnung) eingewogen. Die zu analysierende Reaktionslösung wurde vollständig in dieses Fläschchen überführt und die Masse der Probe notiert. Diese Probe wurde anschließend in der Analytikabteilung weiter verdünnt (1:10) und gemessen. Der resultierende ppm-Wert des Rutheniums in der Probe wurde anschließend in die folgende Gleichung eingesetzt, die zusammen mit dem Gesamtgewicht der Probe den Prozentsatz des ausgelaugten Rutheniums ergab:

$$\frac{\text{Ru(ausgelaugt)}}{\text{Ru}_0} = \frac{m(\text{Probe})[\text{g}] \cdot \text{ppm}(\text{Ru}) \cdot 0.1 (\text{Verdünnung})}{M(\text{Ru}) \cdot n(\text{Kat.})} \cdot 100 \%$$

6.3 Synthesevorschriften

6.3.1 Synthesen der Vorstufen (Vx)

Synthese von cis,cis-1,3,5-Tris(methoxycarbonyl)cyclohexan (V1)^[34, 111]



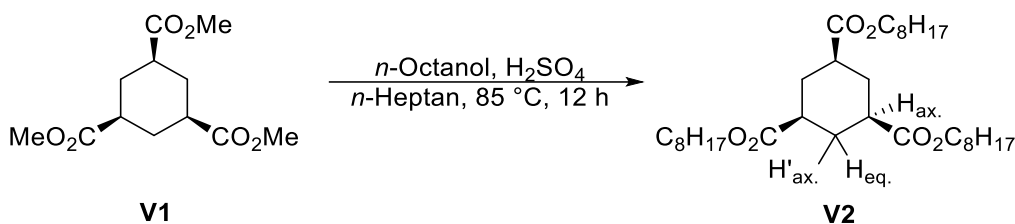
Trimethyl-1,3,5-benzotricarboxylat (12,52 g, 49,63 mmol, 1 eq.) wurde zusammen mit Platin(IV)oxid (0,955 g, 4,21 mmol, 0,08 eq.) im Autoklaven-Reaktor (250 mL) vorgelegt und in Essigsäure (150 mL) suspendiert. Der Autoklav wurde dicht verschlossen und unter intensivem Rühren mit Wasserstoff (20 bar) beschickt. Die Reaktion fand bei Raumtemperatur statt und in den ersten 4 h wurde der Wasserstoffdruck stündlich auf 20 bar nachjustiert. Nach weiteren 12 h wurde die Reaktion beendet, der Autoklav vorsichtig belüftet und das Platin(IV)oxid abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[34]

Ausbeute: 12,31 g (47,16 mmol, 93 %)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 3,68 (s, 9H, CO₂CH₃), 2,39 (tt, ³J_{HH} = 12,5 Hz, ³J_{HH} = 3,1 Hz, 3H, H_{ax.}), 2,29-2,24 (m, 3H, H_{eq.}), 1,53 (q, ³J_{HH} = 12,5 Hz, 3H, H' _{ax.}) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 174,94 (s, CO₂CH₃), 52,36 (s, OCH₃), 42,20 (s, CH), 30,98 (s, CH₂) ppm.

Synthese von *cis,cis*-1,3,5-Tris(octyloxycarbonyl)cyclohexan (V2)^[29]



Zu einer Suspension von *cis,cis*-1,3,5-tris(methoxycarbonyl)cyclohexan **V1** (5,28 g, 20,5 mmol, 1,0 eq.) und *n*-Octanol (18,65 g, 143,19 mmol, 7,0 Äq.) in *n*-Heptan (50 mL) wurden unter intensivem Rühren 5 Tropfen (ca. 250 µl) konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Das Gemisch wurde in einem offenen Reaktionsgefäß auf 85 °C erhitzt und für 12 h gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurden das Lösungsmittel, Nebenprodukte und überschüssiges *n*-Octanol unter vermindertem Druck bei 100 °C abdestilliert. Der Rückstand wurde anschließend in *n*-Pentan (50 mL) aufgenommen und mit einer gesättigten, wässrigen Natriumhydrogencarbonat-Lösung (1 x 30 mL) und nochmals mit H₂O (2 x 30 mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels durch Abdestillieren unter vermindertem Druck konnte das Produkt als farbloses Öl erhalten werden. Die spektroskopischen Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[29]

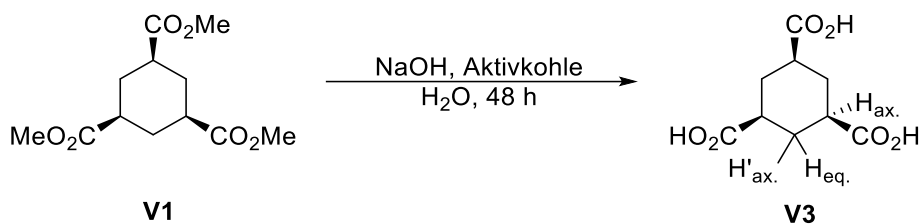
Ausbeute: 10,49 g (18,99 mmol, 93%)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 4,07 (t, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 6H, CO₂CH₂), 2,38 (tt, ³J_{HH} = 12,8 Hz, ²J_{HH} = 3,5 Hz, 3H, H_{ax.}), 2,25 (dt, ³J_{HH} = 12,8 Hz, ²J_{HH} = 3,5 Hz, 3H, H_{eq.}), 1,60 (q, ³J_{HH} = 6,9 Hz, 6H, CO₂CH₂-CH₂), 1,54 (q, ³J_{HH} = 12,8 Hz, 3H, H_{ax.}), 1,42 – 1,14 (m, 36H, (-CH₂)₆), 0,88 (t, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 9H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = 174,38 (s, C=O₂CH₂), 65,02 (s, O-CH₂), 42,18 (s, C-H), 31,92 (s, CH₂), 30,69 (s, CH₂), 29,33 (s, (-CH₂)₅), 29,30 (s, (-CH₂)₅), 28,7 (s, (-CH₂)₅), 26,02 (s, (-CH₂)₅), 22,78 (s, (-CH₂)₅), 14,23 (s, CH₃) ppm.

HRMS (ESI, pos.) C₃₃H₆₁O₆ [M⁰+H]⁺: berechnet: 553,446265 m/z; gemessen: 553,446210 m/z.

Synthese von cis,cis-Cyclohexan-1,3,5-tricarbonsäure (V3)



V1 (774,6 mg, 3,00 mmol, 1 eq), Natriumhydroxid (NaOH) (540 mg, 13,5 mmol, 4,5 eq) und Aktivkohle (400 mg) wurden in VE-Wasser (9 mL) vorgelegt und über 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde anschließend mit Schwefelsäure (3 M) angesäuert und der Suspension 10 mL Diethylether zugegeben. Die Aktivkohle wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Die organische und wässrige Phase wurden getrennt und die wässrige Phase dreifach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweifach mit VE-Wasser (2 mL) gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

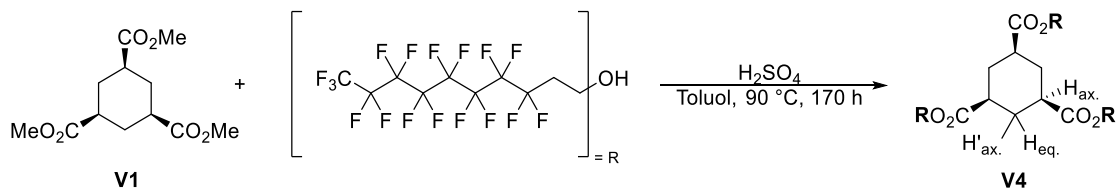
Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[112]

Ausbeute: 589 mg (2,73 mmol, 91 %)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 12,26 (s, 3H, CO_2H), 2,35 (tt, $^3J_{\text{HH}}$ = 12,7 Hz, $^2J_{\text{HH}}$ = 3,8 Hz, 3H, $\text{H}_{\text{ax.}}$), 2,08 (dt, $^3J_{\text{HH}}$ = 12,7 Hz, $^2J_{\text{HH}}$ = 3,8 Hz, 3H, $\text{H}_{\text{eq.}}$), 1,23 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 12,7 Hz, 3H, $\text{H}'_{\text{ax.}}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ = 175,70 (s, $\text{C}=\text{O}$), 40,69 (s, CH), 30,58 (s, CH_2) ppm.

Synthese von cis,cis-1,3,5-Tris(2-(Perfluorooctyl)ethoxycarbonyl)cyclohexan (V4)



V1 (669,6 mg, 2,93 mmol, 1 eq) und 2-(Perfluorooctyl)ethanol (3610 mg, 9,94 mmol, 3,8 eq) wurden gemeinsam mit 15 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4) in einem Rundkolben in Toluol (50 mL) vorgelegt und für 170 h im offenen Rundkolben bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 0 °C heruntergekühlt, der Niederschlag abfiltriert und dreifach mit kaltem Toluol gewaschen. Das Produkt wurde in heißem Wasser gelöst, in der Kälte ausgefällt

und das Wasser durch Zentrifugieren vom Produkt getrennt. Nach dreifachem Waschen des Produkts mit Wasser wurde das im Produkt verbliebene 2-(Perfluorooctyl)ethanol durch Sublimieren bei 90 °C und 0.1 mbar vom Produkt getrennt. Das Produkt wurde als schwach brauner wachsartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2,54 g (1,63 mmol, 63 %)

^1H NMR (400 MHz, Aceton- d_6) δ = 4,46 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,0 Hz, 6H, CO_2CH_2), 2,78-2,49 (bm, 9H, CH_2CF_2 , H_{ax}), 2,28 (td, $^3J_{\text{HH}}$ = 12,8 Hz, $^2J_{\text{HH}}$ = 3,9 Hz, 3H, H_{eq}), 1,46 (q, 3J = 12,8 Hz, 3H, H'_{ax}) ppm.

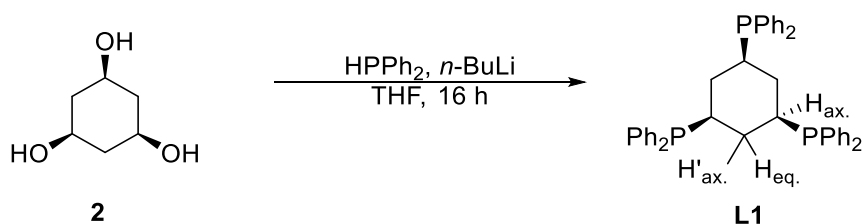
^{13}C NMR (101 MHz, Aceton- d_6) δ = 210,19 (s, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), 174,39 (s, CO_2H), 69,39 (s, O-CH_2), 55,19-54,20 (m, CH , CF_2), 42,07 (m, CH_2) ppm.

^{19}F NMR (377 MHz, DMSO- d_6) δ = -81,71 (t, $^3J_{\text{FF}}$ = 10,4 Hz, 9F, CF_3), -114,01 (dt, $^3J_{\text{FF}}$ = 18,9 Hz, $^3J_{\text{HF}}$ = 38,1 Hz 6F, $\text{CH}_2\text{-CF}_2$), -122,24 - (-126,80)(s, 36F, $-(\text{CF}_2)_5$ -) ppm.

HRMS (ESI, pos.) $\text{C}_{39}\text{H}_{21}\text{F}_{51}\text{O}_6$ $[\text{M}^0+\text{Na}^+]^+$: berechnet: 1577,0416 m/z; gemessen: 1577,0425 m/z.

6.3.2 Synthesen der Cyclohexylliganden (td-R¹-pcy-R²) (L_x)

Die Liganden (td-Ph-pcy-CO₂Na) (**L11**), (td-Ph-pcy-CH₂OMe) (**L13**), (td-Ph-pcy-CH₂OC₈H₁₇) (**L14**) und (td-Ph-pcy-CH₂OEtOMe) (**L15**) wurden nach einer Literaturvorschrift^[30b] synthetisiert und als Rohprodukt nach der Entfernung der Mo(CO)₃-Schutzgruppe direkt in den anschließenden Komplexierungen mit Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) zu den entsprechenden Komplexen (**C-L_x**) umgesetzt. Nach Entschützung wurde eine NMR-spektroskopische Umsatzkontrolle (³¹P{¹H}-Spektrum) durchgeführt, worauf hin die Komplexierung stattfand. Die Charakterisierungen der entsprechenden Komplexe (**C-L_x**) sind unter den Vorschriften in Kapitel 7.2.4 zu finden. Der Ligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethane (triphos) wurde kommerziell erworben (Sigma-Aldrich /Merck), das entsprechende Silizium-Derivat wurde freundlicherweise von Niklas Westhues und Niklas Gaelings zur Verfügung gestellt und nach einer Literaturbekannten Synthese hergestellt.^[113] Die Synthese von [Ru(triphos)(tmm)] erfolgte ebenfalls nach einer im Arbeitskreis entwickelten Literaturvorschrift.^[20e]

Synthese von *cis,cis*-1,3,5-Tris(diphenylphosphino)cyclohexan (**L1**)^[31a]

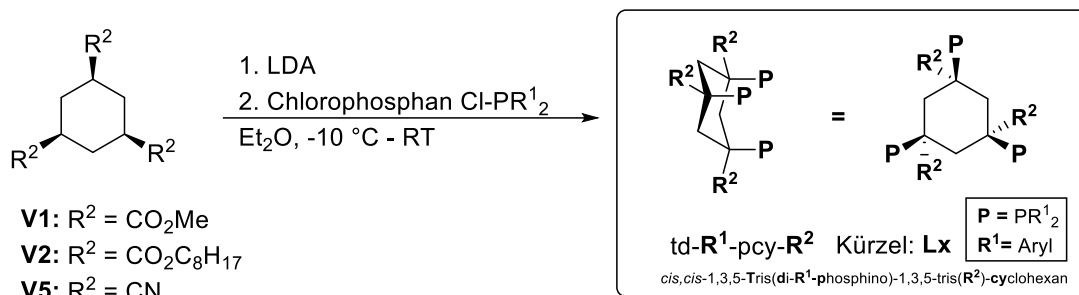
cis, cis-1,3,5-Cyclohexantritosylat (**2**) (1,80 g, 3,0 mmol, 1 eq.) wurde in THF (40 mL) suspendiert und Diphenylphosphin (2,11 mL, 12,1 mmol, 4 eq.) zugegeben. Eine Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (4,85 mL, 2,50 M, 12,1 mmol, 4 eq.) wurde mit Hilfe einer Spritzenpumpe (10 mL·h⁻¹), tropfenweise zugegeben. Es erfolgte ein Farbumschlag von orange zu rot. Die Lösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das überschüssige *n*-Butyllithium mit entgastem Wasser (20 mL) gequenched. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether (20 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel der vereinten organischen Phasen wurden unter vermindertem Druck entfernt und es verblieb ein farbloses Öl. Dieses wurde in wenig Dichlormethan (DCM) aufgenommen und säulenchromatographisch aufgereinigt. (Silica 60, *n*-Pentan als Eluent) Das Produkt verblieb dabei auf dem Silica und wurde durch Zugabe von DCM vom Silica getrennt. Die farblose Lösung wurde *in vacuo* getrocknet und das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden. Die spektroskopischen Daten entsprechen der Literatur.^[26, 31a]

Ausbeute: 96,0 mg (0,15 mmol, 5 %)

^1H NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ = 7,36-7,18 (m, 30H, C₆H₅), 2,29 (m, 3H, H_{ax.}), 1,71 (m, 3H, H_{eq.}), 1,09 (m, 3H, H'_{ax.}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ = -4,52 (s, 3P) ppm.

Für weitere spektroskopische Daten siehe *Steimann et al.*^[26, 31a]

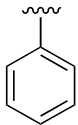
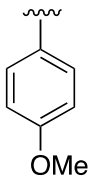
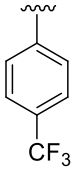
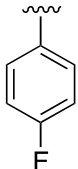
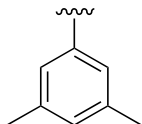
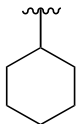
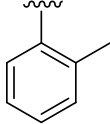
Allgemeine Synthesevorschrift^[29]: Cyclohexylliganden (td- R^1 -pcy- R^2) (L2-6, L9 und L12)


Zu einer Suspension (gelb) von Lithium di-*iso*-propylamid (LDA) (0,6427 g, 6,0 mmol, 3,00 eq.) in trockenem, entgastem Diethylether (20 mL) wurde bei $-10\text{ }^\circ C$ ($T_{Kryostat}$ soll = $-13\text{ }^\circ C$) unter intensivem Rühren innerhalb von 1 h mit Hilfe einer Spritzenpumpe eine Lösung (Ansätze **L2-7**) aus *cis,cis*-Trimethyl-1,3,5-Cyclohexantricarboxylat **V1** (0,5164 g, 2,00 mmol, 1,00 eq.) in Diethylether (5 mL) bzw. (Ansatz **L12**) *cis,cis*-1,3,5-Tris(octyloxycarbonyl)cyclohexan **V2** (1,106 g, 2,00 mmol, 1 eq.) in Diethylether (5 mL) bzw. (Ansatz **L9**) *cis,cis*-1,3,5-Tris(carbonitril)cyclohexan **V5** (318.4 mg, 2,0 mmol, 1 eq.) in Diethylether (5 mL) zugetropft. Die Suspension färbte sich dabei intensiv orange/rot. Nach weiteren 2 h Rühren bei $-10\text{ }^\circ C$ wurde eine Lösung des entsprechenden Chlorophosphans ($Cl-PR^1_2$) (6,0 mmol, 3 eq.) in Diethylether (5 mL) unter anhaltender Kühlung innerhalb von 1 h mit Hilfe einer Spritzenpumpe zugetropft, wobei ein farbloser bis cremefarbener Feststoff ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel etwa zur Hälfte durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Das Produktgemisch wurde mit Hilfe einer Spritze und Kanüle mit entgastem H_2O (5 mL), wässriger HCl_{aq} (0,1 mL 30 %ige HCl_{aq} in 4,0 mL entgastem H_2O)^b und nochmals H_2O (3 x 4 mL) gewaschen. Durch Zugabe von *n*-Pentan (5 mL) wurde das Produkt als schwach gelber Feststoff ausgefällt. Der abfiltrierte Feststoff wurde nochmals mit *n*-Pentan^c (3 x 5 mL) gewaschen (Teflon-Filter mit Kanüle) und nach vollständigem Trocknen *in-vacuo* wurde ein farbloser Feststoff erhalten. (Daten zu den Ansätzen siehe Tabelle 32 und Tabelle 33) Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[23c]

^b Alternativ zu der HCl_{aq} kann auch mit gesättigter NH_4Cl_{aq} gearbeitet werden, siehe hierzu: b) M. A. J. Lorberg, Master thesis, RWTH Aachen **2022**.

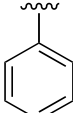
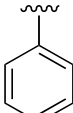
^c Bei Ligand **L3**, **L5** und **L12** wurde mit wenig Ethanol und Methanol anstatt *n*-Pentan bei der Aufarbeitung gearbeitet.

Tabelle 32: Ausbeute und Ansatzgrößen für die Synthesen der Cyclohexylliganden (**L2-6**) ($R^2 = CO_2Me$).

Chlorophosphan					Produkt (Ligand)			
Nr./ Name	R^1 (Struktur)	n [mmol]	m [mg]	M [g mol ⁻¹]	n [mmol]	m [mg]	M [g mol ⁻¹]	Ausbeute [%]
L2 Ph		12,00	2647,6	220,64	1,61	1305	810,80	40
L3 Ph- <i>p</i> -OMe		6,00	1684,1	280,69	0,46	453	990,96	23
L4 Ph- <i>p</i> -CF ₃		6,00	2139,8	356,63	0,26	311	1218,79	13
L5 Ph- <i>p</i> -F		6,00	1539,7	256,62	0,13	123	918,75	7
L6 Xyl		6,00	1660,4	276,74	0,89	876	979,13	45
L7 Cy		6,00	1396,4	232,73	0,45	382	847,09	23
- Ph- <i>p</i> -CH ₃		6,00	1492,1	248,69	-	-	894,96	kein Produkt

L2-3 und **L5-7**: Diese Liganden wurden im Rahmen meines Forschungspraktikums und während meiner Masterarbeit im AK Klankermayer erstmalig beschrieben und synthetisiert. Noch fehlende spektroskopische Daten für die Charakterisierung wurden während der Zeit meiner Doktorarbeit von mir ergänzt und ausgewählte Synthesen wurden wiederholt.

Tabelle 33: Ausbeute und Ansatzgrößen für die Synthesen der Cyclohexylliganden (**L9** und **L12**).

Chlorophosphan					Produkt (Ligand)			
Nr./ Name	R ¹ (Struktur)	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>M</i> [g mol ⁻¹]	<i>n</i> [mmol]	<i>m</i> [mg]	<i>M</i> [g mol ⁻¹]	Ausbeute [%]
L9 R ¹ = Ph R ² = CN		6,00	1323,8	220,64	1,64	1167	711,2	82
L12 R ¹ = Ph R ² = CO ₂ C ₈ H ₁₇		6,00	1323,8	220,64	1,42	1570	1105,6	71

L12: Dieser Ligand wurde während meiner Masterarbeit im AK Klankermayer erstmalig beschrieben und synthetisiert.

L2

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ = 7,38 (t, ³*J*_{HH} = 7,4 Hz, 6H, *p*-C₆H₅), 7,31 (t, ³*J*_{HH} = 7,4 Hz, 12H, *m*-C₆H₅), 7,23-7,19 (m, 12H, *o*-C₆H₅), 3,19 (s, 9H, CO₂Me), 3,16-3,15 (m, 3H, H_{eq}), 1,48-1,44 (m, 3H, H_{ax}) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, THF-*d*₈) δ = 173,69 (d, ²*J*_{PC} = 3,0 Hz, CO₂Me), 136,22 (d, ¹*J*_{PC} = 23,7 Hz, *ipso*-C₆H₅), 135,74 (d, ²*J*_{PC} = 22,5 Hz, *o*-C₆H₅), 129,85 (s, *p*-C₆H₅), 129,18 (d, ³*J*_{PC} = 7,4 Hz, *m*-C₆H₅), 51,45 (O-Me), 47,48 (dt, ¹*J*_{PC} = 28,1, ³*J*_{PC} = 9,6 Hz, C_q), 38,76 (t, ²*J*_{PC} = 19,0 Hz, CH₂C_q) ppm.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ = 28,72 (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) C₄₈H₄₅P₃O₆ [M⁰+H⁺]⁺: berechnet: 811,2463 m/z; gemessen: 811,2483 m/z.

L3

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ = 7,19-7,10 (m, 12H, C₆H₄), 6,84 (d, ³*J*_{HH} = 8,3 Hz, 12H, C₆H₄), 3,83 (s, 18H, Ar-OMe), 3,22 (s, 9H, CO₂Me), 3,07 (m, 3H, H_{eq}), 1,31 (m, 3H, H_{ax}) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, THF-*d*₈) δ = 174,16 (s, C=O₂Me), 161,70 (s, Ar-C-OMe), 137,31 (d, ¹*J*_{PC} = 23,8 Hz, *ipso*-C₆H₄), 127,42 (d, ²*J*_{PC} = 21,4 Hz, *o*-C₆H₄), 114,84 (d, ³*J*_{PC} = 8,1 Hz, *m*-C₆H₄), 55,52 (s, -OMe^{Ar}), 51,52 (s, O-Me), 48,9-45,97 (m, C_q), 38,26 (d, ²*J*_{PC} = 18,6 Hz, CH₂) ppm.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ = 26,14 (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) $C_{54}H_{57}P_3O_{12}$ $[M^0+H^++CH_2Cl_2]^+$: berechnet: 1077,2640 m/z; gemessen: 1077,2709 m/z.

L4

1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7,58 (d, $^3J_{HH}$ = 8,1 Hz, 12H, *o*- C_6H_4), 7,43 (m, 12H, *m*- C_6H_4), 3,25 (s, 9H, CO_2Me), 3,09 (dq, 2J = 14,5 Hz, $^3J_{HH}$ = 4,0 Hz, 3H, $H_{eq.}$), 1,83 (dt, $^2J_{HH}$ = 14,5 Hz, 3J = 9,8 Hz, 3H, $H_{ax.}$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 172,93 (s, $\underline{C}O_2Me$), 139,09 (d, $^1J_{PC}$ = 25,6 Hz, *ipso*- $\underline{C}_6H_4$), 135,8 (d, $^2J_{PC}$ = 14,5 Hz, *o*- $\underline{C}_6H_4$), 132,71-131,42 (m, *p*- $\underline{C}_6H_4$), 125,81 (m, *m*- $\underline{C}_6H_4$), 123,10 (s, $\underline{CF}_3$), 52,21 (s, O- $\underline{Me}$), 46,90-46,41 (m, $\underline{C}_q$), 37,81-37,33 (m, $\underline{CH}_2$) ppm.

^{19}F NMR (376 MHz, CD_2Cl_2) δ = -63,33 (s, 18F) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ = 26,01 (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) $C_{54}H_{39}P_3O_6F_{18}$ $[M^0+K^+]^+$: berechnet: 1257,1304 m/z; gemessen: 1257,1284 m/z.

L5

1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7,28 (qd, $^3J_{HH}$ = 6,4 Hz, $^3J_{HH}$ = 3,8 Hz, 12H, C_6H_4), 7,09-6,99 (m, 12H, C_6H_4), 3,24 (s, 9H, $CO_2\underline{Me}$), 3,02 (dd, $^2J_{HH}$ = 14,3 Hz, 3H, $H_{eq.}$), 1,41 (dt, $^2J_{HH}$ = 14,3 Hz, 3H, $H_{ax.}$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 173,44 (s, $\underline{C}O_2Me$), 165,54 (s, *p*- $\underline{C}_6H_4$), 163,05 (m, *ipso*- $\underline{C}_6H_4$), 137,30 (m, *o*- $\underline{C}_6H_4$), 116,19 (m, *m*- $\underline{C}_6H_4$), 51,98 (s, O- $\underline{Me}$), 38,43-36,17 (m, $\underline{CH}_2$) ppm.

^{19}F NMR (376 MHz, Chloroform-*d*₁) δ = -110,25 (m, Ar-F) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ = 25,97 (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) $C_{48}H_{39}P_3O_6F_6$ $[M^0+Ag^+]^+$: berechnet: 1025,0910 m/z; gemessen: 1025,1076 m/z.

L6

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 7,01 (d, $^3J_{\text{HP}}$ = 6 Hz 12H, *o*-Ar-H), 6,98 (s, 6H, *p*-Ar-H), 3,20 (s, 9H, CO_2Me), 3,02 (dq, $^2J_{\text{HH}}$ = 14 Hz, $^3J_{\text{HP}}$ = 4 Hz, 3H, $\text{H}_{\text{eq.}}$), 2,24 (s, 36H, Ar- CH_3), 1,94 (dt, $^2J_{\text{HH}}$ = 14 Hz, $^3J_{\text{HP}}$ = 10 Hz, 3H, $\text{H}_{\text{ax.}}$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ = 173,67 (s, $\text{C}_{\text{O}_2\text{Me}}$), 137,89-137,84 (m, C_6H_3), 133,16-132,79 (m, C_6H_3) 131,42 (s, C_6H_3), 51,88 (s, - OMe), 51,29 (s, CH_2), 21,64 (s, Ar- CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ = 27,86 (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) $\text{C}_{60}\text{H}_{69}\text{P}_3\text{O}_6$ $[\text{M}^0+\text{H}^+]^+$: berechnet: 979,4341 m/z; gemessen: 979,4344 m/z.

L7

^1H NMR (400 MHz, CD_2Cl_2) δ = 3,59 (s, 9H, CO_2Me), 3,03 (d, $^3J_{\text{H}}$ = 14,1 Hz, 3H, $\text{H}_{\text{eq.}}$), 1,97 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 10,6 Hz, 6H, PC-H), 1,86-1,55 (m, 33H, $\text{H}_{\text{eq.}}$, $\text{H}_{\text{ax.}}$), 1,38-1,09 (m, 30H, $\text{H}_{\text{ax.}}$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, THF- d_8) δ = 174,35 (s, $\text{C}_{\text{O}_2\text{Me}}$), 51,29 (s, O- Me), 44,76 (dt, $^1J_{\text{PC}}$ = 34,0 Hz, $^1J_{\text{PC}}$ = 9,0 Hz, C_q), 38,17 (t, $^2J_{\text{PC}}$ = 23,6 Hz, CH_2), 34,20 (d, $^1J_{\text{PC}}$ = 20,6 Hz, C_6H_{11}), 31,02 (d, $^2J_{\text{PC}}$ = 11,5 Hz, C_6H_{11}), 28,65 (dd, $^4J_{\text{PC}}$ = 9,7 Hz, C_6H_{11}), 27,37 (s, C_6H_{11}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ = 50,95 (s, 3P) ppm.

L9

^1H NMR (400.1 MHz, Chloroform- d_1) δ = 7,60-7,53 (m, 12H, *o*- C_6H_5), 7,43 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,4 Hz, 6H, *m*- C_6H_5), 7,34 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,4 Hz, 12H, *p*- C_6H_5), 2,21 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 13,8 Hz, 3H, $\text{H}_{\text{eq.}}$), 1,90-1,85 (m, 3H, $\text{H}_{\text{ax.}}$) ppm.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- d_1) δ = 22,54 (s, 3P) ppm.

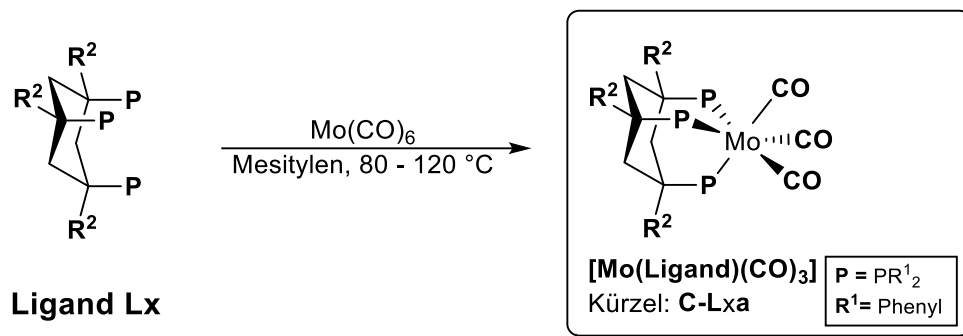
L12

^1H NMR: (400 MHz, THF- d_8) δ = 7,38 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,2 Hz, 6H, C_6H_5), 7,29 (m, 12H, C_6H_5), 7,21 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,2 Hz, 12H, C_6H_5), 3,61 (t, 3J = 6,3 Hz, 6H, O- CH_2 -), 3,17 (m, 3H, $\text{H}_{\text{eq.}}$), 1,41 (m, 3H, $\text{H}_{\text{ax.}}$) 1,34 – 1,16 (m, 36H, CH_2), 0,91 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,0 Hz, 9H, - CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (162 MHz, THF- d_8) δ = 28,12 (s, 3P) ppm.

6.3.3 Synthesen der Cyclohexylkomplexe $[\text{Mo}(\text{td-R}^1\text{-pcy-R}^2)(\text{CO})_3]$

[Triscarbonyl(cis,cis-1,3,5-Tris(diphenylphospino)cyclohexyl-1,3,5-tris(R^2))Molybdän]-Komplexe (C-L1a C-L2a und C-L9a)^[23c, 37c, 37e]



Molybdänhexacarbonyl (1,00 eq.) und der jeweilige Cyclohexylligand (**L1**, **L2**, **L9**, **L12**) (1,00 eq.) wurden in 50 mL (Ansatz mit **L2**) bzw. 2,5 mL (Ansatz mit **L1**, **L9** und **L12**) Mesitylen vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde in einem Ölbad zunächst auf 80 °C erhitzt und anschließend langsam auf 120 °C erhitzt. Zu Beginn der Reaktion war eine deutliche Gasentwicklung (Kohlenstoffmonoxid, CO) zu erkennen, welche bei fortschreitender Reaktion geringer wurde. Das Produkt fiel als farbloser Feststoff aus. Nach 3,5 h wurde die Reaktion durch herunterkühlen der Reaktionslösung in einem Eisbad beendet und das Lösungsmittel bei großen Ansätzen in der Kälte abfiltriert, bei kleinen Ansätzen bei vermindertem Druck entfernt. Der Feststoff wurde mehrmals mit wenig *n*-Pentan gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten. Die Ansatzgrößen und Ausbeuten sind in Tabelle 34 dargestellt. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[23c, 37c, 37e]

Tabelle 34: Ansatzgrößen und Ausbeuten für die Komplexierung der Liganden mit Mo(CO)_6 .

Cyclohexylligand: Lx				Produkt: [Mo]-Komplex C-Lxa		
Nr.	R^2 (Name)	<i>m</i> [mg]	<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	<i>m</i> [mg]	<i>M</i> [g·mol ⁻¹]	Y [%]
L1	H	31,8	636,2	24,5	818,1	60
L2	Methylester	2006,1	810,2	1998,2	992,1	81
L9	Nitril	35,6	711,2	31,3	893,1	70
L12	Octylester	186	1105,6	123,3	1285,3	57

C-L1a

¹H NMR (400 MHz, DCM-*d*₂) δ = 7,37 (m, 12H, *m*-C₆H₅), 7,25 (m, 6H, *p*-C₆H₅), 7,12 (t, ³*J*_{HH} = 7,5 Hz, 12H, *o*-C₆H₅), 2,79 (b, 3H, H_{eq}), 2,36-2,14 (m, 3H, PCH), 2,00-1,93 (m, 3H, H_{ax}) ppm.

³¹P {¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂) δ = 23,76 (s, 3P) ppm.

FT-IR (cm⁻¹): 1929, 1824 ν (CO).

C-L2a

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ = 7,40 (m, 12H, *m*-C₆H₅), 7,29 (m, 6H, *p*-C₆H₅), 7,13 (t, ³*J*_{HH} = 7,3 Hz, 12H, *o*-C₆H₅), 3,41-3,35 (m, 3H, H_{eq}), 3,29 (s, 9H, CO₂CH₃), 3,01-2,91 (m, 3H, H_{ax}) ppm.

³¹P {¹H}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ = 43,07 (s, 3P) ppm.

FT-IR (cm⁻¹): 1936, 1849 ν (CO).

C-L9a

¹H NMR (400 MHz, DCM-*d*₂) δ = 7,47-7,41 (m, 18H, *p,m*-C₆H₅), 7,25 (t, ³*J*_{HH} = 7,6 Hz, 12H, *o*-C₆H₅), 3,00-2,92 (m, 3H, H_{eq}), 2,88-2,72 (m, 3H, H_{ax}) ppm.

³¹P {¹H}-NMR (162 MHz, DCM-*d*₂) δ = 38,79 (s, 3P) ppm.

FT-IR (cm⁻¹) 1954, 1863 ν (CO).

Für weitere spektroskopische Daten von **C-L1a**, **C-L2a** und **C-L9a** siehe *Mayer et al.*^[23c, 37c, 37e]

C-L12a

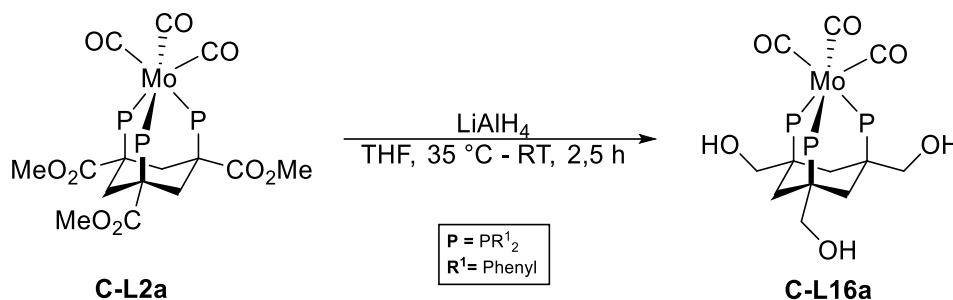
¹H NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7,37-7,34 (m, 12H, *m*-C₆H₅), 7,27 (m, 6H, *p*-C₆H₅), 7,14 (t, ³*J*_{HH} = 7,6 Hz, 12H, *o*-C₆H₅), 3,73 (t, ³*J*_{HH} = 6,6 Hz, 6H, O-CH₂), 3,12 – 2,92 (m, 3H, H_{eq}), 2,51-2,24 (m, 3H, H_{ax}), 1,36-1,12 (m, 36H, -CH₂-_{octyl}), 1,09-0,99 (m, 2H), 0,91 (t, ³*J*_{HH} = 7,0 Hz, 9H, CH₃) ppm.

¹³C NMR (101 MHz, THF-*d*₈) δ = 135,95-135,67 (s, C₆H₄), 129,08-128,91 (s, C₆H₄), 128,01-127,86 (m, C₆H₅), 65,67 (s, O-CH₂-), 48,22-47,94 (m, C_q), 32,36 (m, -CH₂-cy), 29,77 (s, CH₂), 29,68 (s, CH₂), 28,27 (s, CH₂), 27,22 (s, CH₂), 26,22 (s, CH₂), 23,30 (s, CH₂) 14,45 (s, CH₃) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 42,36$ (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) $\text{C}_{72}\text{H}_{87}\text{O}_9\text{P}_3\text{Mo}$ $[\text{M}^0+\text{H}^+]^+$: berechnet: 1286,4617 m/z; gemessen: 1286,4591 m/z.

Triscarbonyl[*cis,cis*-1,3,5-Tris(di-phenylphosphino)cyclo-hexyl-1,3,5-tris(hydroxymethyl)]Molybdän (C-L16a)^[30b]



C-L2a (2,00 g, 2,02 mmol, 1,00 eq) wurde in THF (65 mL) vorgelegt und eine Lithiumaluminiumhydrid Lösung (LAH) (2 M in THF, 4,00 mL, 8,00 mmol, 4,00 eq) zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension für 1,5 h auf 35 °C erwärmt und anschließend auf 0 °C abgekühlt. Zur Hydrolyse des Produkts sowie des überschüssigen LAH wurde langsam wässrige HCl (14,1 mL, 3,3 M) zugegeben. Nach Phasentrennung wurden die wässrige und organische Phase getrennt und die wässrige Phase dreifach mit THF (15 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über 15 h über Calciumoxid (CaO) getrocknet, die Lösung abfiltriert und das CaO zweifach mit THF (15 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt, der verbleibende Feststoff in THF (3 mL) gelöst und mit *n*-Pentan (30 mL) ausgefällt. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und der Feststoff zweifach mit *n*-Pentan (10 mL) gewaschen. Das Produkt wird als farbloser bis schwach-gelber Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[30b]

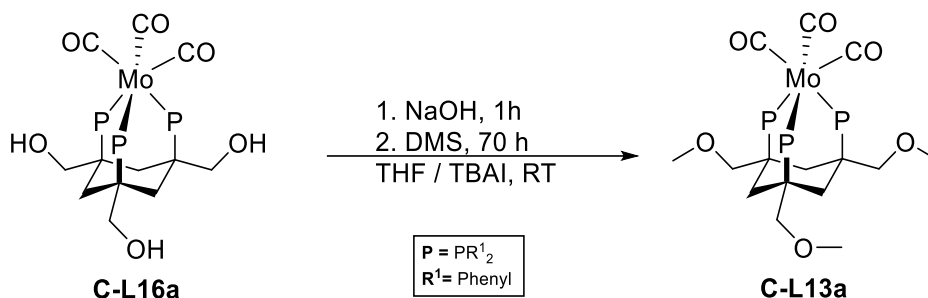
Ausbeute: bis zu 1,750 g (1,94 mmol, 96 %)

^1H NMR (400 MHz, $\text{THF-}d_8$) $\delta = 7,35$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 12H, *m*- C_6H_5), 7,24 (m, 6H, *p*- C_6H_5), 7,09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8$ Hz, 12H, *o*- C_6H_5), 4,00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz, 3H, OH), 3,70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz, 6H, CH_2OH), 2,89-2,68 (m, 3H, H_{eq}), 1,78 (m, 3H, H_{ax}) ppm.

^{31}P { ^1H }-NMR (162 MHz, $\text{THF-}d_8$) $\delta = 46,93$ (s, 3P) ppm.

FT-IR(cm^{-1}) 1932, 1844 $\nu(\text{CO})$.

Triscarbonyl[*cis,cis*-1,3,5-Tris(di-phenylphospino)cyclo-hexyl-1,3,5-tris(methoxymethyl)]Molybdän (C-L13a) ^[30b]



Zu einer Suspension von **C-L16a** (330 mg, 363 μmol , 1,00 eq) und Tetrabutylammoniumiodid (TBAI) (42,2 mg, 114 μmol , 0,30 eq) in THF (37 mL) wurde unter intensivem Rühren eine wässrige NaOH-Lösung (19 M, 2,1 mL, 39,9 mmol, 110 eq) zugegeben und die Suspension für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Dimethylsulfat (DMS) (1,91 mL, 20,17 mmol, 55,0 eq) zugegeben und die Reaktionslösung für 70 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde dem Reaktionsgemisch konzentrierte Ammoniaklösung (1,1 mL) zugegeben und das Gemisch weitere 45 min gerührt, um überschüssiges DMS zu quenchen. Dem Gemisch wurden weitere 5 mL Wasser zugegeben, und weitere 5 min gerührt. Die wässrige Phase wurde entnommen, die organische Phase auf 3,6 mL eingeeengt und 20 mL Wasser hinzugegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde aufgefangen und dreifach mit Wasser (5 mL) gewaschen. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[30b]

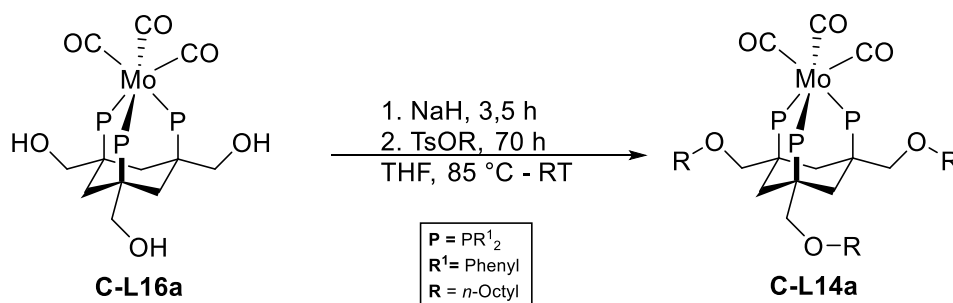
Ausbeute: 307 mg (324 μmol , 89 %)

^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d_1) δ = 7,32 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 12H, *m*-C₆H₅), 7,27 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 6H, *p*-C₆H₅), 7,13 (m, 12H, *o*-C₆H₅), 3,52 (s, 6H, -CH₂OCH₃), 3,26 (s, 9H, -OCH₃), 2,78-2,58 (m, 3H, H_{eq.}), 2,00-1,91 (m, 3H, H_{ax.}) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, Chloroform- d_1) δ = 45,03 (s, 3P) ppm.

FT-IR(cm⁻¹) 1935, 1844 $\nu(\text{CO})$.

[Mo(td-Ph-*pcy*-CH₂OC₈H₁₇)(CO)₃]-Komplex (C-L14a)^[30b]



Natriumhydrid (NaH) (52,8 mg, 2,2 mmol, 6,00 eq) und **C-L16a** (330 mg, 0,36 mmol, 1,00 eq) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in THF (46 mL) über 3,5 h auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde der in THF (40 mL) gelöste *n*-octyl-Tosylester (2,20 mmol, 6,00 eq) zugegeben und die Reaktionslösung weitere 70 h unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Nach Beenden der Reaktion wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, der Feststoff dreifach mit *n*-Pentan (7,5 mL) und dreifach mit VE-Wasser (7,5 mL) gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff am Vakuum getrocknet und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 448 mg (278 μmol , 77 %)

C-L14a

¹H NMR (400 MHz, THF-d₈) δ = 7,37-7,30 (m, 12H, *o*-C₆H₅), 7,26 (t, ³*J*_{HH} = 7,3 Hz, 6H, *p*-C₆H₅), 7,10 (t, ³*J*_{HH} = 7,3 Hz, 12H, *m*-C₆H₅), 3,54 (s, 6H, C_{cy}-CH₂-O), 3,29 (t, ³*J*_{HH} = 6,5 Hz, 6H, O-CH₂-), 2,97-2,72 (m, 3H, H_{eq}), 1,91-1,82 (m, 3H, H_{ax}), 1,53 (m, 6H, O-CH₂-CH₂), 1,37-1,22 (m, 30H, (-CH₂)₅ octyl), 0,87 (t, ³*J*_{HH} = 6,7 Hz, 9H, -CH₃ octyl) ppm.

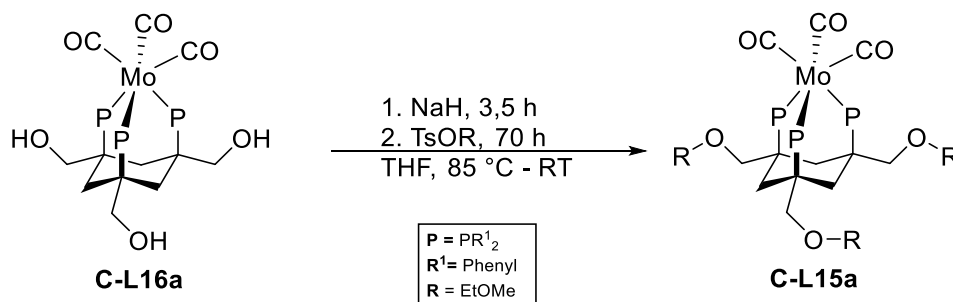
¹³C NMR (101 MHz, THF-d₈) δ = 137,03 (m, *ipso*-C₆H₄), 129,38 (m, *o*-C₆H₅), 128,20 (m, *m*-, *p*-C₆H₅), 76,52 (m, C_{cy}-CH₂-O), 72,53 (s, -O-CH₂-octyl), 40,07 (m, C_q), 33,13 (m, -CH₂-C_{cy}), 31,06 (m, -O-CH₂-CH₂-octyl, -CH₂-octyl), 30,81 (s, -CH₂-octyl), 30,55 (s, -CH₂-octyl), 27,45 (s, -CH₂-octyl), 23,79 (s, -CH₂-octyl), 14,71 (s, -CH₃) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, THF-d₈) δ = 45,57 (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) C₇₂H₉₃O₆P₃Mo [$\text{M}^0 + \text{H}^+$]⁺: berechnet: 1244,5239 m/z; gemessen: 1244,5254 m/z.

FT-IR (cm⁻¹) 1936, 1844 $\nu(\text{CO})$.

[Mo(td-Ph-*pcy*-CH₂OEtOMe)(CO)₃]-Komplex (C-L15a) ^[30b]



Natriumhydrid (NaH) (52.8 mg, 2.2 mmol, 6,00 eq) und **C-L16a** (330 mg, 0,36 mmol, 1,00 eq) wurden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in THF (46 mL) über 3,5 h auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlen der Reaktionslösung wurde der in THF (40 mL) gelöste Tosylester des entsprechenden Alkohols (2,20 mmol, 6,00 eq) zugegeben und die Reaktionslösung weitere 70 h unter Rühren auf 85 °C erhitzt. Nach Beenden der Reaktion wurde das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt, der Feststoff dreifach mit *n*-Pentan (7,5 mL) und dreifach mit VE-Wasser (7,5 mL) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff am Vakuum getrocknet und das Produkt als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[30b]

Ausbeute: bis zu 290 mg (268 µmol, 74 %)

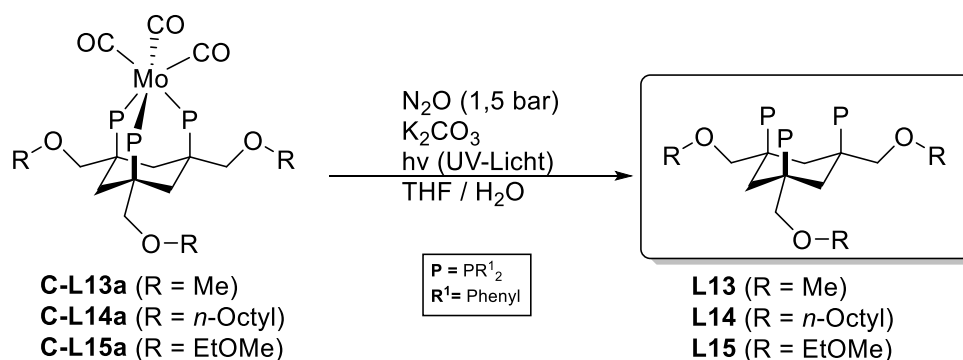
C-L15a

¹H NMR (400 MHz, THF-*d*₈) δ = 7,35 (m, 12H, *o*-C₆H₅), 7,25 (t, ³*J*_{HH} = 7,3 Hz, 6H, *p*-C₆H₅), 7,10 (t, ³*J*_{HH} = 7,3 Hz, 12H, *m*-C₆H₅), 3,61 (b, 6H, CH₂OCH₂), 3,44 (s, 12H, OCH₂CH₂OMe), 3,26 (s, 9H, OCH₃), 2,91-2,70 (m, 3H, H_{eq}), 1,91-1,85 (m, 3H, H_{ax}) ppm.

³¹P {¹H}-NMR (162 MHz, THF-*d*₈) δ = 45,59 (s, 3P) ppm.

FT-IR (cm⁻¹) 1927, 1835 ν (CO).

Für weitere spektroskopische Daten siehe *Stössel et al.*^[30b]

Entschützung: Synthese der freien Cyclohexylliganden (L13-15)^[30b]

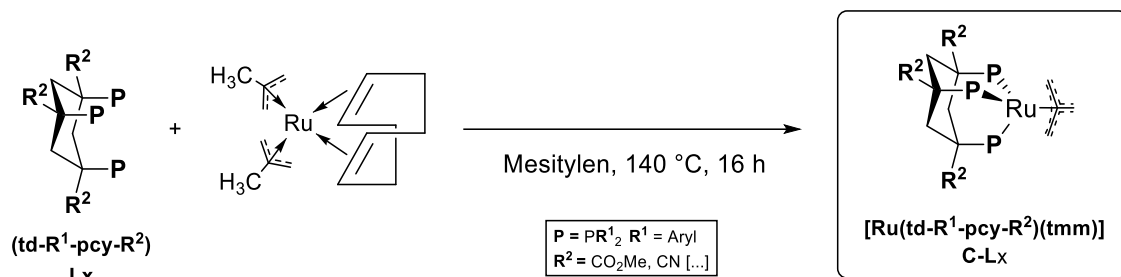
C-L13a-15a (100 mg, 1,00 eq) wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt und in THF (15 ml) gelöst. Zur Lösung wurde eine wässrige Kaliumcarbonat-Lösung (K₂CO₃) (2 M, 1 mL, 2 mmol, 19-25 eq) zugegeben. Im Schlenkrohr wurde daraufhin dreimal die Atmosphäre mittels „Pump-freeze“-Technik ausgetauscht und das Schlenkrohr mit Lachgas (N₂O, 1,2-1,5 bar) gefüllt. Die Reaktion fand unter Bestrahlung einer UV-Lampe (Quecksilberdampf Lampe, 150 W, Original Hanau) statt. Nach 1,5 h und dann nach jeder weiteren Stunde wurde eine Umsatzkontrolle mittels NMR durchgeführt. Bei annähernd Vollumsatz wurde die Reaktion beendet, die wässrige Phase verworfen und die organische Phase 1,5 h über CaO getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und das CaO zweifach mit THF (3 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde bei vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (DCM) (15 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde anschließend für 2 h über Magnesiumsulfat (MgSO₄) getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und das Magnesiumsulfat zweifach mit DCM (3 mL) gewaschen. Das Produkt wurde durch Entfernen des Lösungsmittels bei vermindertem Druck erhalten. Die Liganden wurden als Rohprodukt nach der Entfernung der Mo(CO)₃-Schutzgruppe direkt in den anschließenden Komplexierungen mit Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) zu den entsprechenden Komplexen (**C-Lx**) umgesetzt (siehe folgendes Kapitel). Nach Entschützung wurde lediglich eine NMR-spektroskopische Umsatzkontrolle (³¹P{¹H}-Spektrum) durchgeführt, worauf hin die Komplexierung stattfand. Die Charakterisierungen der entsprechenden Komplexe (allgemein **C-Lx**) sind unter den Vorschriften in Kapitel 7.2.4 zu finden.

L13: ³¹P {¹H}-NMR (162 MHz, DCM-d₂) δ = 28,16 (s, 3P) ppm.

L14: ³¹P {¹H}-NMR (162 MHz, 22 °C, THF-d₈) δ = 30,43 (s, 3P) ppm.

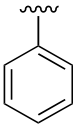
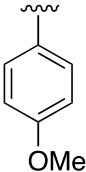
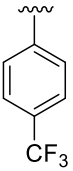
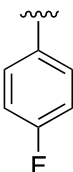
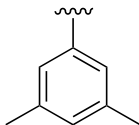
L15: ³¹P {¹H}-NMR (162 MHz, THF-d₈) δ = 30,48 (s, 3P) ppm.

Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.^[30b]

6.3.4 Synthesen der Cyclohexylkomplexe $[\text{Ru}(\text{td-R}^1\text{-pcy-R}^2)(\text{tmm})]$ Allgemeine Synthesevorschrift^[29]: $[\text{Ru}(\text{td-R}^1\text{-pcy-R}^2)(\text{tmm})]$ Komplexe (CL1-15)

Die Einwaagen der Liganden und des Präkursors fand unter einer Argonatmosphäre in einer Glovebox statt. Der entsprechende Cyclohexylligand (**L1** - **L15**, allgemein **Lx**) (1,00 eq.) wurde zusammen mit Bis(2-methylallyl)(1,5-cyclooctadien)ruthenium(II) ($\text{Ru}(\text{cod})(\text{methylallyl})_2$) (1,00 eq.) in einem Schlenkkolben vorgelegt. Nach Zugabe von Mesitylen (3,0 ml) wurde die Suspension unter intensivem Rühren für 16 h auf 140 °C erhitzt. Nach kurzer Zeit waren ein vollständiges Lösen der Edukte, sowie eine Rotfärbung der Lösung zu erkennen. Kurz darauf fiel ein schwach-brauner Feststoff aus. Nach Beenden der Reaktion wurde das Lösungsmittel abfiltriert und der Feststoff dreifach mit *n*-Pentan und kaltem Methanol (2,0 mL) gewaschen. Nach vollständiger Trocknung des Feststoffs *in vacuo* wurde der entsprechende Komplexe als schwach-brauner bis violetter Feststoffe erhalten. (Daten zu den Ansätzen mit Ausbeuten siehe Tabelle 35 und Tabelle 36)

Tabelle 35: Ausbeuten und Ansatzgrößen der Synthesen der Komplexe (C-L2 - 7).

Cyclohexylligand (td- R^1 -pcy-CO ₂ Me)					Produkt (Komplex)		
Nr.	R^1 (Struktur)	R^1 (Name)	m [mg]	M [g mol ⁻¹]	m [mg]	M [g mol ⁻¹]	Ausbeute [%]
C-L2		Ph	486,5	810,80	316	956,96	55
C-L3		Ph <i>p</i> -OMe	362,4	990,96	327,1	1146,12	78
C-L4		Ph <i>p</i> -CF ₃	243,7	1218,79	94	1373,95	29
C-L5		Ph <i>p</i> -F	114,0	918,75	103	1073,91	77
C-L6		Xyl	293,7	979,13	100	1134,29	26

C-L2-3 und C-L5-6: Diese Komplexe wurden im Rahmen meines Forschungspraktikums und während meiner Masterarbeit im AK Klankermayer erstmalig beschrieben und synthetisiert. Noch fehlende spektroskopische Daten für die Charakterisierung wurden während der Zeit meiner Doktorarbeit von mir ergänzt und ausgewählte Synthesen wurden wiederholt. **C-L4** wurde erstmalig in dieser Arbeit synthetisiert und charakterisiert.

C-L2

^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ = 7,21 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 12H, C_6H_5), 7,02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 12H, C_6H_5), 6,80 (s, 6H, C_6H_5), 3,49 (s, 9H, O-CH $_3$), 3,32 (m, 3H, $\text{H}_{\text{eq.}}$), 2,52 (m, 3H, $\text{H}_{\text{ax.}}$), 1,25 (s, 6H, tmm-CH $_2$).

^{13}C NMR (126 MHz, CP-MAS) δ = 174,01 (s, CO_2CH_3), 141,05 (m, *ipso*- C_6H_4), 135,32 (m, *o*- C_6H_5), 129,74 (m, *p*- C_6H_5), 123,12 (m, *m*- C_6H_5), 107,22 (s, tmm- C_q), 51,48 (s, O-CH $_3$), 49,70-48,85 (m, C_q , tmm-CH $_2$), 34,29 (m, -CH $_2$ -Cy) ppm.

^{31}P NMR (126 MHz, CP-MAS) δ = 57,18 (s, 3P) ppm.

HR-MS (ESI, pos.) $\text{C}_{52}\text{H}_{51}\text{O}_6\text{P}_3\text{Ru}$ $[\text{M}^0 + \text{H}^+]^+$: berechnet: 966,1942 m/z; gemessen: 966,1961 m/z.

Dieser Komplex ist nicht hinreichend löslich in gängigen deuterierten Lösungsmitteln. Daher wurde für eine Charakterisierung (^{13}C NMR) die Festkörper NMR-Spektroskopie genutzt.

C-L3

^1H NMR (400 MHz, Chloroform- d) δ = 7,00 (s, 12H, C_6H_4), 6,26 (s, 12H, C_6H_4), 3,52 (s, 18H, Ar-OMe), 3,22 (s, 9H, CO_2Me), 2,96-2,86 (m, 3H, CHH $_{\text{eq.}}$), 2,09-1,91 (m, 3H, CHH $_{\text{ax.}}$), 1,28 (s, 6H, tmm-CH $_2$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ = 173,97 (s, CO_2CH_3), 160,52 (m, *p*- C_6H_4), 136,56 (m, *ipso*- C_6H_4), 114,26 (m, *o*- C_6H_4), 112,07 (m, *m*- C_6H_4), 106,63 (s, tmm- C_q), 55,58 (s, Ar-O-CH $_3$), 51,96 (s, O-CH $_3$), 49,33-49,09 (m, C_q , tmm-CH $_2$), 36,09 (m, -CH $_2$ -Cy) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, Chloroform- d) δ = 54,22 (s, 3P) ppm.

HR-MS (ESI, pos.) $\text{C}_{58}\text{H}_{63}\text{O}_{12}\text{P}_3\text{Ru}$ $[\text{M}^0 + \text{H}^+]^+$: berechnet: 1147,2648 m/z; gemessen: 1147,2658 m/z.

C-L4

^1H NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ = 7,76 – 6,92 (m, 24H, C_6H_4), 3,53 (s, 9H, CO_2Me), 3,18 – 3,04 (m, 3H, CHH $_{\text{eq.}}$), 2,55 – 2,34 (m, 3H, CHH $_{\text{ax.}}$), 1,26 (s, 6H, tmm-CH $_2$) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ = 173,45 (s, CO_2CH_3), 138,16 (m, *ipso*- C_6H_4), 127,16 (m, *o*- C_6H_4 , *p*- C_6H_4), 123,82 (m, *m*- C_6H_4), 124,03, 124,03 (m, Ar-CF $_3$), 52,32 (s, O-CH $_3$), 51,54 (m, $\text{C}(q)\text{Cy}$, tmm-CH $_2$), 35,79 (m, -CH $_2$ -Cy) ppm.

^{31}P { ^1H } NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ = 56,84 (s 3P) ppm.

HR-MS (ESI, pos.) $\text{C}_{58}\text{H}_{45}\text{F}_{18}\text{O}_6\text{P}_3\text{Ru}$ [M^0+H^+] $^+$: berechnet: 1374,1185 m/z; gemessen: 1374,1283 m/z.

C-L5

^1H NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ = 7,47-6,39 (bm, 24H, C_6H_4), 3,50 (s, 9H, CO_2Me), 3,07 (quint., $^2J_{\text{HH}}$ = 8,2 Hz, 3H, $\text{CHH}_{\text{eq.}}$), 2,46-2,17 (m, 3H, $\text{CHH}_{\text{ax.}}$), 1,15 (s, 6H, tmm- CH_2) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ = 173,38 (s, CO_2CH_3), 115,48 (m, C_6H_4), 113,27 (m, C_6H_4), 52,24 (s, O- CH_3), 50,06 (m, tmm- CH_2), 48,74 (m, C_q), 35,64 (m, - CH_2 -cy) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ = 54,97 (s, 3P) ppm.

^{19}F -NMR: (376 MHz, THF- d_8) δ = -113,09 (s, 6F, Ar-F) ppm.

HR-MS (ESI, pos.) $\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{O}_6\text{P}_3\text{Ru}$ [M^0+H^+] $^+$: berechnet: 1074,1377 m/z; gemessen: 1074,1386 m/z.

C-L6

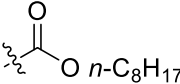
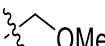
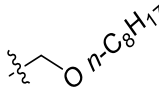
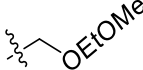
^1H NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ = 6,76 (bs, 18H, Ar-H), 3,53 (s, 9H, CO_2Me), 3,24 (quint., $^2J_{\text{HH}}$ = 8,8 Hz, 3H, $\text{CHH}_{\text{eq.}}$), 2,47-2,27 (m, 3H, $\text{CHH}_{\text{ax.}}$), 1,96 (s, 36H, Ar- CH_3), 1,25 (s, 6H, tmm- CH_2) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, THF- d_8) δ = 174,97 (s, CO_2Me), 135,26 – 134,91 (m, C_6H_3), 130,72-130,43 (m, C_6H_3), 127,59 (s, C_6H_3), 106,84 (s, tmm- C_q), 51,83 (s, O-Me), 49,76 (m, C_q , tmm- CH_2), 39,10 – 34,33 (m, - CH_2), 21,71 (- CH_3^{Xyl}) ppm.

^{31}P { ^1H } NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ = 56,48 (s, 3P) ppm.

HR-MS (ESI, pos.) $\text{C}_{64}\text{H}_{75}\text{O}_6\text{P}_3\text{Ru}$ [M^0+H^+] $^+$: berechnet: 1135,3892 m/z; gemessen: 1135,3902 m/z.

Tabelle 36: Ausbeuten und Ansatzgrößen der Synthesen der Komplexe (C-L1 und C-L9-15).

Cyclohexylligand (td-Ph- <i>pcy</i> -R ²)					Produkt (Komplex)		
Nr.	R ² (Struktur)	<i>m</i> [mg]	<i>M</i> [g mol ⁻¹]	<i>m</i> [mg]	<i>M</i> [g mol ⁻¹]	Ausbeute [%]	
C-L1	 H	100	636,2	64	794,2	51	
C-L9	 CN	100	711,2	66	869,2	54	
C-L12	 CO ₂ C ₈ H ₁₇	1500	1105,57	734	1260,5	79	
C-L13	 CH ₂ OMe	73	768,3	48	926,3	55	
C-L14	 CH ₂ OC ₈ H ₁₇	68	1062,6	22	1058,4	32	
C-L15	 CH ₂ OEtOMe	72	900,4	32	1220,6	22	

C-L1 und C-L12: Diese Komplexe wurden im Rahmen meiner mmamamasarbeit im AK Klankermayer erstmalig beschrieben und synthetisiert. Noch fehlende spektroskopische Daten für die Charakterisierung wurden während der Zeit meiner Doktorarbeit von mir ergänzt und ausgewählte Synthesen wurden wiederholt.

C-L1

^1H NMR (401 MHz, DCM- d_2) δ = 7,12-7,06 (m, 18H, m-, *p*-C₆H₅), 6,94 (t, 3J = 7,6 Hz, 12H, *o*-C₆H₅), 2,92 (b, 3H, PCH), 2,49-2,30 (m, 3H, H_{ax.}), 2,14-2,10 (m, 3H, H_{eq.}), 1,64 (s, 6H, CH₂-tmm) ppm.

^{31}P - $\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ = 38,29 (s, 3P) ppm.

Die Daten entsprechen der Literatur.^[33] Weitere spektroskopische Daten siehe *Schieweck et al.*^[20a, 33]

C-L9

^1H NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ = 7,31 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7,5 Hz, 6H, *p*-C₆H₅), 7,20-7,03 (bm, 24H), 3,12-3,00 (m, 3H, H_{eq.}), 2,87 (m, 3H, H_{ax.}), 1,59 (s, 6H, tmm-CH₂) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ = 130,16 (m, *ipso*, *o*-C₆H₅), 128,09 (m, *m*, *p*-C₆H₅), 121,92 (m, C_N), 98,40 (s, tmm-C_q), 50,04 (m, tmm-CH₂), 37,31 (m, -CH₂-Cy) 33,06 (m, C_q) ppm.

^{31}P NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ = 48,99 (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) C₄₉H₄₂N₃P₃Ru [M⁰+H⁺]⁺: berechnet: 867,1635 m/z; gemessen: 867,1627 m/z.

C-L12

^1H NMR (400 MHz, THF- d_8) δ = 7,13 (m, 12H, Ar-H), 6,92 (s, 18H, Ar-H), 3,86 (s, 6H, O-CH₂), 3,23 (m, 3H, H_{eq.}), 2,41 (m, 3H, H_{ax.}), 1,44-1,12 (m, 42H, -CH₂- (octyl), tmm-CH₂), 0,91 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,9 Hz, 9H, CH₃) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, THF- d_8) δ = 174,08 (s, CO₂CH₂-), 12,76 (s, C₆H₄), 127,05 (m, C₆H₅), 65,19 (s, O-CH₂-), 50,02-49,82 (m, C_q, tmm-CH₂), 36,66 (m, -CH₂-Cy), 32,93, 30,38, 30,33, 29,17, 26,95, 23,78 (s, (-CH₂-)₆ octyl), 14,65 (s, -CH₃) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, THF- d_8) δ = 56,27 (s, 3P) ppm.

HR-MS (ESI, pos.): C₇₃H₉₃O₆P₃Ru [M⁰+H⁺]⁺: berechnet: 1261,5301 m/z; gemessen: 1261,5302 m/z.

C-L13

^1H NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ = 7,68-6,54 (b m, 30H, C₆H₅), 3,48 (s, 6H, CH₂O-), 3,25 (s, 9H, -OCH₃), 2,80-2,47 (m, 3H, H_{eq}) 2,00 – 1,84 (m, 3H, H_{ax.}), 1,26 (s, 6H, tmm-CH₂) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ = 136,03 (s, *ipso*- C_6H_4), 129,02 (m, *o*- C_6H_5), 127,69 -127,02 (m, *m*-, *p*- C_6H_5), 107,42 (s, tmm- C_q), 48,40 (m, C_q , tmm- CH_2), 31,05 (m, - CH_2 -Cy), 77,42 (s, (CH_2 -O-)), 59,12 (s, - OCH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ = 58,65 (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) $\text{C}_{52}\text{H}_{57}\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$ [M^0+H^+] $^+$: berechnet: 925,2637 m/z; gemessen: 925,2651 m/z.

C-L14

^1H NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ = 7,74 – 6,8 (bm, 30H, C_6H_5), 3,34 (m, 12H, CH_2 -O- CH_2 -octyl), 2,93-2,65 (m, 3H, H_{eq}), 1,87 (m, 3H, H_{ax}), 1,57-1,41 (m, 6H, -O- CH_2 - CH_2), 1,39-1,16 (m, 36H, (- CH_2 -) $_5$, tmm- CH_2), 0,86 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6,9 Hz, 9H, CH_3) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ = 136,13 (m, *ipso*- C_6H_4), 128,08 (m, *o*- C_6H_5), 127,80 (m, *m*-, *p*- C_6H_5), 75,56 (m, -O- CH_2 -cy), 71,90 (s, -O- CH_2 -octyl), 48,18 (m, $\text{C}(\text{q})_{\text{Cy}}$, tmm- CH_2), 31,53 (m, - CH_2 -Cy), 32,59 (s, -O- CH_2 - CH_2 -octyl), 30,52 (s, - CH_2 -octyl), 30,18 (s, - CH_2 -octyl), 29,93 (s, - CH_2 -octyl), 26,89 (s, - CH_2 -octyl), 23,15 (s, - CH_2 -octyl), 14,45 (s, - CH_3) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ = 59,21 (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) $\text{C}_{73}\text{H}_{99}\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}$ [M^0+H^+] $^+$: berechnet: 1218,5851 m/z; gemessen: 1218,5859 m/z.

C-L15

^1H NMR (400 MHz, DCM- d_2) δ = 7,45 – 6,64 (bm, 30H, C_6H_5), 3,58 (s, 6H, Cy- CH_2 -O-), 3,55 – 3,44 (m, 12H, O- CH_2 - CH_2 OMe), 3,32 (s, 9H, -OMe), 2,88 – 2,62 (m, 3H, CHH_{eq}), 1,90 (m, 3H, $\text{CH}_{\text{ax.H}}$), 1,26 (s, 6H, tmm- CH_2) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, DCM- d_2) δ = 136,10 (s, *ipso*- C_6H_4), 129,03 (m, *o*- C_6H_5), 127,69 (m, *m*-, *p*- C_6H_5), 75,87 (m, (Cy- CH_2 -O)), 72,19-71,28 (m, O- CH_2 - CH_2 OMe), 59,07 (s, - OCH_3), 31,06 (m, CH_2 -Cy), 30,03 (m, C_q , tmm- CH_2) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, DCM- d_2) δ = 59,00 (s, 3P) ppm.

HRMS (ESI, pos.) $\text{C}_{58}\text{H}_{69}\text{O}_6\text{P}_3\text{Ru}$ [M^0+H^+] $^+$: berechnet: 1056,3350 m/z; gemessen: 1056,3361 m/z.

6.4 Versuchsvorschriften für die katalytische CO₂-Hydrierung

Allgemeine Informationen zu den Katalysen

Die Untersuchungen der Katalysatoren ([Ru]-Komplexe und *in-situ* System) in Hochdrucksynthesen fanden in 10 mL Finger-Autoklaven statt. Diese wurden in der hausinternen Werkstatt des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie (ITMC) aus nichtrostendem, austenitischem Stahl (Werkstoff Nr. 1.4571) gefertigt. Eine schematische Darstellung der Bauweise dieser Autoklav-Reaktoren ist in Abbildung 65 dargestellt. Baugleiche Versionen mit digitalem Druckabnehmer wurden ebenfalls verwendet.

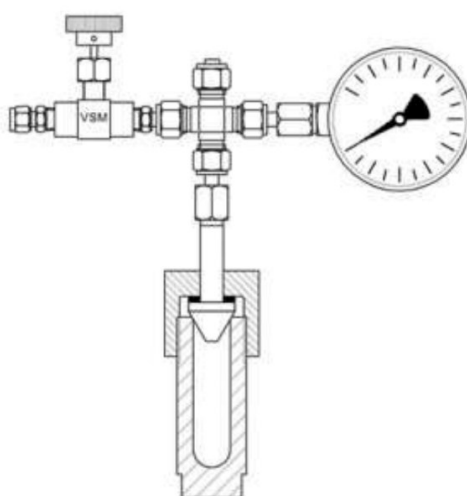


Abbildung 65: Schematische Darstellung eines 10 mL Finger-Autoklaven Reaktors mit analogem Barometer (Baugleich: ausgestattet mit digitalem Druckabnehmer).

Die Einwaagen der entsprechenden Liganden bzw. dessen Rutheniumkomplexe (und falls notwendig weitere Additive) fanden in einem vorgetrockneten (Trockenschrank, 80 °C), reaktortypspezifischem 10 mL Glaseinsatz aus Borosilikat-Glas in einer Glovebox unter Argon Atmosphäre statt. Die Einsätze wurden mit einem Magnetrührstäbchen bestückt und mit einem Gummi-Septum abgedichtet. Nachdem die Glaseinsätze in den Stahlzylinder des Autoklaven gesetzt wurden, wurde das Septum entfernt und der Reaktor dicht verschlossen. Um einen Ablauf der Reaktion unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss zu gewährleisten, wurde der Autoklav für 30 min über den linken Gasanschluss (siehe Abbildung 65) evakuiert (1×10^{-3} mbar). Nach Fluten des Autoklaven mit Argon wurden die Lösungsmittel durch Öffnen des mittleren Blindstopfens mit einer Spritze in den Reaktor eingefüllt. Zuletzt wurde der Autoklavenreaktor dicht verschlossen und der für den Versuch spezifische Gasdruck bei Raumtemperatur über den Gasanschluss aufgespresst. Hierbei wurde zuerst Kohlenstoffdioxid (CO₂ 4.5, *Nippon Gases*) über 2 min bei stetem Rühren aufgespresst, sodass eine Sättigung der Lösung mit CO₂ sichergestellt war. Anschließend

wurde der gewünschte Druck an Wasserstoff (H_2 5.2, *Air Products GmbH*) angelegt. Schließlich wurde der Gasanschluss mit einem Blindstopfen gesichert, der Autoklavenreaktor auf Dichtigkeit in einem Wasserbad überprüft und die Reaktion durch Einsetzen des Reaktors in einen vorgeheizten Aluminiumheizkegel auf einem Magnetrührer (750 - 1000 rpm) gestartet. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktion durch Kühlen des Autoklavenreaktors in einem Eisbad beendet. Für die weitere Aufarbeitung und analytische Methoden wurden die Autoklaven langsam belüftet, aufgeschraubt und über eine Pasteurpipette wurde das Produktgemisch entnommen.

6.4.1 Allgemeine Vorschrift: Synthese von Dimethoxymethan

6.4.1.1 Homogenes System mit löslichen Säureadditiven

Die entsprechenden Liganden (**L1** - **L15**), der Rutheniumpräkursor $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ und weitere Säureadditive (*in-situ* System) bzw. die definierten Komplexe (**C-L1** – **C-L15**) und weitere Säureadditive wurden wie in den allgemeinen Informationen angegeben in die Glaseinsätze eingewogen. Die genauen Additive, Stoffmengen und Äquivalente befinden sich jeweils unter den Ergebnistabellen der jeweiligen Experimente. Anschließend wurde weiterhin der allgemeinen Vorschrift gefolgt und, wenn nicht anders unter den entsprechenden Tabellen vermerkt, ein Lösungsmittelgemisch aus Methanol (2,0 mL) und 1,4-Dioxan (1,0 mL) zugegeben. Beim Aufpressen der Gase wurde zuerst CO_2 (20 bar), dann H_2 (auf 80 bar) aufgepresst. Die übliche Reaktionszeit betrug 20 h und die Reaktionstemperatur 80°C . Das Produktgemisch wurde nach beendeter Reaktion entnommen und den einzelnen Proben als externer Standard eine exakt bestimmte Menge Mesitylen (ca. 35 mg) hinzugefügt. Anschließend wurden die entstandenen Mengen an DMM sowie Methylformiat NMR-spektroskopisch bestimmt. Ein ^1H -NMR-Spektrum einer solchen Reaktionslösung ist exemplarisch in Abbildung 66 dargestellt. Die ermittelten TONs konnten in ausgewählten Wiederholungen mit einer Genauigkeit von $\Delta\text{TON} = \pm 5\%$ reproduziert werden.

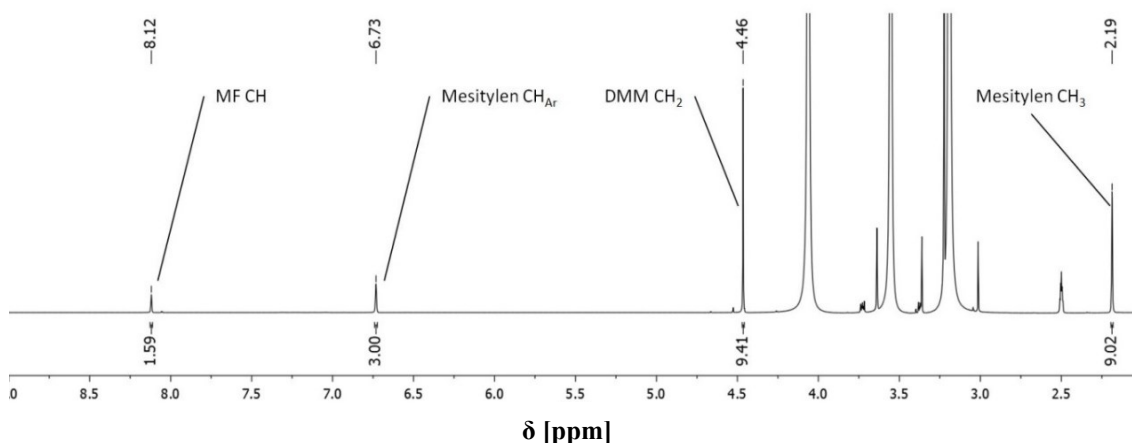


Abbildung 66: Darstellung eines Ausschnitts aus dem ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) nach der katalytischen Umsetzung von CO_2 , H_2 und Methanol zu Dimethoxymethan (DMM).

6.4.1.2 Immobilisiertes Katalysatorsystem mit Nafion NR50

Für das *in-situ* System wurden die entsprechenden Liganden (triphos (**T1**) bzw. **L1** - **L15**), der Rutheniumpräkursor $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ und Nafion NR50 (80-90 mg, 2 Perlen, 80 μmol bezogen auf SO_3H -Gruppen, 8,0 eq.) bzw. für das reguläre System die definierten Komplexe ($[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ bzw. **C-L1** – **C-L15**) und Nafion NR50 (80-90 mg, 2 Perlen, 80 μmol bezogen auf SO_3H -Gruppen, 8,0 eq.) wie in den allgemeinen Informationen angegeben in die Glaseinsätze eingewogen. Anschließend wurde weiterhin der allgemeinen Vorschrift gefolgt und, wenn nicht anders unter den entsprechenden Tabellen vermerkt, das Lösungsmittel Methanol (3,0 mL) zugegeben. Beim Aufpressen der Gase wurde, wenn nicht anders vermerkt, zuerst CO_2 (20 bar), dann H_2 (auf 90 bar) aufgepresst. Die übliche Reaktionszeit betrug 20 h und die Reaktionstemperatur 80 °C. Das Produktgemisch wurde nach beendeter Reaktion entnommen und den einzelnen Proben als externer Standard eine exakt bestimmte Menge Mesitylen (ca. 35 mg) hinzugefügt. Anschließend wurden die entstandenen Mengen an DMM sowie Alkylformiaten NMR-spektroskopisch bestimmt. Die ermittelten TONs konnten in ausgewählten Wiederholungen mit einer Genauigkeit von $\Delta\text{TON} = \pm 5\%$ reproduziert werden.

Bei den Recyclingläufen, die entweder mit dem regulären Katalysatorsystem durchgeführt wurden, verblieben die Nafion-Perlen mit dem immobilisierten Katalysator im Glaseinsatz des Autoklaven, nachdem die Reaktionslösung unter Standardatmosphäre entfernt worden war. Der Autoklav wurde wieder dicht verschlossen, und die verbliebenen Nafionperlen wurden vollständig *in vacuo* im Autoklavenreaktor getrocknet. Eine Vollständige Trocknung wurde bei einem vorherrschenden Vakuum innerhalb des Autoklaven von 1×10^{-3} mbar für mindestens 30 min angenommen. Anschließend wurde frisches Lösungsmittel (Methanol, 3,0 mL) unter Verwendung eines Argon-Gegenstroms zugegeben. Die weiteren Verfahrensschritte erfolgten analog zu dem oben beschriebenen Verfahren für den ersten Reaktionslauf.

6.4.2 Allgemeine Vorschrift: Synthese von cycl.- und linearen Acetalen

6.4.2.1 Homogenes System mit löslichen Säureadditiven

Die entsprechenden Liganden (**L1** - **L15**), der Rutheniumpräkursor $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ und weitere Säureadditive (*in-situ* System) bzw. die definierten Komplexe (**C-L1** – **C-L15**) und weitere Säureadditive wurden wie in den allgemeinen Informationen angegeben in die Glaseinsätze eingewogen. Die genauen Additive, Stoffmengen und Äquivalente befinden sich jeweils unter den Ergebnistabellen der jeweiligen Experimente. Anschließend wurde weiterhin der allgemeinen Vorschrift gefolgt und, wenn nicht anders unter den entsprechenden Tabellen vermerkt, ein Lösungsmittelgemisch aus dem entsprechenden Substrat (Diol, 2,0 mL) und 1,4-Dioxan (1,0 mL) zugegeben. Beim Aufpressen der Gase wurde, wenn nicht anders vermerkt, zuerst CO_2 (20 bar), dann H_2 (auf 80 bar) aufgepresst. Die übliche Reaktionszeit betrug 18 h und die Reaktionstemperatur 80 °C. Das Produktgemisch wurde nach beendeter Reaktion entnommen und den einzelnen Proben als externer Standard eine exakt bestimmte Menge Mesitylen (ca. 35 mg) hinzugefügt. Anschließend wurden die entstandenen Mengen an Acetalen sowie Alkylformiaten NMR-spektroskopisch bestimmt. Ein ^1H -NMR-Spektrum einer solchen Reaktionslösung ist exemplarisch in Abbildung 67 (Substrat: Ethylenglykol, EG, 1,2-Ethandiol) und Abbildung 68 (Substrat: 1,3-Propanediol, PD) dargestellt. Die ermittelten TONs konnten in ausgewählten Wiederholungen mit einer Genauigkeit von $\Delta\text{TON} = \pm 5\%$ reproduziert werden.

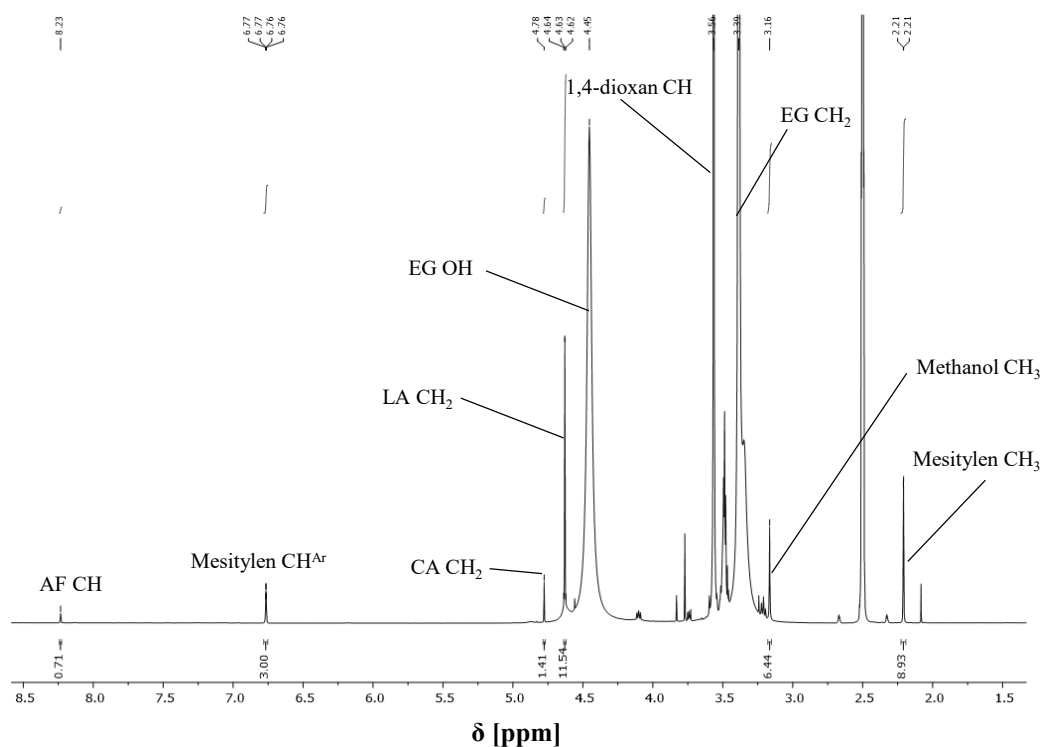


Abbildung 67: Darstellung eines Ausschnitts aus dem ¹H-NMR Spektrum (400 MHz, DMSO-d₆) nach der katalytischen Umsetzung von CO₂, H₂ und Ethylenglykol (EG) zu Cyclischen (CA) und linearen (LA) Acetalen.

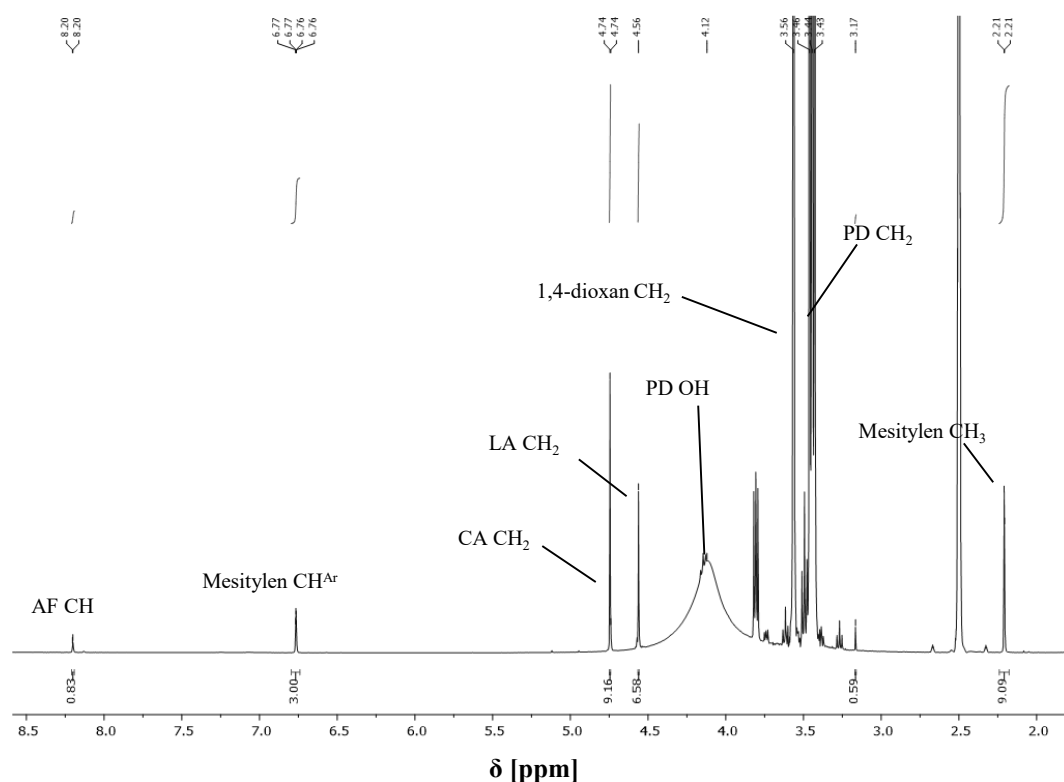


Abbildung 68: Darstellung eines Ausschnitts aus dem ¹H-NMR Spektrum (400 MHz, DMSO-d₆) nach der katalytischen Umsetzung von CO₂, H₂ und 1,3-Propandiol (PD) zu Cyclischen (CA) und linearen (LA) Acetalen.

6.4.2.2 Immobilisiertes Katalysatorsystem mit Nafion NR50

Für das *in-situ* System wurden die entsprechenden Liganden (triphos bzw. **L1** - **L15**), der Rutheniumpräkursor $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ und Nafion NR50 (80-90 mg, 2 Perlen, 80 μmol bezogen auf SO_3H -Gruppen, 8,0 eq.) bzw. für das reguläre System die definierten Komplexe ($[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ **C-T1** bzw. **C-L1** – **C-L15**) und Nafion NR50 (80-90 mg, 2 Perlen, 80 μmol bezogen auf SO_3H -Gruppen, 8,0 eq.) wie in den allgemeinen Informationen angegeben in die Glaseinsätze eingewogen. Die genauen Mengen des Nafions und der Additive, Stoffmengen und Äquivalente befinden sich jeweils unter den Ergebnistabellen der jeweiligen Experimente. Anschließend wurde weiterhin der allgemeinen Vorschrift gefolgt und, wenn nicht anders unter den entsprechenden Tabellen vermerkt, das Lösungsmittel (Substrat: Diole, 3,0 mL) zugegeben. Beim Aufpressen der Gase wurde, wenn nicht anders vermerkt, zuerst CO_2 (20 bar), dann H_2 (auf 80 bar) aufgepresst. Die übliche Reaktionszeit betrug 18 h und die Reaktionstemperatur 80 °C. Das Produktgemisch wurde nach beendeter Reaktion entnommen und den einzelnen Proben als externer Standard eine exakt bestimmte Menge Mesitylen (ca. 35 mg) und 1,0 mL 1,4-Dioxan (bessere Löslichkeit des Standards) hinzugefügt. Anschließend wurden die entstandenen Mengen an Acetalen sowie Alkylformiaten NMR-spektroskopisch bestimmt. Ein ^1H -NMR-Spektrum einer solchen Reaktionslösung ist exemplarisch in Abbildung 67 (Substrat: Ethylenglykol, EG, 1,2-Ethandiol) und Abbildung 68 (Substrat: 1,3-Propandiol, PD) dargestellt. Die ermittelten TONs konnten in ausgewählten Wiederholungen mit einer Genauigkeit von $\Delta\text{TON} = \pm 5\%$ reproduziert werden.

Bei den Recyclingläufen, die entweder mit dem regulären oder dem *in-situ*-Katalysatorsystem durchgeführt wurden, verblieben die Nafion-Perlen mit dem immobilisierten Katalysator im Glaseinsatz des Autoklaven, nachdem die Reaktionslösung unter Standardatmosphäre entfernt worden war. Der Autoklav wurde wieder dicht verschlossen, und die Atmosphäre im Autoklavenreaktor wurde durch 10 Sekunden langes Evakuieren und mindestens dreimaliges Fluten durch Argon gewechselt (sofern nicht anders angegeben, wurde keine vollständige Trocknung im Vakuum durchgeführt). Anschließend wurde frisches Lösungsmittel (Substrat: Diole, 3,0 mL) unter Verwendung eines Argon-Gegenstroms zugegeben. Die weiteren Verfahrensschritte erfolgten analog zu dem oben beschriebenen Verfahren für den ersten Reaktionslauf.

6.4.3 Allgemeine Vorschrift: Synthese von Methanol

6.4.3.1 Homogenes System mit löslichen Säureadditiven

Die entsprechenden Liganden (**L1** - **L15**), der Rutheniumpräkursor $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_4(\text{H})_2]$ und weitere Säureadditive (*in-situ* System) bzw. die definierten Komplexe (**C-L1** – **C-L15**) und weitere Säureadditive wurden wie in den allgemeinen Informationen angegeben in die Glaseinsätze eingewogen. Die genauen Additive, Stoffmengen und Äquivalente befinden sich jeweils unter den Ergebnistabellen der jeweiligen Experimente. Anschließend wurde weiterhin der allgemeinen Vorschrift gefolgt und, wenn nicht anders unter den entsprechenden Tabellen vermerkt, das Lösungsmittel Ethanol (3,0 mL) zugegeben. Beim Aufpressen der Gase wurde zuerst CO_2 (30 bar), dann H_2 (auf 120 bar) aufgepresst. Die übliche Reaktionszeit betrug 20 h. Das Produktgemisch wurde nach beendeter Reaktion entnommen und den einzelnen Proben als externer Standard eine exakt bestimmte Menge Mesitylen (ca. 35 mg) hinzugefügt. Anschließend wurden die entstandenen Mengen an Methanol sowie Alkylformiaten (MF) NMR-spektroskopisch bestimmt. Ein ^1H -NMR-Spektrum einer solchen Reaktionslösung ist exemplarisch in Abbildung 69 dargestellt. Die ermittelten TONs konnten in ausgewählten Wiederholungen mit einer Genauigkeit von $\Delta\text{TON} = \pm 5\%$ reproduziert werden.

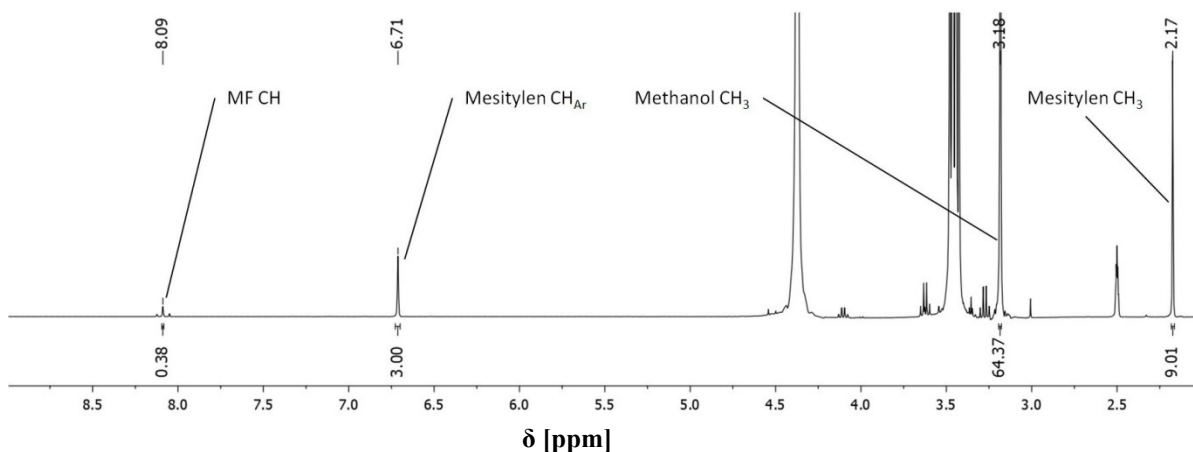


Abbildung 69: Darstellung eines Ausschnitts aus dem ^1H -NMR Spektrum (400 MHz, DMSO-d_6) nach der katalytischen Umsetzung von CO_2 und H_2 zu Methanol.

6.4.3.2 Immobilisiertes Katalysatorsystem mit Nafion NR50

Die definierten Komplexe ($[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ **C-T1** bzw. **C-L1 – C-L15**) und Nafion NR50 (80-90 mg, 2 Perlen, 80 μmol bezogen auf SO_3H -Gruppen, 8,0 eq.) wurden wie in den allgemeinen Informationen angegeben in die Glaseinsätze eingewogen. Die Mengen des Nafions und der Additive, Stoffmengen und Äquivalente befinden sich ebenfalls jeweils unter den Ergebnistabellen der jeweiligen Experimente. Anschließend wurde weiterhin der allgemeinen Vorschrift gefolgt und, wenn nicht anders unter den entsprechenden Tabellen vermerkt, das Lösungsmittel Ethanol (3,0 mL) zugegeben. Beim Aufpressen der Gase wurde, wenn nicht anders vermerkt, zuerst CO_2 (30 bar), dann H_2 (auf 120 bar) aufgepresst. Die übliche Reaktionszeit betrug 20 h und die Reaktionstemperatur 80 °C. Das Produktgemisch wurde nach beendeter Reaktion entnommen und den einzelnen Proben als externer Standard eine exakt bestimmte Menge Mesitylen (ca. 35 mg) hinzugefügt. Anschließend wurden die entstandenen Mengen an Methanol sowie Alkylformiaten NMR-spektroskopisch bestimmt. Ein ^1H -NMR-Spektrum einer solchen Reaktionslösung ist exemplarisch in Abbildung 69 dargestellt. Die ermittelten TONs konnten in ausgewählten Wiederholungen mit einer Genauigkeit von $\Delta\text{TON} = \pm 5\%$ reproduziert werden.

Bei den Recyclingläufen, die entweder mit dem regulären Katalysatorsystem durchgeführt wurden, verblieben die Nafion-Perlen mit dem immobilisierten Katalysator im Glaseinsatz der Autoklaven, nachdem die Reaktionslösung unter Standardatmosphäre mit Hilfe einer Pipette entfernt worden war. Der Autoklav wurde wieder dicht verschlossen, und die verbliebenen Nafionperlen wurden vollständig *in vacuo* im Autoklavenreaktor getrocknet. Eine Vollständige Trocknung wurde bei einem vorherrschenden Vakuum innerhalb der Autoklaven von 1×10^{-3} mbar für mindestens 30 min angenommen. Anschließend wurde frisches Lösungsmittel (Ethanol, 3,0 mL) unter Verwendung eines Argon-Gegenstroms zugegeben. Die weiteren Verfahrensschritte erfolgten analog zu dem oben beschriebenen Verfahren für den ersten Reaktionslauf.

6.4.4 Bestimmung der Turnover Frequency TOF_{ini}

Die TOF_{ini} wurde über die aufgenommenen Druckkurven ermittelt. Hierzu wurde der maximale Druck im Autoklaven-reaktor über die Reaktionszeit ermittelt und dieser als Referenzpunkt für die Druckabnahme verwendet. Anschließend wurde eine Regressionsgerade zwischen Referenzpunkt und dem Druck nach weiteren 60 min Reaktionszeit (initiale Druckabnahme) ermittelt. Gleichzeitig wurde die Summe der Stoffmengen (bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$, interner Standard Mesitylen) der entstandenen Produkte ins Verhältnis zur Gesamtdruckabnahme gesetzt. Wird nun die Steigung der Regressionsgeraden mit dem Verhältnis multipliziert und durch die Menge an eingesetztem Katalysator geteilt, wird die TOF_{ini} näherungsweise erhalten. Beispielhaft wird eine Berechnung der TOF_{ini} für Eintrag 5 aus Tabelle 16 (Kapitel 3.2, S. 59) in Gleichung 1 und 2 vorgenommen. Die Druckkurve mit eingezeichneter Regressionsgerade ist in Abbildung 70 dargestellt.

$$\frac{n_{\text{ges}}}{\Delta p} = \frac{(156,96 + 6286,95)\mu\text{mol}}{(161,336 - 69,126)\text{bar}} = 69,88 \frac{\mu\text{mol}}{\text{bar}} \quad (1)$$

$$\text{TOF}_{\text{ini}} = \frac{-m_{\Delta p}}{n_{\text{Kat}}} \cdot \frac{n_{\text{ges}}}{\Delta p} = \frac{43,316 \text{ bar} \cdot \text{h}^{-1}}{2,50 \mu\text{mol}} \cdot 69,88 \frac{\mu\text{mol}}{\text{bar}} = 1210 \text{ h}^{-1} \quad (2)$$

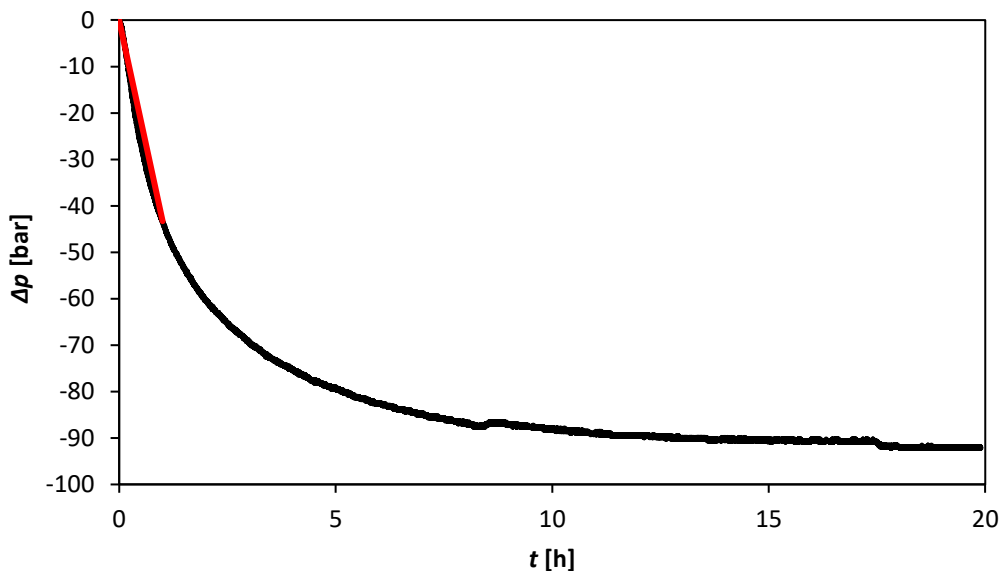


Abbildung 70: Beispiel einer typischen Druckabnahmekurve in der katalytischen Hydrierung von CO_2 zu Methanol (Eintrag 5, Tabelle 16) mit eingezeichneter Regressionsgerade im Intervall von $t = 0 - 1 \text{ h}$.

6.5 Quellungsexperimente mit Nafion NR50 Pellets

Die Quellungsexperimente wurden nach einer abgewandelten Vorschrift von *Gebel et al.* durchgeführt.^[99b, 103b] Für die Quantifizierung der Lösungsmittelaufnahme bzw. der Volumenzunahme $\Delta V / V_0$ der Nafion Polymerpellets wurden fünf Pellets gewogen (m_{nafion}), in ein Druckrohr mit Magnetrührstäbchen gegeben. Anschließend wurde 3,0 ml [cm³] des jeweiligen Lösungsmittels zugegeben, das Druckrohr verschlossen und für 2 h bei 80 °C gerührt. Danach wurde das Druckrohr auf Raumtemperatur heruntergekühlt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und die gequollenen Polymerperlen wurden auf ein Filterpapier gelegt, um externes Lösungsmittel von den Pellets zu entfernen. Schließlich wurden die gequollenen Pellets gewogen ($m_{\text{geq.}}$) und die Volumenzunahme anhand der Gewichts Differenz sowie der Dichte des jeweiligen Lösungsmittels (S) mit Hilfe der unten gezeigten Gleichung 1 berechnet (Tabelle 37 und Tabelle 38). Bei Lösungsmittelgemischen wurde eine gewichtete mittlere Dichte entsprechend den Anteilen der Lösungsmittel angenommen (Gleichung 2). Für die Dichte von Nafion NR50 wurde der von *Kusoglu et al.* berichtete Wert von 2,1 g/cm³ verwendet.^[96]

$$\frac{V\Delta}{V_0} = \frac{\left(\frac{m_S}{\rho_S}\right)}{\left(\frac{m_{\text{Nafion}}}{\rho_{\text{Nafion}}}\right)} \quad (1)$$

$$\rho_{S1,2} = \frac{(\rho_{S1} * x_{s1}) + (\rho_{S2} * x_{s2})}{x_{s1} + x_{s2}} \quad (2)$$

Tabelle 37: Volumenzunahme von Nafion NR50 Perlen nach Quellung in verschiedenen Lösungsmitteln bei 80 °C für 2 h.

Eintrag	Lösungsmittel (S)	ρ	M	$m_{\text{geq.}}$	m_s	m_{nafion}	$\frac{\Delta V}{V_0}$
	$V_s = 3,0 \text{ [cm}^3\text{]}$	[g/cm ³]	[g/mol]	[mg]	[g]	[g]	[%]
1	Wasser	0,997	18,02	295,8	73,8	222,0	70,0
2	MeOH	0,791	32,04	597,2	367,2	230,0	423,9
3	EtOH	0,789	46,07	510,1	284,5	225,6	335,6
4	1-PrOH	0,803	60,09	462,8	239,7	223,1	281,0
5	<i>i</i> -Propanol	0,786	60,09	365,7	152,1	213,6	190,3
6	<i>t</i> -BuOH	0,790	74,13	336,0	115,5	220,5	139,2

Eintrag	Lösungsmittel (S)	ρ	M	$m_{\text{geq.}}$	m_s	m_{nafion}	$\frac{\Delta V}{V_0}$
	$V_s = 3,0 \text{ [cm}^3\text{]}$	$[\text{g/cm}^3]$	$[\text{g/mol}]$	$[\text{mg}]$	$[\text{g}]$	$[\text{g}]$	$[\%]$
7	<i>n</i> -Butanol	0,810	74,12	394,1	168,1	226,0	192,8
8	<i>n</i> -Octanol	0,830	130,23	401,4	179,2	222,2	204,0
9	THF	0,886	72,106	320,8	70,4	250,4	66,6
10	1,4-Dioxan	1,030	88,11	267,5	38,5	229,0	34,3
11	Ethylenglycol (EG)	1,109	62,07	380,4	153,9	226,5	128,7
12	1,3-Propandiol (PD)	1,050	76,09	329,3	106,8	222,5	96,00
13	Dimethylacetamid	0,940	87,12	812,4	584,5	227,9	573,0

Tabelle 38: Volumenzunahme von Nafion NR50 Perlen nach Quellung in verschiedenen Lösungsmittel-Kombinationen bei 80 °C für 2 h.

Eintrag	Lösungsmittel (S)	ρ	$m_{\text{geq.}}$	m_s	m_{nafion}	$\frac{\Delta V}{V_0}$
	$V_s = 3,0 \text{ [cm}^3\text{]}$	$[\text{g / cm}^3]$	$[\text{mg}]$	$[\text{g}]$	$[\text{g}]$	$[\%]$
1	EG / MeOH 2:1	1,003	457,9	235,2	222,7	221,1
2	EG / MeOH 1:2	0,897	582,1	356,6	225,5	370,2
3	EG/ EtOH 2:1	1,002	439,7	213,7	226,0	198,1
4	EG/ 1-PrOH 2:1	1,007	414,6	199,0	215,6	192,5
5	PD / MeOH 2:1	0,964	414,5	187,1	227,4	179,3

Weiterhin wurde die Temperaturabhängigkeit der Quelleigenschaften von Nafion NR50 in Ethylenglykol bestimmt, indem das oben beschriebene Verfahren angewandt und die verwendete Temperatur in einem Bereich von 60-120 °C schrittweise variiert wurde. (Tabelle 39)

Tabelle 39: Volumenzunahme von Nafion NR50 Perlen nach Quellung in Ethylenglykol (EG) bei Temperaturen von 60 – 120 °C für 2 h.

Eintrag	Lösungsmittel (S)	Temperatur	$m_{\text{geq.}}$	m_s	m_{nafion}	$\frac{\Delta V}{V_0}$
	$V_s = 3,0 \text{ [cm}^3\text{]}$	[°C]	[mg]	[mg]	[mg]	[%]
1	EG	60	331,8	104,0	227,8	86,5
2	EG	80	380,4	153,9	226,5	128,7
3	EG	100	447,6	222,6	225,0	187,3
4	EG	120	569,4	344,4	225,0	289,8

Für Ethylenglykol als Quellungslösungsmittel wurde weiterhin die Zeitabhängigkeit der Volumenaufnahme von Nafion nach dem gleichen Verfahren mit Quellungszeiten im Bereich von 2 - 90 h bestimmt (Tabelle 40).

Tabelle 40: Volumenzunahme von Nafion NR50 Perlen nach Quellung in Ethylenglykol (EG) bei 80 °C von 2 - 90 h.

Eintrag	Zeit t	$m_{\text{geq.}}$	m_s	m_{nafion}	$\frac{\Delta V}{V_0}$
	[h]	[mg]	[mg]	[mg]	[%]
1	0	-	-	-	0
2	2	380,4	153,9	226,5	128,7
3	6	414,3	191,3	223,0	162,4
4	12	442,7	220,9	221,8	188,6
5	18	452,6	230,1	222,5	195,8
6	36	471,9	242,6	229,3	200,3
7	54	460,9	239,0	221,9	204,0
8	72	457,3	240,0	217,3	209,1
9	90	477,9	257,0	220,9	220,3

Zusätzlich wurde die Temperaturabhängigkeit der Quelleigenschaften von Nafion in Ethanol bestimmt, indem das oben beschriebene Verfahren angewandt und die verwendete Temperatur in einem Bereich von 60-120 °C schrittweise variiert wurde (Tabelle 41).

Tabelle 41: Volumenzunahme von Nafion NR50 Perlen nach Quellung in Ethanol bei Temperaturen von 60 – 120 °C für 2 h.

Eintrag	Lösungsmittel (S)	Temperatur	$m_{\text{geq.}}$	m_s	m_{nafion}	$\frac{\Delta V}{V_0}$
	$V_s = 3,0 \text{ [cm}^3\text{]}$	[°C]	[mg]	[mg]	[mg]	[%]
1	Ethanol	60	438,1	208,3	229,8	241,3
2	Ethanol	80	468,1	249,5	218,6	303,8
3	Ethanol	100	527,6	308,2	219,4	373,9
4	Ethanol	120	578,4	350,1	228,3	408,2

Für Ethanol als Quellungslösungsmittel wurde weiterhin die Zeitabhängigkeit der Volumenaufnahme von Nafion NR50 Perlen nach dem gleichen Verfahren mit Quellungszeiten im Bereich von 2-90 Stunden bestimmt. (Tabelle 42)

Tabelle 42: Volumenzunahme von Nafion NR50 Perlen nach Quellung in Ethanol bei 80 °C von 2 - 90 h.

Eintrag	Zeit t	$m_{\text{geq.}}$	m_s	m_{nafion}	$\frac{\Delta V}{V_0}$
	[h]	[mg]	[mg]	[mg]	[%]
1	0	-	-	-	0
2	2	468,1	249,5	218,6	303,8
3	6	549,9	343,0	206,9	441,2
4	18	622,8	401,7	221,1	483,6
5	54	728,5	493,6	234,9	559,3
6	72	651,1	441,5	209,6	560,6
7	90	701,3	476,2	225,1	563,1

6.6 Strukturberechnungen und Geometrieoptimierungen

Die Strukturberechnungen und Geometrieoptimierungen der Komplexe **C-L1** – **C-L15** wurden von Daniel Schikowski auf DFT-Ebene mit dem Programm Gaussian 16 (Revision b.01) ^[46] mit dem Hochleistungs-Rechencluster der RWTH Aachen durchgeführt. Für eine genaue Beschreibung der elektronischen Struktur von Übergangsmetallkomplexen einschließlich Dispersionskorrekturen wurde das M06-L^[114] Funktional in Kombination mit dem def2-SVP^[115] Basissatz mit implementierten effektiven Kernpotentialen für Ruthenium verwendet. Harmonische Frequenzberechnungen mit standardmäßigen thermischen Eigenschaften ($T = 298,15$ K, $p = 1$ bar) wurden durchgeführt, um die Natur des lokalen Minimums ohne imaginäre Frequenzen zu bestätigen. Die exakten Koordinaten der jeweiligen Atome der Strukturberechnungen befinden sich im Anhang unter „Kartesische Koordinaten der Geometrieoptimierten Katalysatorstrukturen **C-Lx**“.

Literaturverzeichnis

- [1] V. Brovkin, E. Brook, J. W. Williams, S. Bathiany, T. M. Lenton, M. Barton, R. M. Deconto, J. F. Donges, A. Ganopolski, J. McManus, S. Praetorius, A. De Vernal, A. Abe-Ouchi, H. Cheng, M. Claussen, M. Crucifix, G. Gallopín, V. Iglesias, D. S. Kaufman, T. Kleinen, F. Lambert, S. Van Der Leeuw, H. Liddy, M.-F. Loutre, D. McGee, K. Rehfeld, R. Rhodes, A. W. R. Seddon, M. H. Trauth, L. Vanderveken, Z. Yu, *Nat. Geosci.* **2021**, *14*, 550-558.
- [2] a) P. Friedlingstein, M. W. Jones, M. O'Sullivan, R. M. Andrew, J. Hauck, G. P. Peters, W. Peters, J. Pongratz, S. Sitch, C. Le Quéré, D. C. E. Bakker, J. G. Canadell, P. Ciais, R. B. Jackson, P. Anthoni, L. Barbero, A. Bastos, V. Bastrikov, M. Becker, L. Bopp, E. Buitenhuis, N. Chandra, F. Chevallier, L. P. Chini, K. I. Currie, R. A. Feely, M. Gehlen, D. Gilfillan, T. Gkritzalis, D. S. Goll, N. Gruber, S. Gutekunst, I. Harris, V. Haverd, R. A. Houghton, G. Hurtt, T. Ilyina, A. K. Jain, E. Joetzjer, J. O. Kaplan, E. Kato, K. Klein Goldewijk, J. I. Korsbakken, P. Landschützer, S. K. Lauvset, N. Lefèvre, A. Lenton, S. Lienert, D. Lombardozzi, G. Marland, P. C. McGuire, J. R. Melton, N. Metzl, D. R. Munro, J. E. M. S. Nabel, S.-I. Nakaoka, C. Neill, A. M. Omar, T. Ono, A. Peregón, D. Pierrot, B. Poulter, G. Rehder, L. Resplandy, E. Robertson, C. Rödenbeck, R. Séférian, J. Schwinger, N. Smith, P. P. Tans, H. Tian, B. Tilbrook, F. N. Tubiello, G. R. Van Der Werf, A. J. Wiltshire, S. Zaehle, *Earth System Science Data* **2019**, *11*, 1783-1838; b) G. D. Crippa M., Banja M., Solazzo E., Muntean M., P. F. Schaaf E., Monforti-Ferrario F., Olivier, J.G.J., R. Quadrelli, Risquez Martin, A., Taghavi-Moharamli, P., G. Grassi, Rossi, S., Oom, D., Branco, A., San-Miguel, J., E. Vignati, European Union, Luxembourg, Publications Office of the European Union, **2022**.
- [3] R. B. Jackson, P. Friedlingstein, R. M. Andrew, J. G. Canadell, C. Le Quéré, G. P. Peters, *Environmental Research Letters* **2019**, *14*, 121001.
- [4] I. (2022), IEA, Paris, **2021**.
- [5] R. J. Pearson, J. W. G. Turner, in *Alternative Fuels and Advanced Vehicle Technologies for Improved Environmental Performance*, **2014**, pp. 19-51.
- [6] S. S. G. Jungmeier, L. Canella, Green NCAP, Villigen, Schweiz, **2022**.
- [7] C. A. Horowitz, *International Legal Materials* **2017**, *55*, 740-755.
- [8] C. Breyer, S. Khalili, D. Bogdanov, M. Ram, A. S. Oyewo, A. Aghahosseini, A. Gulagi, A. A. Solomon, D. Keiner, G. Lopez, P. A. Ostergaard, H. Lund, B. V. Mathiesen, M. Z. Jacobson, M. Victoria, S. Teske, T. Pregger, V. Fthenakis, M. Rauei, H. Holtinen, U. Bardi, A. Hoekstra, B. K. Sovacool, *IEEE Access* **2022**, *10*, 78176-78218.
- [9] a) P. Anastas, N. Eghbali, *Chem Soc Rev* **2010**, *39*, 301-312; b) J. Klankermayer, W. Leitner, *Science* **2015**, *350*, 629-630.
- [10] a) P. S. k. A. Saravanan, Dai-Viet N. Vo c, S. Jeevanantham, V. Bhuvaneswari, P. R. Y. V. Anantha Narayanan, S. Swetha, B. Reshma, *Chem. Eng. Sci.* **2021**, *236*; b) D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2010**, *1*, 3451-3458; c) M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709-1742.
- [11] D. W. Keith, G. Holmes, D. St. Angelo, K. Heidel, *Joule* **2018**, *2*, 1573-1594.
- [12] a) M. Bertau, H. Offermanns, F. S. L. Plass, *Methanol : The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*, Springer, Berlin /Heidelberg, **2014**; b) P. Viebahn, A. Scholz, O. Zelt, *Energies* **2019**, *12*, 3443.
- [13] P. W. Atkins, J. d. Paula, *Physikalische Chemie*, 4 Auflage ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [14] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *257*.
- [15] a) B. G. Schieweck, PhD thesis, RWTH Aachen University **2019**; b) Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5933.
- [16] M. A. M. Ricci, **2003**.
- [17] a) W. H. Wang, Y. Himeda, J. T. Muckerman, G. F. Manbeck, E. Fujita, *Chem Rev* **2015**, *115*, 12936-12973; b) J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, *Angew.*

- Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, *55*, 7296-7343; c) S.-T. Bai, G. De Smet, Y. Liao, R. Sun, C. Zhou, M. Beller, B. U. W. Maes, B. F. Sels, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4259-4298.
- [18] P. Sabatier, *Industrial & Engineering Chemistry* **1926**, *18*, 1005-1008.
- [19] G. A. L. M. Gandia, P. M. Dieguez, *Renewable Hydrogen Technologies, Production, Purification, Storage, Applications and Safety, Vol. 1*, Elsevier, Amsterdam, **2013**.
- [20] a) B. G. Schieweck, P. Jüriling-Will, J. Klankermayer, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3890-3894; b) K. Beydoun, J. Klankermayer, *Chem. – Eur. J.* **2019**, *25*, 11412-11415; c) S. Wesselbaum, PhD thesis, RWTH Aachen University **2016**; d) S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. V. Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 693-704; e) S. Wesselbaum, T. Vom Stein, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 7499-7502; f) K. Thenert, K. Beydoun, J. Wiesenthal, W. Leitner, J. Klankermayer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12266-12269.
- [21] a) C. Reynaud, Y. Fall, M. Feuerstein, H. Doucet, M. Santelli, **2009**, *65*, 7440-7448; b) E. Diehl Née Knobloch, R. Brückner, *Chem. – Eur. J.* **2018**; c) H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1239-1272; d) G. R. F. Orton, B. S. Pilgrim, N. R. Champness, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 4411-4431.
- [22] a) F. M. A. Geilen, B. Engendahl, A. Harwardt, W. Marquardt, J. Klankermayer, W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5510-5514; b) S. Westhues, M. Meuresch, J. Klankermayer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 12841-12844.
- [23] a) E. Lindner, A. Moeckel, H. A. Mayer, H. Kuehbauch, R. Fawzi, M. Steimann, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1266-1271; b) H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 95-98; c) H. A. Mayer, P. Stöbel, R. Fawzi, M. Steimann, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 719-723; d) J. Büchele, H. A. Mayer, *Chem. Commun.* **1999**, 2165-2166; e) M. Stickel, C. Maichle-Moessmer, H. A. Mayer, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, *2014*, 518-525; f) T. Weyrich, J. Krahmer, T. A. Engesser, C. Näther, F. Tuczek, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 6019-6025.
- [24] H. A. Mayer, R. Fawzi, M. Steimann, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1341-1346.
- [25] H. A. Mayer, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1993**, *77*, 53-56.
- [26] H. A. Mayer, H. Otto, H. Kühbauch, R. Fawzi, M. Steimann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 347-354.
- [27] H. A. Mayer, P. Stöbel, R. Fawzi, M. Steimann, **1995**, *492*, C1-C3.
- [28] B. Schoofs, Master thesis, RWTH Aachen university, **2022**.
- [29] R. Spitzner, Master thesis, RWTH Aachen university **2019**.
- [30] a) P. Stössel, W. Heins, H. A. Mayer, R. Fawzi, M. Steimann, *Organometallics* **1996**, *15*, 3393-3403; b) P. Stössel, H. A. Mayer, C. Maichle-Mössmer, R. Fawzi, M. Steimann, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5860-5867.
- [31] a) P. Jüriling-Will, Master thesis, RWTH Aachen University **2018**; b) M. A. J. Lorberg, Master thesis, RWTH Aachen **2022**.
- [32] a) K.-H. S. H. Stetter, *Chem. Ber.* **1952**, *85*; b) H. Stetter, J. Bremen, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2523-2529.
- [33] P. Jüriling-Will, Master thesis, RWTH Aachen, **2018**.
- [34] A. T. Nielsen, S. L. Christian, D. W. Moore, R. D. Gilardi, C. F. George, *J. Org. Chem.* **1987**, 1656 - 1662.
- [35] R. Spitzner, *Forschungsarbeit (Praktikumsbericht)*, RWTH Aachen University, Aachen, **2019**.
- [36] D. B. Diaz, S. D. Appavoo, A. F. Bogdanchikova, Y. Lebedev, T. J. McTiernan, G. Dos Passos Gomes, A. K. Yudin, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 218-225.
- [37] a) ; b) ; c) H. A. Mayer, P. Stöbel, R. Fawzi, M. Steinmann, *J. Org. Chem.* **1995**, *492*; d) H. O. H. A. Mayer, H. Kühbauch, R. Fawzi, M. Steimann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 347-354; e) H. O. H. A. Mayer, H. Kühbauch, R. Fawzi, M. Steimann, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 347-354.
- [38] a) H. A. M. Philipp Stöbel, and Friedrich Auer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 37-41; b) P. Stöbel, W. Heins, H. A. Mayer, W. Hörner, T. S. Ertel, H. Bertagnolli, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 229-236.

- [39] a) S. J. G. B. J. Coe *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 75; b) R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 6 ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2014**.
- [40] C. J. R. Alsfasser, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3 ed., Walter de Gruyter · Berlin · New York, **2007**.
- [41] T. K. Olaf Walter, Gottfried Huttner, Laszlo Zsolnai, *Journal of Organometallic Chemistry* **1993**, 458, 63-81.
- [42] H. H. C: Elschenbroich; F. Hensel, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [43] D. Cremer, E. Kraka, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 8323-8338.
- [44] S. Westhues, PhD thesis, RWTH Aachen University **2019**.
- [45] C. S. Krevert, L. Gunkel, C. Haese, J. Hunger, *Communications Chemistry* **2022**, 5.
- [46] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Wallingford, CT, **2016**.
- [47] S. E. Wheeler, J. W. G. Bloom, *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, 118, 6133-6147.
- [48] T. vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Holscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13217-13225.
- [49] a) B. G. Schieweck, N. F. Westhues, J. Klankermayer, *Chem. Sci.* **2019**; b) W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3703.
- [50] S. Bontemps, S. Sabo-Etienne, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 10253-10255.
- [51] a) S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 4419-4425; b) G. Jin, C. G. Werncke, Y. Escudié, S. Sabo-Etienne, S. Bontemps, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 9563-9566; c) S. Bähr, A. Simonneau, E. Irran, M. Oestreich, *Organometallics* **2016**, 35, 925-928; d) L. Turculet, T. D. Tilley, *Organometallics* **2004**, 23, 1542-1553.
- [52] M. Leopold, M. Siebert, A. F. Siegle, O. Trapp, *ChemCatChem* **2021**.
- [53] Katharina Thenert, Kassem Beydoun, Jan Wiesenthal, Walter Leitner, J. Klankermayer, *Angew. Chem.* **2016**, 128, 12454-12457.
- [54] K. Thenert, PhD thesis, RWTH Aachen University **2018**.
- [55] a) J. Klankermayer, S. Wesselbaum, K. Beydoun, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, 55, 7296-7343; b) K. Beydoun, K. Thenert, J. Wiesenthal, C. Hoppe, J. Klankermayer, *ChemCatChem* **2020**, 12, 1944-1947.
- [56] Thorsten vom Stein, Markus Meuresch, Dominik Limper, Marc Schmitz, Markus Hölscher, Jacorien Coetzee, David J. Cole-Hamilton, J. r. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13217-13225.
- [57] S. Wesselbaum, V. Moha, M. Meuresch, S. Brosinski, K. M. Thenert, J. Kothe, T. v. Stein, U. Englert, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 693-704.
- [58] T. Vom Stein, M. Meuresch, D. Limper, M. Schmitz, M. Hölscher, J. Coetzee, D. J. Cole-Hamilton, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13217-13225.
- [59] D. Limper, PhD thesis, RWTH Aachen University **2016**.
- [60] R. Konrath, K. Sekine, I. Jevtovikj, R. A. Paciello, A. S. K. Hashmi, T. Schaub, *Green Chemistry* **2020**.
- [61] F. M. A. Geilen, B. Engendahl, M. Hölscher, J. Klankermayer, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14349-14358.

- [62] M. Meuresch, PhD thesis, RWTH Aachen University **2016**.
- [63] a) L. Lautenschütz, D. Oestreich, P. Seidenspinner, U. Arnold, E. Dinjus, J. Sauer, *Fuel* **2016**, *173*, 129; b) J. Burger, E. Ströfer, H. Hasse, *Chem. Eng. Res. Des.* **2013**, *91*, 2648.
- [64] a) Y. Meng, T. Wang, S. Chen, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong, *Appl. Catal., B: Environmental* **2014**, 161-172; b) H. Golinska-Mazwa, P. Decyk, M. Ziolk, *J. Catal.* **2011**, *284*, 109-123; c) E. Zhan, Y. Li, J. Liu, X. Huang, W. Shen, *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 2051-2055; d) H. Zhao, S. Bennici, J. Shen, A. Auroux, *J. Catal.* **2010**, *272*, 176-189; e) J. Gornay, X. Secordel, G. Tesquet, B. de Menorval, S. Cristol, P. Fongarland, M. Capron, L. Duhamel, E. Payen, J.-L. Dubois, F. Dumeignil, *Green. Chem.* **2010**, *12*, 1722-1725.
- [65] Y. T. Q. Zhang, C. Yang, Y. Han, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *263*, 149-155.
- [66] Max Siebert, Gerhard Krennrich, Max Seibicke, Alexander F. Siegle, O. Trapp, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10466-10474.
- [67] B. G. Schieweck, J. Klankermayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1-5.
- [68] a) M. Siebert, G. Krennrich, M. Seibicke, A. F. Siegle, O. Trapp, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10466-10474; b) N. Westhues, Ph. D. thesis, RWTH Aachen (Aachen), **2020**.
- [69] K. Thenert, PhD thesis, RWTH Aachen University **2018**.
- [70] T. Wilharm, H. Stein, I. Bogatykh, Springer Fachmedien Wiesbaden, **2020**, pp. 205-211.
- [71] J. Wiesenthal, Master thesis, RWTH Aachen University (Aachen), **2017**.
- [72] J. Wiesenthal, PhD thesis RWTH Aachen University (Aachen), **2023**.
- [73] T. Ollevier, *Bismuth-Mediated Organic Reactions*, Springer-Verlag, Berlin - Heidelberg, **2012**.
- [74] T. C. Wabnitz, J.-Q. Yu, J. B. Spencer, *Chem. – Eur. J.* **2004**, *10*, 484-493.
- [75] a) J. N. Bentley, S. A. Elgadi, J. R. Gaffen, P. Demay-Drouhard, T. Baumgartner, C. B. Caputo, American Chemical Society (ACS), **2019**; b) A. E. Latuski, J. R. Gaffen, P. Demay-Drouhard, C. B. Caputo, T. Baumgartner, *Precision Chemistry* **2023**, *1*, 49-56.
- [76] F. Asinger, *Methanol, Chemie- und Energierohstoff: Die Mobilisation der Kohle*, Springer, Berlin/Heidelberg, **1986**.
- [77] a) George A. Olah, Ar'p'ad Moln'ar, G. K. S. Prakash, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, Hoboken USA, **2016**; b) J. Kothandaraman, A. Goeppert, M. Czaun, G. A. Olah, G. K. Prakash, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 778-781; c) G. A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636-2639.
- [78] K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, M. Kawai, T. Watanabe, M. Saito, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 629.
- [79] E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. J. Shimon, D. Milstein, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 609-614.
- [80] E. Balaraman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 11702-11705.
- [81] Ekambaram Balaraman, Boopathy Gnanaprakasam, Linda J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16756-16758.
- [82] C. A. Huff, M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18122-18125.
- [83] a) K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurenczy, *Chem. Rev.* **2017**; b) K. Sordakis, C. Tang, L. K. Vogt, H. Junge, P. J. Dyson, M. Beller, G. Laurenczy, *Chem Rev* **2018**, *118*, 372-433.
- [84] R. Sen, A. Goeppert, G. K. Surya Prakash, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*.
- [85] a) P. Lorusso, G. R. Eastham, D. J. Cole-Hamilton, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 9411-9417; b) N. Sieffert, R. Réocreux, P. Lorusso, D. J. Cole-Hamilton, M. Bühl, *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 4141-4155.
- [86] J. D. Erickson, A. Z. Preston, J. C. Linehan, E. S. Wiedner, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 7419-7423.
- [87] M. Benaglia, A. Puglisi, *Catalyst Immobilization: Methods and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2020**.
- [88] A. Rosen, RWTH Aachen University (Aachen), **2019**.
- [89] C. Bianchini, D. G. Burnaby, J. Evans, P. Frediani, A. Meli, W. Oberhauser, R. Psaro, L. Sordelli, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5961-5971.
- [90] F. J. N. C. Schiødt, *Vol. EP1013340 A2*, **2000**.

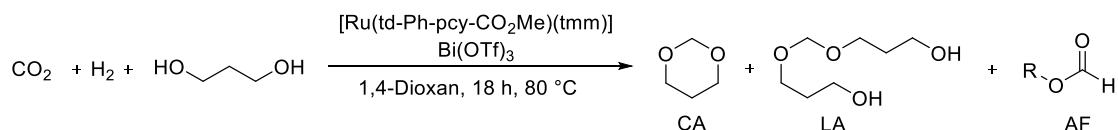
- [91] Ralf, Lutz, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, 2003, 99-110.
- [92] P. Barbaro, F. Liguori, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 515-529.
- [93] a) G. K. Surya Prakash, I. Bychinskaya, E. R. Martinez, T. Mathew, G. A. Olah, *Catal. Lett.* **2013**, 143, 303-312; b) P. Barbaro, *Chem. – Eur. J.* **2006**, 12, 5666-5675; c) C. Moreno-Marrodan, F. Liguori, P. Barbaro, S. Caporali, L. Merlo, C. Oldani, *ChemCatChem* **2017**, 9, 4256-4267.
- [94] U. Hintermair, G. Franciò, W. Leitner, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3691.
- [95] C. Simons, U. Hanefeld, I. Arends, T. Maschmeyer, R. Sheldon, *J. Catal.* **2006**, 239, 212-219.
- [96] A. Kusoglu, A. Z. Weber, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 987-1104.
- [97] H. C. Brown, B. Kanner, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 3865-3865.
- [98] P. Scherl, A. Kruckenberg, S. Mader, H. Wadehoff, L. H. Gade, *Organometallics* **2012**, 31, 7024-7027.
- [99] a) K. A. Mauritz, R. B. Moore, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4535-4586; b) G. Gebel, *Polymer* **2000**, 41, 5829-5838.
- [100] S. R. Lowry, K. A. Mauritz, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4665-4667.
- [101] a) P. A. G. Gebel, M. Pineri, *polymer* **1993**, 34, 333-339; b) A. J. Seen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 177, 105-112.
- [102] a) A. J. Seen, K. J. Cavell, A. W. H. Mau, A. M. Hodges, *J. Mol. Catal.* **1994**, 90, 245-256; b) A. J. Seen, J. C. Bellis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 164, 91-96; c) W. D. Bonds, C. H. Brubaker, E. S. Chandrasekaran, C. Gibbons, R. H. Grubbs, L. C. Kroll, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2128-2132; d) M. K. Masayuki Yagi, Masao Kaneko, *J. of Mol. Catal. A: Chemical* **2000**, 29-35.
- [103] a) J. R. Cabrero-Antonino, E. Alberico, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 3432-3442; b) G. Gebel, P. Aldebert, M. Pineri, *Polymer* **1993**, 34, 333-339; c) N. A. Kononenko, M. A. Fomenko, Y. M. Volfkovich, *Adv Colloid Interface Sci* **2015**, 222, 425-435.
- [104] M. Leopold, M. Siebert, A. F. Siegle, O. Trapp, *ChemCatChem* **2021**, 13, 2807-2814.
- [105] G. Alberti, R. Narducci, *Fuel Cells* **2009**, 9, 410-420.
- [106] R. Konrath, K. Sekine, I. Jevtovikj, R. A. Paciello, A. S. K. Hashmi, T. Schaub, *Green Chemistry* **2020**, 22, 6464-6470.
- [107] a) N. Sieffert, R. Reocreux, P. Lorusso, D. J. Cole-Hamilton, M. Buhl, *Chemistry* **2014**, 20, 4141-4155; b) M. Siebert, G. Krennrich, M. Seibicke, A. F. Siegle, O. Trapp, *Chem Sci* **2019**, 10, 10466-10474.
- [108] a) W. W. Y. A. M. Striegel, J. J. Kirkland, D. D. Bly, *Modern Size-exclusion Liquid Chromatography*, 2 ed., Wiley, **2009**; b) H. G. B. S. Mori, *Size Exclusion Chromatography*, Springer Berlin, Heidelberg, **1999**; c) G. M. K.-F. Arndt, *Polymer Charakterisierung*, Carl Hanser, **1996**.
- [109] S. Wesselbaum, **2016**.
- [110] a) D. Dunwoody, J. Leddy, *The Electrochemical Society Interface* **2005**, 14, 37-39; b) M. W. K. Miyatake, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 4465.
- [111] B. Singhana, S. Rittikulsittichai, T. R. Lee, *Langmuir* **2013**, 29, 561-569.
- [112] T. R. Kiyoshi Tanemura, *Tetrahedron Lett.* **2020**, 61.
- [113] N. Westhues, M. Belleflamme, J. Klankermayer, *ChemCatChem* **2019**, 0.
- [114] R. C. de Berrêdo, F. E. Jorge, S. S. Jorge, R. Centoducatte, *Computational and Theoretical Chemistry* **2011**, 965, 236-239.
- [115] C. H. A. Hellweg, S. Höfener and W. Kloppe; *Theor. Chem. Acc.* **2007**, 117, 587.

Anhang

Tabelle 43: Variation der Reaktionszeit in der Ruthenium katalysierten Synthese cyclischer- und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO₂ und H₂.

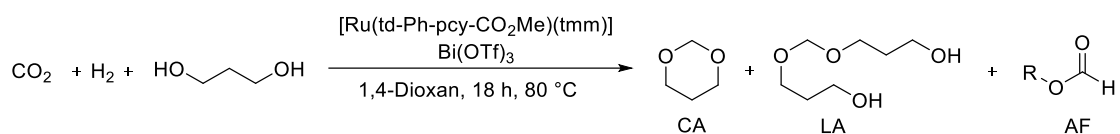
Eintrag ^[a]	<i>t</i>	TON	TON	TON	TON
	[h]	CA	LA	AF	MeOH
1	1	40	64	625	11
2	2	101	83	646	21
3	4	208	121	634	42
4	6	313	150	564	74
5	8	279	106	423	69
6	12	399	157	407	168
7	16	417	143	309	238
8	18	518	144	310	391
9	30	524	149	228	750
10	54	384	96	145	1432
11	64	372	103	143	1485

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-*pcy*-CO₂Me)(tmm)] (3,0 μmol), Bi(OTf)₃ (50 μmol), *p* (CO₂) = 30 bar (RT), *p* (H₂) = 90 bar (RT), *V* (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, *V* (1,3-Propandiol) = 2,0 mL, *T* = 80 °C, *t* = var. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Tabelle 44: Einfluss der Bi(OTf)₃ Menge auf die Produktivität in der katalytischen Synthese cyclischer- und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO₂ und H₂.

Eintrag ^[a]	<i>n</i> [Bi(OTf) ₃]	TON	TON	TON	TON	S(CA:LA)	S(CA+LA)
	[μmol]	CA	LA	AF	MeOH	[%]	[%]
1	6,25	115	113	103	245	50:50	40
2	12,5	154	69	134	193	69:31	41
3	25,0	268	93	179	210	74:26	48
4	37,5	354	120	181	319	75:25	49
5	50,0	390	131	155	241	75:25	57
6	62,5	425	132	156	337	76:24	53

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-*pcy*-CO₂Me)(tmm)] (3,0 μmol), Bi(OTf)₃ (var.), *p* (CO₂) = 20 bar (RT), *p* (H₂) = 60 bar (RT), *V* (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, *V* (1,3-Propandiol) = 2,0 mL, *T* = 80 °C, *t* = 18 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

Tabelle 45: Einfluss der [Ru]-Katalysatormenge auf die Produktivität in der katalytischen Synthese cyclischer- und linearer Acetale ausgehend von 1,3-Propandiol, CO₂ und H₂.

Eintrag ^[a]	$n_{[\text{Ru}]}$ [μmol]	TON CA	TON LA	TON AF	TON MeOH	Selektivität (CA:LA) [%]	Selektivität (Acetale) [%]
1	1,50	799	240	551	227	77:23	57
2	3,00	518	144	310	391	78:22	49
3	6,00	230	52	84	434	82:18	35
4	10,0	102	23	21	448	82:18	21

[a] Reaktionsbedingungen: [Ru(td-Ph-*pcy*-CO₂Me)(tmm)] (var.), Bi(OTf)₃ (16 eq.), *p* (CO₂) = 30 bar (RT), *p* (H₂) = 90 bar (RT), *V* (1,4-Dioxan) = 1,0 mL, *V* (1,3-Propandiol) = 2,0 mL, *T* = 80 °C, *t* = 18 h. Die TON wurde mittels NMR-Spektroskopie bestimmt, als interner Standard wurde dem Produktgemisch nach beendeter Reaktion Mesitylen zugegeben.

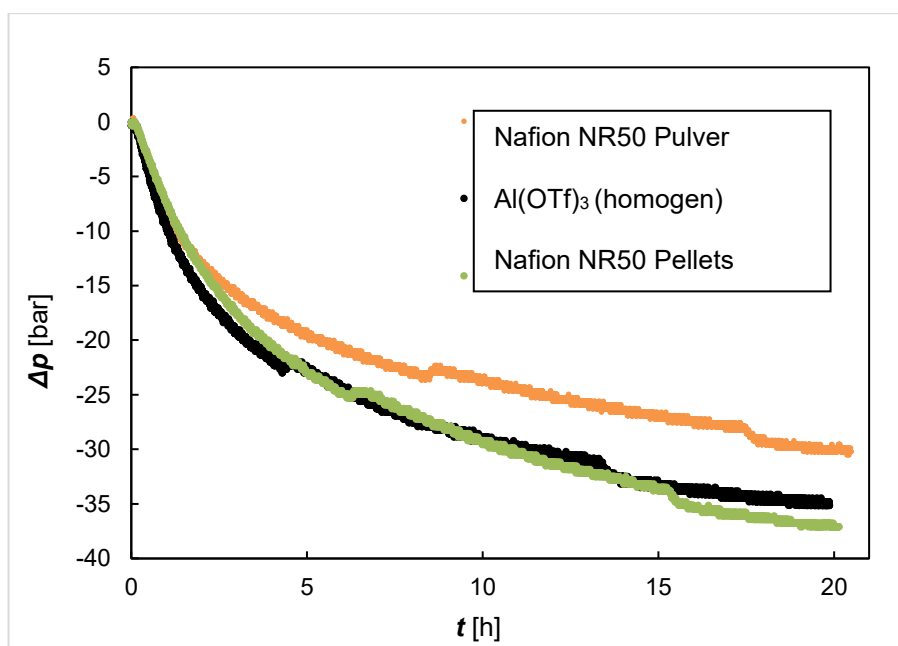


Abbildung 71: Druckabnahme-Kurven unter des Säureadditivs in der katalytischen Synthese von DMM ausgehend von Methanol, CO_2 und H_2 . Reaktionsbedingungen: Katalysator = $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ **C-T1** ($10,0 \mu\text{mol}$), Säureadditiv (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 20 \text{ bar}$ (RT), $p(\text{H}_2) = 60 \text{ bar}$ (RT), $V(\text{Methanol}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ h}$. Nafion NR50 Pulver ($\varnothing 0,25\text{-}0,5 \text{ mm}$) Pellets ($\varnothing 3\text{-}4 \text{ mm}$).

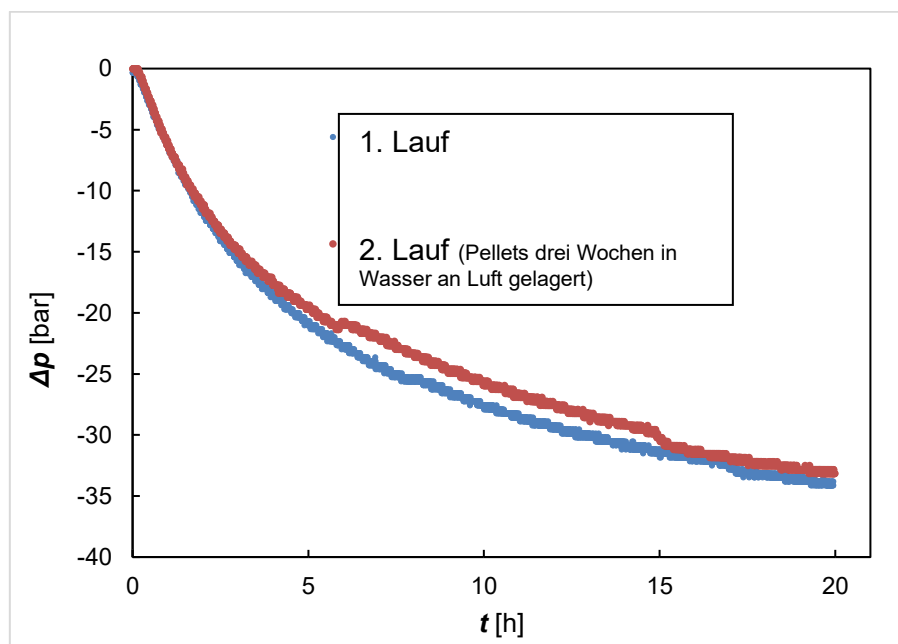


Abbildung 72: Druckabnahme-Kurven der katalytischen Synthese von DMM ausgehend von Methanol, CO_2 und H_2 . Reaktionsbedingungen: Katalysator = $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ **C-T1** ($10,0 \mu\text{mol}$), Säureadditiv (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 20 \text{ bar}$ (RT), $p(\text{H}_2) = 60 \text{ bar}$ (RT), $V(\text{Methanol}) = 3,0 \text{ mL}$, $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 20 \text{ h}$. Die Pellets aus dem ersten Reaktionslauf wurden für drei Wochen in Wasser unter Standardatmosphäre (1 atm.) gelagert und erneut eingesetzt.

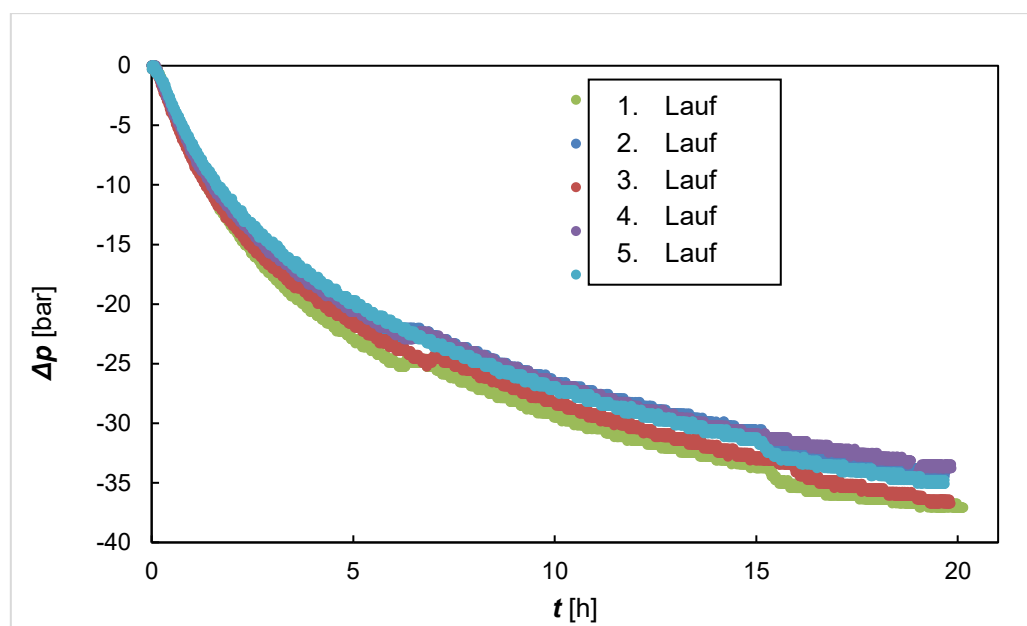


Abbildung 73: Druckabnahme-Kurven der katalytischen Synthese von DMM ausgehend von Methanol, CO_2 und H_2 . (5 konsekutive Reaktionsläufe) Reaktionsbedingungen: Katalysator = $[\text{Ru}(\text{triphos})(\text{tmm})]$ C-T1 (10,0 μmol), Säureadditiv (8 eq.), $p(\text{CO}_2) = 20$ bar (RT), $p(\text{H}_2) = 60$ bar (RT), $V(\text{Methanol}) = 3,0$ mL, $T = 80$ °C, $t = 20$ h. Die Pellets aus dem ersten Reaktionslauf wurden nach Abtrennung der Produktlösung in den konsekutiven Läufen erneut eingesetzt.

Kartesische Koordinaten der Geometrieoptimierten Katalysatorstrukturen C-Lx

C-L1				C	-2.835253000	4.790382000	0.817110000
H	1,860670000	-6,777873000	0,390799000	C	-2,903626000	5,351710000	-0,455425000
C	1,811675000	-5,686728000	0,355504000	C	-1,255334000	0,615264000	-2,817652000
C	2,709495000	-4,921658000	1,103463000	C	-0,001100000	0,001164000	-3,142148000
C	0,862528000	-5,052532000	-0,441943000	C	0,094598000	-1,392382000	-2,819049000
C	2,649922000	-3,531670000	1,055289000	C	1,158210000	0,780274000	-2,818981000
H	3,373511000	-2,944132000	1,630237000	H	1,111989000	1,865433000	-2,964213000
H	7,141443000	0,040309000	-0,659908000	C	1,267168000	0,703992000	2,537162000
H	-3,536125000	-6,202399000	-0,666073000	C	0,025085000	1,487937000	2,103017000
C	0,801047000	-3,658334000	-0,484600000	C	-1,242393000	0,744104000	2,538358000
C	5,567307000	0,056537000	0,819109000	C	-1,300310000	-0,723166000	2,103284000
C	6,088280000	-0,164214000	-0,453275000	C	-0,022210000	-1,449130000	2,537604000
C	1,685920000	-2,881800000	0,267754000	C	1,277188000	-0,765561000	2,101972000
H	3,846385000	-0,029258000	2,096140000	H	1,300447000	0,717618000	3,642449000
C	-3,186487000	-5,188486000	-0,457723000	H	-1,270278000	0,765354000	3,643676000
C	4,221215000	-0,202460000	1,084880000	H	-0,026053000	-1,484147000	3,642922000
C	-3,200513000	-4,219125000	-1,462995000	H	2,176837000	1,230250000	2,207935000
H	0,059520000	-3,157138000	-1,109293000	H	0,051354000	2,459975000	2,626000000
C	5,257003000	-0,658909000	-1,460554000	H	-2,153340000	1,268672000	2,209960000
C	-2,733579000	-4,850288000	0,814906000	H	-2,155103000	-1,186885000	2,626104000
C	3,371658000	-0,677452000	0,078607000	H	-0,021664000	-2,500288000	2,209086000
C	3,914572000	-0,910803000	-1,195034000	H	2,106182000	-1,274251000	2,624456000
C	-2,747398000	-2,931138000	-1,195154000	H	2,149011000	0,349879000	-3,000338000
H	-2,768870000	-2,171965000	-1,983237000	H	-0,773482000	-2,035543000	-2,999499000
H	3,268751000	-1,306689000	-1,985046000	H	1,057546000	-1,894543000	-2,965132000
P	1,569242000	-1,029827000	0,271643000	H	-1,378179000	1,688707000	-2,997660000
C	-2,284442000	-3,555607000	1,082919000	H	-2,172034000	0,032743000	-2,962965000
C	-2,272128000	-2,580405000	0,078571000	H	-2,090243000	5,324673000	-2,459291000
H	-1,945844000	-3,319500000	2,094267000	H	-3,485365000	5,159196000	1,614347000
P	-1,675815000	-0,843640000	0,272977000	H	2,955569000	5,707472000	1,720868000
Ru	-0,000138000	0,000482000	-1,078255000	H	4,805039000	2,958007000	-1,038110000
H	-4,235026000	-1,449909000	1,632593000	H	5,658661000	-0,852260000	-2,458180000
H	2,703787000	1,629591000	-1,108724000	H	6,211621000	0,433330000	1,617326000
C	3,944117000	3,272932000	-0,442997000	H	3,465409000	-5,412019000	1,721945000
C	2,767459000	2,522559000	-0,484406000	H	0,159159000	-5,641192000	-1,036333000
C	-4,382648000	-0,529558000	1,057686000	H	-2,728565000	-5,598390000	1,611512000
C	-3,338284000	-0,019080000	0,269944000	H	-3,569949000	-4,468214000	-2,460712000
H	4,939781000	5,000409000	0,388340000	H	-6,418903000	-0,296944000	1,724481000
C	4,019347000	4,412302000	0,353979000	H	-4,966350000	2,681889000	-1,033943000
P	0,107567000	1,873799000	0,272703000				
C	1,653057000	2,900793000	0,268591000				
C	-5,616605000	0,113042000	1,105936000				
C	2,908452000	4,807438000	1,102722000				
C	1,734428000	4,060808000	1,055740000				
C	-3,569222000	1,135337000	-0,482375000				
H	-2,764824000	1,527203000	-1,107291000				
H	0,864227000	4,393940000	1,631195000				
C	-5,831131000	1,272936000	0,357957000				
C	-1,098865000	3,258193000	0,079031000				
C	-4,807720000	1,778477000	-0,439590000				
H	-0,499801000	3,484413000	-1,983782000				
H	-1,900356000	3,344069000	2,095478000				
H	-6,800887000	1,775493000	0,393407000				
C	-1,167106000	3,844990000	-1,194723000				
C	-1,936861000	3,755379000	1,084223000				
C	-2,057560000	4,880308000	-1,461579000				

C-L2				C	-2,140367000	5,532463000	-1,537960000
H	1,065726000	-7,106264000	-0,521987000	H	-2,730375000	6,378030000	-1,899670000
C	1,117894000	-6,017209000	-0,448812000	C	-1,183974000	0,723131000	-3,210486000
C	2,203404000	-5,410030000	0,185755000	C	-0,085829000	-0,141697000	-3,527748000
C	0,112607000	-5,228334000	-1,000144000	C	-0,268518000	-1,512022000	-3,151718000
C	2,272784000	-4,024339000	0,272119000	C	1,211739000	0,393883000	-3,238344000
H	3,144489000	-3,562856000	0,744564000	H	1,388684000	1,458932000	-3,425155000
H	6,836742000	-1,111628000	-2,007236000	C	1,417459000	0,452756000	2,005088000
H	-4,356897000	-5,599635000	-1,526438000	C	0,350640000	1,503333000	1,632993000
C	0,184321000	-3,836981000	-0,909044000	C	-1,061371000	1,033637000	2,022052000
C	5,503107000	-0,534949000	-0,406594000	C	-1,454402000	-0,425914000	1,717482000
C	5,818742000	-1,153503000	-1,612770000	C	-0,322949000	-1,402941000	2,075928000
C	1,254871000	-3,215718000	-0,261082000	C	1,119638000	-1,021727000	1,689661000
H	3,999726000	-0,066929000	1,036561000	H	1,557794000	0,521741000	3,097053000
C	-3,892760000	-4,660617000	-1,215312000	H	-1,147034000	1,168368000	3,112827000
C	4,202927000	-0,580581000	0,099841000	H	-0,335033000	-1,519837000	3,172054000
C	-3,905110000	-3,553405000	-2,065811000	H	2,385209000	0,764211000	1,592144000
H	-0,587326000	-3,220542000	-1,370002000	C	0,643878000	2,762738000	2,431927000
C	4,817191000	-1,826264000	-2,314220000	H	-1,828136000	1,705365000	1,614144000
C	-3,289625000	-4,552803000	0,034097000	C	-2,650256000	-0,776067000	2,589649000
C	3,189070000	-1,266261000	-0,581683000	H	-0,532794000	-2,417674000	1,711371000
C	3,524985000	-1,882214000	-1,802171000	C	1,997549000	-1,929899000	2,533639000
C	-3,315852000	-2,360350000	-1,661431000	O	3,226145000	-1,418568000	2,741086000
H	-3,345110000	-1,494734000	-2,331187000	O	1,654964000	-2,994370000	2,987320000
H	2,754794000	-2,423383000	-2,360764000	O	-2,901033000	-1,873903000	3,029598000
P	1,376797000	-1,368297000	-0,185270000	O	-3,416557000	0,296467000	2,853726000
C	-2,690110000	-3,357806000	0,437954000	O	1,957190000	2,913598000	2,680791000
C	-2,693559000	-2,239830000	-0,405037000	O	-0,182761000	3,547505000	2,836221000
H	-2,243994000	-3,313968000	1,429353000	C	-4,577140000	0,048651000	3,631633000
P	-1,887457000	-0,591247000	-0,147019000	C	2,318366000	4,088787000	3,389264000
Ru	-0,051628000	-0,072496000	-1,465732000	C	4,121512000	-2,246645000	3,468365000
H	-4,675573000	-1,012007000	0,757480000	H	3,749199000	-2,431565000	4,484717000
H	2,937278000	1,072566000	-1,577780000	H	5,076020000	-1,712898000	3,506153000
C	4,312351000	2,723673000	-1,362157000	H	4,251887000	-3,217362000	2,970736000
C	3,093638000	2,069955000	-1,165690000	H	-4,308677000	-0,329760000	4,626944000
C	-4,647649000	-0,050503000	0,234276000	H	-5,101293000	1,005006000	3,716853000
C	-3,436341000	0,415342000	-0,304834000	H	-5,225583000	-0,694353000	3,146908000
H	5,450504000	4,529534000	-1,034517000	H	3,409478000	4,079032000	3,467735000
C	4,500553000	4,013470000	-0,874785000	H	1,863770000	4,100134000	4,388867000
P	0,413311000	1,847407000	-0,258122000	H	1,988244000	4,989572000	2,853590000
C	2,051689000	2,690414000	-0,473035000	H	2,092079000	-0,240695000	-3,392110000
C	-5,820525000	0,683233000	0,095242000	H	-1,253768000	-1,972108000	-3,283221000
C	3,460173000	4,654573000	-0,197289000	H	0,569781000	-2,204044000	-3,287849000
C	2,247555000	4,001695000	-0,006757000	H	-1,090949000	1,795489000	-3,412809000
C	-3,444451000	1,617346000	-1,016245000	H	-2,201612000	0,333771000	-3,325903000
H	-2,523045000	1,964565000	-1,484458000	H	-1,006307000	5,322095000	-3,369443000
H	1,430092000	4,526351000	0,498852000	H	-3,076313000	5,494425000	0,406287000
C	-5,809169000	1,894311000	-0,601191000	H	3,591689000	5,674764000	0,172996000
C	-0,621412000	3,348948000	-0,597280000	H	5,111021000	2,217466000	-1,910169000
C	-4,621368000	2,355601000	-1,160597000	H	5,042914000	-2,316609000	-3,264075000
H	0,330803000	3,421938000	-2,540741000	H	6,272388000	0,006675000	0,150094000
H	-1,757415000	3,612541000	1,235787000	H	3,003483000	-6,020404000	0,611041000
H	-6,732158000	2,467465000	-0,718619000	H	-0,734428000	-5,689607000	-1,513769000
C	-0,429662000	3,867659000	-1,891396000	H	-3,276201000	-5,408743000	0,713255000
C	-1,586262000	3,954378000	0,217115000	H	-4,381634000	-3,616186000	-3,047033000
C	-1,178886000	4,941502000	-2,359923000	H	-6,752399000	0,303391000	0,522443000
C	-2,332708000	5,037814000	-0,251602000	H	-4,601822000	3,292323000	-1,723025000

C-L3				C	1,507919000	0,053965000	2,267188000
C	-0,767525000	-6,006857000	-0,310171000	C	0,788263000	1,369910000	1,906501000
C	0,441632000	-5,782053000	0,368671000	C	-0,701036000	1,329557000	2,285605000
C	-1,437702000	-4,927525000	-0,889964000	C	-1,495635000	0,044689000	1,978298000
C	0,941523000	-4,497260000	0,488313000	C	-0,694988000	-1,216209000	2,340378000
H	1,899403000	-4,354699000	0,995819000	C	0,794346000	-1,269862000	1,949071000
C	-0,922101000	-3,639130000	-0,749794000	H	1,671698000	0,072823000	3,357790000
C	5,132407000	-2,091958000	-0,118218000	H	-0,754114000	1,490365000	3,375116000
C	5,260304000	-2,753478000	-1,341468000	H	-0,738529000	-1,320130000	3,437305000
C	0,255597000	-3,387852000	-0,045703000	H	2,520974000	0,075922000	1,844973000
H	3,821430000	-1,236901000	1,323352000	C	1,430444000	2,486797000	2,709585000
C	-4,795260000	-3,533488000	-0,955917000	H	-1,238195000	2,190495000	1,866316000
C	3,865035000	-1,773402000	0,378245000	C	-2,743043000	0,063509000	2,846012000
C	-4,541272000	-2,465910000	-1,826687000	H	-1,186927000	-2,128352000	1,977696000
H	-1,443164000	-2,807109000	-1,221066000	C	1,369815000	-2,397641000	2,785485000
C	4,102175000	-3,096933000	-2,054096000	O	2,684561000	-2,240924000	3,041534000
C	-4,280779000	-3,490384000	0,342686000	O	0,741250000	-3,341153000	3,199719000
C	2,696946000	-2,116970000	-0,307916000	O	-3,281935000	-0,905006000	3,330413000
C	2,854779000	-2,784641000	-1,540887000	O	-3,196108000	1,312841000	3,053573000
C	-3,742180000	-1,409055000	-1,397323000	O	2,736504000	2,260948000	2,943667000
H	-3,552621000	-0,583477000	-2,091062000	O	0,862857000	3,469876000	3,127808000
H	1,967056000	-3,068845000	-2,114745000	C	-4,379949000	1,418080000	3,826629000
P	0,936009000	-1,675673000	0,069613000	C	3,418472000	3,281248000	3,654944000
C	-3,472577000	-2,436655000	0,750732000	C	3,299856000	-3,300084000	3,757909000
C	-3,164529000	-1,378240000	-0,118712000	H	2,839471000	-3,428593000	4,746521000
H	-3,096027000	-2,455600000	1,771234000	H	4,355191000	-3,030561000	3,864415000
P	-1,957639000	0,006209000	0,111257000	H	3,208624000	-4,249564000	3,212551000
Ru	-0,040163000	-0,000234000	-1,202661000	H	-4,225330000	1,021473000	4,839083000
H	-4,783023000	0,356754000	0,923992000	H	-4,626702000	2,483099000	3,869669000
H	3,153951000	0,192481000	-1,252701000	H	-5,204928000	0,858778000	3,363546000
C	4,952731000	1,348174000	-1,028455000	H	4,463370000	2,964514000	3,724226000
C	3,588616000	1,106837000	-0,847879000	H	2,992034000	3,413135000	4,658462000
C	-4,470597000	1,278601000	0,421985000	H	3,352636000	4,242800000	3,127176000
C	-3,162316000	1,393008000	-0,068542000	H	1,992311000	-0,730432000	-3,118995000
C	5,512745000	2,535739000	-0,551026000	H	-1,699875000	-1,447199000	-3,092676000
P	0,954262000	1,695926000	0,019404000	H	-0,013961000	-2,178789000	-3,079703000
C	2,761642000	2,016170000	-0,189781000	H	-0,491946000	2,127640000	-3,109815000
C	-5,400754000	2,303695000	0,279284000	H	-1,965698000	1,030387000	-3,062244000
C	4,691227000	3,476780000	0,091999000	H	0,561714000	5,428445000	-3,076399000
C	3,342426000	3,218228000	0,260079000	H	-1,404085000	6,175229000	0,684622000
C	-2,823073000	2,573564000	-0,743302000	H	5,141217000	4,408894000	0,440488000
H	-1,826757000	2,670249000	-1,176239000	H	5,557017000	0,604111000	-1,550717000
H	2,716145000	3,975281000	0,743601000	H	4,209120000	-3,614015000	-3,009327000
C	-5,032550000	3,484710000	-0,381881000	H	6,012057000	-1,796405000	0,456597000
C	0,392361000	3,430259000	-0,299098000	H	0,968011000	-6,638362000	0,793950000
C	-3,736331000	3,608642000	-0,895876000	H	-2,364685000	-5,071431000	-1,446849000
H	1,331061000	3,262769000	-2,239146000	H	-4,501762000	-4,317115000	1,020850000
H	-0,632859000	4,005867000	1,532298000	H	-4,951901000	-2,449637000	-2,837329000
C	0,715790000	3,889417000	-1,585342000	H	-6,409302000	2,171471000	0,674844000
C	-0,374175000	4,282512000	0,512050000	H	-3,466000000	4,528187000	-1,419289000
C	0,284171000	5,122380000	-2,066841000	C	-7,173342000	4,444184000	-0,086767000
C	-0,805613000	5,519527000	0,049378000	O	-5,862664000	4,534885000	-0,577460000
C	-0,495774000	5,947123000	-1,246046000	H	-7,674784000	5,383466000	-0,343291000
C	-0,880970000	1,119154000	-2,933542000	H	-7,197501000	4,319087000	1,008985000
C	-0,063812000	-0,010940000	-3,265812000	H	-7,730139000	3,609510000	-0,544922000
C	-0,628990000	-1,284170000	-2,931814000	C	-5,994758000	-4,736809000	-2,600414000
C	1,328327000	0,125929000	-2,952563000	O	-5,502499000	-4,642064000	-1,290453000

H	1,805511000	1,100299000	-3,106786000
H	-6,515449000	-5,697494000	-2,676977000
H	-5,183845000	-4,711667000	-3,348923000
C	-2,425853000	-7,536412000	-1,003825000
O	-1,200453000	-7,286683000	-0,364620000
H	-3,255423000	-6,971923000	-0,544930000
H	-2,625106000	-8,608335000	-0,900150000
H	-2,389531000	-7,285511000	-2,077599000
C	-0,697946000	7,608417000	-2,914940000
O	-0,984683000	7,153097000	-1,619425000
H	-1,181956000	8,584864000	-3,023369000
H	-1,093875000	6,929507000	-3,688930000
H	0,385733000	7,730973000	-3,080317000
C	7,675194000	1,953467000	-1,300359000
O	6,818952000	2,868976000	-0,671714000
H	7,380091000	1,758732000	-2,345017000
H	7,710124000	0,989863000	-0,763854000
H	8,676644000	2,396863000	-1,293723000
C	7,619133000	-2,764069000	-1,228517000
O	6,441324000	-3,092783000	-1,912238000
H	7,672403000	-3,245917000	-0,237581000
H	7,725637000	-1,674310000	-1,088530000
H	8,454595000	-3,122389000	-1,839444000
H	-6,709062000	-3,929986000	-2,835584000

C-L4				C	1,287274000	0,701942000	2,441298000
C	2,283319000	-5,644937000	-0,159109000	C	0,037886000	1,527058000	2,072280000
C	3,240672000	-4,856465000	0,488689000	C	-1,253952000	0,777026000	2,438659000
C	1,147503000	-5,051609000	-0,700721000	C	-1,347672000	-0,723515000	2,098500000
C	3,046477000	-3,488065000	0,605113000	C	-0,047991000	-1,464833000	2,455125000
H	3,814762000	-2,885070000	1,095640000	C	1,294532000	-0,795937000	2,096322000
C	0,961020000	-3,674121000	-0,579090000	H	1,397373000	0,774251000	3,535954000
C	5,463183000	0,692922000	0,095247000	H	-1,366867000	0,864805000	3,531635000
C	5,891083000	0,253888000	-1,157229000	H	-0,048313000	-1,603249000	3,548795000
C	1,890740000	-2,875957000	0,089035000	H	2,178465000	1,209372000	2,051736000
H	3,927781000	0,678615000	1,571296000	C	0,064579000	2,809458000	2,891151000
C	-2,698127000	-5,314771000	-0,988419000	H	-2,138914000	1,291724000	2,043280000
C	4,226914000	0,298183000	0,598034000	C	-2,460771000	-1,324049000	2,947501000
C	-2,965971000	-4,218207000	-1,810182000	H	-0,047569000	-2,493526000	2,070310000
H	0,088144000	-3,206131000	-1,032620000	C	2,326803000	-1,534946000	2,934043000
C	5,081395000	-0,610196000	-1,895577000	O	3,392589000	-0,773812000	3,240378000
C	-2,197062000	-5,106260000	0,295783000	O	2,216319000	-2,678987000	3,300701000
C	3,390055000	-0,555903000	-0,134705000	O	-2,496185000	-2,464827000	3,345238000
C	3,851306000	-1,008239000	-1,384011000	O	-3,416585000	-0,427988000	3,238807000
C	-2,704225000	-2,933484000	-1,348800000	O	1,315465000	3,204856000	3,177464000
H	-2,920569000	-2,081780000	-2,001165000	O	-0,910553000	3,414324000	3,272072000
H	3,227823000	-1,684529000	-1,976880000	C	-4,507832000	-0,914704000	4,009532000
P	1,635162000	-1,044798000	0,222625000	C	1,427858000	4,414003000	3,917251000
C	-1,928288000	-3,817991000	0,751412000	C	4,420943000	-1,421149000	3,981251000
C	-2,163787000	-2,707440000	-0,070634000	H	4,040557000	-1,782633000	4,945120000
H	-1,548787000	-3,700327000	1,764038000	H	5,205293000	-0,675184000	4,138152000
P	-1,713996000	-0,934340000	0,226973000	H	4,822561000	-2,279594000	3,426388000
Ru	-0,006966000	-0,035032000	-1,060451000	H	-4,165564000	-1,267184000	4,991031000
H	-4,379038000	-1,888298000	1,115814000	H	-5,200393000	-0,076426000	4,126039000
H	2,682187000	1,687899000	-1,109244000	H	-5,007070000	-1,750365000	3,500254000
C	3,714559000	3,554438000	-0,805204000	H	2,498233000	4,611092000	4,024699000
C	2,636782000	2,682981000	-0,666614000	H	0,956899000	4,313293000	4,903650000
C	-4,529181000	-0,935052000	0,598779000	H	0,941737000	5,245376000	3,388785000
C	-3,429323000	-0,252363000	0,056576000	H	2,149362000	0,296680000	-2,955623000
C	3,641358000	4,840906000	-0,271726000	H	-0,755085000	-2,105307000	-2,937574000
P	0,044137000	1,911803000	0,191974000	H	1,075314000	-1,949730000	-2,908089000
C	1,478912000	3,073624000	0,011584000	H	-1,388781000	1,609646000	-3,001463000
C	-5,816975000	-0,423968000	0,483724000	H	-2,166186000	-0,054129000	-2,960075000
C	2,478939000	5,259622000	0,379687000	H	-2,129803000	4,967962000	-2,926067000
C	1,407781000	4,383101000	0,511189000	H	-4,223147000	4,613608000	0,819140000
C	-3,663444000	0,928065000	-0,653639000	H	2,412745000	6,274090000	0,777165000
H	-2,824979000	1,437975000	-1,127538000	H	4,616835000	3,232989000	-1,332649000
H	0,494062000	4,730154000	1,004322000	H	5,411717000	-0,968826000	-2,871660000
C	-6,027567000	0,776989000	-0,197927000	H	6,092604000	1,372681000	0,675617000
C	-1,281747000	3,166918000	-0,136621000	H	4,138146000	-5,321631000	0,902399000
C	-4,950716000	1,444039000	-0,780365000	H	0,406070000	-5,662085000	-1,219531000
H	-0,353486000	3,481821000	-2,067867000	H	-2,000846000	-5,960918000	0,947631000
H	-2,459755000	3,159823000	1,691427000	H	-3,377715000	-4,370810000	-2,809119000
C	-1,208404000	3,720012000	-1,427378000	H	-6,662963000	-0,957600000	0,920979000
C	-2,373689000	3,519829000	0,668629000	H	-5,118354000	2,373018000	-1,330835000
C	-2,203228000	4,558108000	-1,917425000	C	-4,437110000	5,701702000	-1,630204000
C	-3,370625000	4,362361000	0,183136000	F	-4,157890000	6,273774000	-2,807160000
C	-3,301472000	4,869772000	-1,113575000	F	-5,542566000	4,949149000	-1,805666000
C	-1,256456000	0,538672000	-2,814823000	F	-4,772062000	6,677296000	-0,773470000
C	0,003942000	-0,067050000	-3,125438000	C	4,829481000	5,747711000	-0,413256000
C	0,108776000	-1,451649000	-2,775683000	F	4,600301000	6,969734000	0,084824000
C	1,152691000	0,725636000	-2,802983000	F	5,187134000	5,895394000	-1,696773000
H	1,101230000	1,807033000	-2,970983000	F	5,898338000	5,246771000	0,230713000

C	-7,401225000	1,365520000	-0,341891000
F	-8,312391000	0,715636000	0,395092000
F	-7,419348000	2,653112000	0,038581000
F	-7,819909000	1,332669000	-1,616544000
C	7,195649000	0,760404000	-1,695166000
F	7,137753000	2,087137000	-1,926392000
F	7,538556000	0,171218000	-2,845532000
F	8,199416000	0,569112000	-0,825259000
C	-2,890817000	-6,719482000	-1,476761000
F	-3,586126000	-6,771518000	-2,619215000
F	-3,531917000	-7,477794000	-0,576013000
F	-1,703885000	-7,316273000	-1,706426000
C	2,524236000	-7,121366000	-0,284940000
F	3,557068000	-7,378314000	-1,106580000
F	1,459294000	-7,771889000	-0,764837000
F	2,833666000	-7,668852000	0,901777000

C-L5				C	-1,409013000	-0,448315000	2,134924000
C	-1,145570000	5,976895000	-0,441009000	C	-0,341131000	-1,497458000	1,764895000
C	-2,237495000	5,404670000	0,206197000	C	1,070687000	-1,020462000	2,144490000
C	-0,127214000	5,199379000	-0,973983000	C	1,457088000	0,437580000	1,825699000
C	-2,293629000	4,022671000	0,326345000	C	0,324713000	1,414538000	2,183002000
H	-3,165410000	3,575786000	0,811200000	C	-1,119140000	1,024720000	1,807228000
C	-0,202180000	3,813508000	-0,841661000	H	-1,543933000	-0,509787000	3,227613000
C	-5,514371000	0,508846000	-0,194653000	H	1,161851000	-1,145978000	3,235913000
C	-5,819453000	1,071946000	-1,425102000	H	0,343631000	1,540535000	3,278189000
C	-1,271350000	3,201229000	-0,180480000	H	-2,377283000	-0,768252000	1,729430000
H	-3,997283000	0,124087000	1,248999000	C	-0,625461000	-2,753669000	2,572368000
C	3,814520000	4,653747000	-1,146604000	H	1,838377000	-1,692466000	1,738886000
C	-4,207568000	0,586906000	0,287818000	C	2,657783000	0,799470000	2,686398000
C	3,846507000	3,557268000	-2,003202000	H	0,527490000	2,426714000	1,807697000
H	0,573435000	3,190328000	-1,286231000	C	-1,992733000	1,942100000	2,645628000
C	-4,848058000	1,720829000	-2,180832000	O	-3,184681000	1,394998000	2,952501000
C	3,241114000	4,567386000	0,113271000	O	-1,671149000	3,043966000	3,018301000
C	-3,201116000	1,239437000	-0,436242000	O	2,904575000	1,902262000	3,116389000
C	-3,554414000	1,799621000	-1,678800000	O	3,433032000	-0,265843000	2,950117000
C	3,280065000	2,362440000	-1,575633000	O	-1,936101000	-2,910071000	2,827969000
H	3,314308000	1,495765000	-2,243447000	O	0,207894000	-3,532281000	2,975024000
H	-2,794131000	2,317312000	-2,271817000	C	4,594400000	-0,007593000	3,725736000
P	-1,385567000	1,358017000	-0,068632000	C	-2,287271000	-4,078987000	3,554068000
C	2,668929000	3,363166000	0,524457000	C	-4,069956000	2,225892000	3,691621000
C	2,674497000	2,238753000	-0,311165000	H	-3,626988000	2,513546000	4,653920000
H	2,240454000	3,321392000	1,523714000	H	-4,980925000	1,641973000	3,852916000
P	1,878565000	0,588405000	-0,042266000	H	-4,304859000	3,143346000	3,135025000
Ru	0,038683000	0,055304000	-1,348137000	H	4,324511000	0,372215000	4,719892000
H	4,675602000	1,018952000	0,837356000	H	5,124624000	-0,960209000	3,813426000
H	-2,949024000	-1,083316000	-1,429535000	H	5,236597000	0,738472000	3,237635000
C	-4,323943000	-2,723281000	-1,199910000	H	-3,377943000	-4,074779000	3,637123000
C	-3,101342000	-2,078700000	-1,011014000	H	-1,828522000	-4,073204000	4,551607000
C	4,641988000	0,055373000	0,318857000	H	-1,952796000	-4,984638000	3,029644000
C	3,425495000	-0,414517000	-0,206106000	H	-2,115685000	0,194070000	-3,271364000
C	-4,487219000	-4,006964000	-0,699150000	H	1,222997000	1,941111000	-3,197430000
P	-0,415090000	-1,854339000	-0,121949000	H	-0,600360000	2,166479000	-3,191562000
C	-2,052197000	-2,695749000	-0,323899000	H	1,075448000	-1,826674000	-3,288550000
C	5,818661000	-0,668942000	0,177816000	H	2,179729000	-0,360271000	-3,219012000
C	-3,458590000	-4,664212000	-0,027516000	H	1,044548000	-5,354102000	-3,217434000
C	-2,248258000	-4,005767000	0,146994000	H	3,118690000	-5,484715000	0,537665000
C	3,434177000	-1,621080000	-0,911899000	H	-3,616652000	-5,682264000	0,333222000
H	2,510825000	-1,975038000	-1,371098000	H	-5,143383000	-2,245482000	-1,739904000
H	-1,430075000	-4,532265000	0,648921000	H	-5,114952000	2,157411000	-3,144431000
C	5,781713000	-1,877763000	-0,513745000	H	-6,295945000	-0,001128000	0,371355000
C	0,623005000	-3,354009000	-0,450898000	H	-3,026026000	6,047264000	0,600401000
C	4,605461000	-2,362359000	-1,067702000	H	0,704815000	5,678919000	-1,492578000
H	-0,331774000	-3,452349000	-2,393316000	H	3,237927000	5,442895000	0,764581000
H	1,767475000	-3,603542000	1,380587000	H	4,315033000	3,650531000	-2,984153000
C	0,434996000	-3,882988000	-1,741627000	H	6,767077000	-0,309241000	0,581041000
C	1,597475000	-3,947150000	0,362304000	H	4,615941000	-3,303339000	-1,620627000
C	1,192608000	-4,946998000	-2,216092000	F	2,898858000	-6,520524000	-1,827546000
C	2,360939000	-5,021257000	-0,096272000	F	-5,650747000	-4,637655000	-0,876037000
C	2,157261000	-5,502623000	-1,380932000	F	6,911246000	-2,574923000	-0,658094000
C	1,164669000	-0,752901000	-3,092090000	F	-7,066641000	0,986654000	-1,896316000
C	0,061396000	0,104152000	-3,411440000	F	4,348028000	5,810905000	-1,549046000
C	0,240893000	1,478825000	-3,050967000	F	-1,089909000	7,304972000	-0,564863000
C	-1,232204000	-0,433985000	-3,110080000				
H	-1,405172000	-1,501515000	-3,286495000				

C-L6				C	4,265969000	-2,941859000	-1,113176000
H	-0,162671000	7,165132000	-0,493494000	H	-0,916732000	-3,405871000	-2,250216000
C	-2,359382000	6,619376000	1,043244000	H	1,270410000	-3,749439000	1,456038000
C	-0,337693000	6,089194000	-0,381677000	H	6,360637000	-3,269556000	-0,728697000
C	-1,445353000	5,655526000	0,353764000	C	-0,210055000	-3,940654000	-1,605756000
C	1,667919000	5,683012000	-1,847867000	C	1,004887000	-4,108862000	0,463490000
C	0,534735000	5,188193000	-1,003275000	C	4,121485000	-4,151380000	-1,984396000
C	-1,679438000	4,281092000	0,442837000	C	0,335584000	-5,141194000	-2,058206000
H	-2,586148000	3,938606000	0,950856000	C	1,564720000	-5,325002000	0,041083000
C	-6,516959000	0,668172000	0,620883000	C	0,020975000	-5,665366000	-3,424617000
H	-6,642829000	2,072003000	-1,721791000	C	2,531282000	-6,039702000	0,933148000
H	5,198474000	4,797210000	-1,415703000	C	1,217944000	-5,828325000	-1,211730000
C	5,088390000	2,834977000	-3,300344000	H	1,656036000	-6,774230000	-1,549657000
C	0,301973000	3,816958000	-0,840248000	C	1,006001000	-0,962556000	-3,029874000
C	-5,390255000	1,270389000	-0,161052000	C	0,055490000	0,059715000	-3,353853000
C	-5,617481000	1,962745000	-1,351583000	C	0,452949000	1,389957000	-3,002324000
C	-0,802784000	3,349364000	-0,123462000	C	-1,307231000	-0,261723000	-3,050429000
H	-3,922778000	0,573519000	1,222832000	H	-1,647435000	-1,289451000	-3,220001000
C	4,569559000	3,956061000	-1,102969000	C	-1,453159000	-0,207305000	2,227959000
C	-4,073835000	1,127921000	0,298578000	C	-0,552002000	-1,404283000	1,863161000
C	4,425289000	2,853794000	-1,958307000	C	0,915232000	-1,128572000	2,231753000
H	0,969465000	3,098241000	-1,317119000	C	1,504720000	0,252889000	1,885332000
C	-4,559223000	2,499910000	-2,095455000	C	0,526846000	1,385809000	2,233835000
C	-4,801562000	3,185083000	-3,404475000	C	-0,957771000	1,202780000	1,868200000
C	4,049414000	5,196543000	1,034160000	H	-1,575854000	-0,230373000	3,324260000
C	3,916420000	4,013207000	0,127291000	H	0,990500000	-1,245456000	3,325488000
C	-2,994264000	1,681985000	-0,394629000	H	0,567397000	1,520596000	3,327193000
C	-3,261933000	2,354357000	-1,599533000	H	-2,462916000	-0,390012000	1,841596000
C	3,624934000	1,792728000	-1,536455000	C	-1,007465000	-2,595960000	2,688772000
H	3,527721000	0,915067000	-2,185236000	H	1,578063000	-1,908615000	1,836570000
H	-2,431972000	2,788682000	-2,167870000	C	2,749287000	0,452027000	2,736525000
P	-1,181027000	1,538221000	-0,016650000	H	0,870562000	2,353443000	1,845434000
C	3,107281000	2,934316000	0,516869000	C	-1,690921000	2,239051000	2,703776000
C	2,962401000	1,809870000	-0,295636000	H	2,858746000	-6,996803000	0,505950000
H	2,626390000	2,992197000	1,491478000	H	2,094805000	-6,243711000	1,922040000
P	1,930605000	0,302307000	0,011017000	H	3,430507000	-5,429682000	1,115150000
Ru	0,029307000	0,030418000	-1,287735000	H	-0,889620000	-5,213428000	-3,838573000
H	4,733827000	0,336547000	0,933723000	H	-0,110542000	-6,756467000	-3,426685000
C	-5,570515000	-1,461370000	-2,173904000	H	0,837052000	-5,447828000	-4,132894000
H	-3,056830000	-0,718936000	-1,421239000	H	7,835134000	-1,315703000	0,103828000
C	-4,631466000	-2,187616000	-1,260735000	H	7,078783000	-0,078504000	1,125875000
C	-3,358444000	-1,669760000	-0,980794000	H	7,229372000	-1,746380000	1,700461000
C	4,585806000	-0,607517000	0,397036000	H	3,185475000	-4,128194000	-2,558847000
C	3,324053000	-0,916335000	-0,133269000	H	4,956005000	-4,236382000	-2,695614000
H	-5,968842000	-3,843532000	-0,921815000	H	4,114587000	-5,084124000	-1,398253000
C	-4,981560000	-3,420337000	-0,703949000	H	4,543818000	3,462836000	-4,024113000
P	-0,695096000	-1,769705000	-0,021801000	H	5,131493000	1,823092000	-3,723377000
C	-2,439980000	-2,376809000	-0,205060000	H	6,113879000	3,228122000	-3,257426000
C	7,016092000	-1,129229000	0,812790000	H	3,068832000	5,653416000	1,240640000
C	5,679719000	-1,455892000	0,220166000	H	4,699659000	5,972740000	0,609287000
C	-4,088251000	-4,154465000	0,088890000	H	4,463131000	4,909696000	2,012476000
C	-2,814115000	-3,627521000	0,307886000	H	-5,080685000	-0,609369000	-2,664181000
C	3,178871000	-2,086116000	-0,879594000	H	-5,960164000	-2,125790000	-2,959377000
C	-4,487075000	-5,478067000	0,665897000	H	-6,448388000	-1,066443000	-1,638712000
H	2,212262000	-2,311272000	-1,332894000	H	-6,338584000	-0,399678000	0,822977000
H	-2,083801000	-4,228616000	0,861640000	H	-6,638604000	1,150840000	1,602983000
C	5,499830000	-2,616657000	-0,544586000	H	-7,477155000	0,755642000	0,095182000
C	0,107461000	-3,408629000	-0,342853000	H	-4,115337000	4,028738000	-3,558449000

H	-5,828846000	3,563807000	-3,486901000
H	-4,645301000	2,496556000	-4,250594000
H	-2,213422000	6,584570000	2,134737000
H	-2,188137000	7,655499000	0,723862000
H	-3,417544000	6,381160000	0,861472000
H	1,327471000	6,435605000	-2,574586000
H	2,453079000	6,165934000	-1,244846000
H	2,146059000	4,865826000	-2,404508000
H	-5,143677000	-5,358599000	1,542854000
H	-3,615430000	-6,061574000	0,991207000
H	-5,046407000	-6,088499000	-0,057012000
O	-2,988021000	1,928064000	2,893235000
O	-1,192350000	3,234833000	3,170325000
O	3,167868000	1,514013000	3,135411000
O	3,349694000	-0,713606000	3,038790000
O	-2,321650000	-2,543696000	2,976626000
O	-0,298649000	-3,493040000	3,083544000
C	4,548760000	-0,610472000	3,787831000
C	-2,836188000	-3,650057000	3,698391000
C	-3,750947000	2,886415000	3,608473000
H	-3,337770000	3,052234000	4,612284000
H	-4,766628000	2,485118000	3,679150000
H	-3,765508000	3,851129000	3,081439000
H	4,362502000	-0,153903000	4,769241000
H	4,926318000	-1,630369000	3,909379000
H	5,291102000	0,005085000	3,260310000
H	-3,910464000	-3,473933000	3,810623000
H	-2,359241000	-3,734643000	4,684143000
H	-2,664991000	-4,589690000	3,154336000
H	-2,079439000	0,501927000	-3,204522000
H	1,498412000	1,688223000	-3,141191000
H	-0,270432000	2,200565000	-3,143018000
H	0,740470000	-2,011187000	-3,208020000
H	2,071002000	-0,739616000	-3,158841000

C-L7				H	-2,413842000	-5,592924000	-2,393694000
P	1,710967000	-1,011632000	-0,241496000	H	-1,529398000	-6,143328000	-0,158486000
P	-1,840457000	-1,017069000	-0,201142000	H	-0,851038000	-3,923183000	0,622234000
Ru	-0,124883000	-0,109633000	-1,501667000	H	-3,847625000	-2,126253000	-1,957210000
P	-0,060543000	1,874227000	-0,223971000	H	-4,536031000	-4,377628000	-2,693945000
C	-1,500728000	0,227462000	-3,237289000	H	-3,669714000	-6,404824000	-1,465027000
C	-0,224294000	-0,333043000	-3,550651000	C	-5,979258000	-0,281866000	0,734259000
C	-0,016480000	-1,669698000	-3,090528000	C	-4,742045000	-1,113971000	0,422196000
C	0,888163000	0,556115000	-3,408993000	C	-3,600118000	-0,230384000	-0,108220000
H	0,728534000	1,592896000	-3,721263000	C	-4,094307000	0,488501000	-1,367101000
C	1,257313000	0,615404000	2,014292000	C	-5,374815000	1,281029000	-1,115948000
C	0,000884000	1,444376000	1,663549000	C	-6,478092000	0,428117000	-0,512829000
C	-1,250899000	0,648336000	2,101460000	H	-5,735224000	0,462279000	1,515351000
C	-1,366910000	-0,825698000	1,667695000	H	-5,023241000	-1,861979000	-0,336968000
C	-0,047566000	-1,556331000	1,959946000	H	-3,453381000	0,556674000	0,652419000
C	1,297303000	-0,881839000	1,628269000	H	-4,290883000	-0,242408000	-2,169623000
H	1,339647000	0,646553000	3,110159000	H	-5,165070000	2,118073000	-0,426079000
H	-1,227535000	0,629984000	3,205844000	H	-6,806828000	-0,328092000	-1,248693000
H	-0,026553000	-1,736733000	3,045116000	H	-6,766903000	-0,924397000	1,160661000
H	2,160130000	1,121959000	1,649409000	H	-4,455135000	-1,699131000	1,303618000
C	-0,033980000	2,696473000	2,553950000	H	-3,305049000	1,142524000	-1,761165000
H	-2,160768000	1,209257000	1,858905000	H	-5,711043000	1,749012000	-2,055256000
C	-2,402808000	-1,525108000	2,521892000	H	-7,366328000	1,040554000	-0,291683000
H	-0,085028000	-2,564102000	1,535973000	H	-3,165584000	-2,951602000	0,397830000
C	2,303134000	-1,512907000	2,605651000	C	5,764113000	0,605455000	0,058879000
O	3,547307000	-1,029690000	2,461350000	C	4,254437000	0,671795000	0,269877000
O	2,039339000	-2,303977000	3,480449000	C	3,566817000	-0,506217000	-0,438638000
O	-2,483861000	-2,724036000	2,665766000	C	3,869689000	-0,327736000	-1,933143000
O	-3,251878000	-0,666589000	3,130597000	C	5,365626000	-0,315166000	-2,230790000
O	0,680798000	2,556037000	3,693449000	C	6,108082000	0,729589000	-1,415498000
O	-0,661527000	3,705210000	2,344239000	H	6,153533000	-0,350245000	0,457983000
C	-4,243943000	-1,266359000	3,949944000	H	3,919090000	1,618657000	-0,173644000
C	0,666137000	3,682082000	4,558514000	H	3,422650000	0,632449000	-2,246795000
C	4,499863000	-1,478192000	3,415597000	H	5,791193000	-1,310231000	-2,009674000
H	4,182683000	-1,222660000	4,435207000	H	5,818741000	1,738929000	-1,761701000
H	5,439333000	-0,971083000	3,172756000	H	6,258083000	1,401124000	0,640735000
H	4,630433000	-2,567270000	3,360494000	H	4,037096000	0,727026000	1,338398000
H	-3,785354000	-1,873431000	4,741482000	H	3,372542000	-1,085799000	-2,553029000
H	-4,823293000	-0,447228000	4,386352000	H	5,529711000	-0,156946000	-3,308463000
H	-4,904101000	-1,918901000	3,360365000	H	7,194473000	0,654755000	-1,581066000
H	1,275626000	3,413184000	5,426205000	H	4,083737000	-1,411492000	-0,076267000
H	-0,356555000	3,927262000	4,873240000	C	4,062429000	-3,793671000	-1,498794000
H	1,089843000	4,563016000	4,056310000	C	2,598202000	-3,439897000	-1,732786000
H	1,883855000	0,170888000	-3,640827000	C	1,818637000	-2,904178000	-0,514092000
H	-0,843783000	-2,379847000	-3,161072000	C	2,107380000	-3,856487000	0,654471000
H	0,961332000	-2,116364000	-3,275138000	C	3,583624000	-4,102525000	0,929210000
H	-1,703447000	1,255302000	-3,549475000	C	4,259397000	-4,698088000	-0,293727000
H	-2,367739000	-0,438526000	-3,289339000	H	4,660924000	-2,879552000	-1,361290000
C	-2,230925000	-5,301173000	-0,270175000	H	2,074865000	-4,368222000	-2,031607000
C	-1,463230000	-3,983223000	-0,286475000	H	1,659811000	-4,827918000	0,365963000
C	-2,432386000	-2,809320000	-0,410317000	H	4,084905000	-3,155303000	1,195907000
C	-3,186949000	-2,975433000	-1,739761000	H	3,816816000	-5,689750000	-0,499464000
C	-3,983318000	-4,274392000	-1,746522000	H	4,464947000	-4,267774000	-2,408275000
C	-3,079623000	-5,476295000	-1,519296000	H	2,512657000	-2,783855000	-2,605508000
H	-2,874167000	-5,322472000	0,627937000	H	1,580924000	-3,581747000	1,573565000
H	-0,775113000	-3,984440000	-1,150219000	H	3,695882000	-4,760032000	1,806215000
H	-2,464598000	-2,996620000	-2,570682000	H	5,331044000	-4,876562000	-0,112586000
H	-4,750070000	-4,233328000	-0,950606000	H	0,761665000	-3,033945000	-0,768994000

C	3,380415000	4,388403000	0,495075000
C	2,008099000	3,759721000	0,735307000
C	1,555653000	2,848744000	-0,412281000
C	1,648045000	3,628214000	-1,726193000
C	3,049877000	4,171701000	-1,964976000
C	3,472331000	5,101350000	-0,841881000
H	4,156074000	3,602745000	0,535767000
H	1,262972000	4,561468000	0,883277000
H	2,270191000	2,019225000	-0,505576000
H	0,946619000	4,481745000	-1,702107000
H	3,761525000	3,327502000	-2,036643000
H	2,807931000	5,984503000	-0,835716000
H	3,616948000	5,075964000	1,323119000
H	2,059503000	3,213904000	1,688702000
H	1,346885000	2,989177000	-2,564610000
H	3,093731000	4,685206000	-2,938227000
H	4,489994000	5,489474000	-1,005824000
C	-3,362707000	4,608555000	0,074895000
C	-2,626332000	3,289624000	0,279813000
C	-1,281126000	3,306144000	-0,445038000
C	-1,581532000	3,513753000	-1,936983000
C	-2,265132000	4,853577000	-2,170438000
C	-3,571188000	4,933369000	-1,395888000
H	-2,776539000	5,412489000	0,556281000
H	-3,232455000	2,469371000	-0,126222000
H	-0,727268000	4,189342000	-0,075807000
H	-2,258443000	2,709044000	-2,262310000
H	-1,590927000	5,670656000	-1,852827000
H	-4,283403000	4,206183000	-1,827537000
H	-4,329374000	4,585218000	0,604487000
H	-2,517896000	3,115232000	1,353404000
H	-0,693804000	3,408479000	-2,573024000
H	-2,442606000	5,009686000	-3,246422000
H	-4,041795000	5,922365000	-1,515267000

C-L9				H	-3,882513000	5,963959000	-1,108207000
H	2,338363000	-6,698306000	-0,241297000	C	-1,261713000	0,592670000	-2,927730000
C	2,209818000	-5,615175000	-0,176023000	C	0,000304000	-0,001325000	-3,256819000
C	3,165242000	-4,835649000	0,478015000	C	0,117254000	-1,390835000	-2,926100000
C	1,103199000	-5,004120000	-0,759808000	C	1,145451000	0,794923000	-2,927548000
C	3,010903000	-3,454510000	0,555919000	H	1,086234000	1,879471000	-3,069676000
H	3,784189000	-2,861597000	1,048513000	C	1,257185000	0,757403000	2,354164000
H	7,106984000	0,379371000	-1,108712000	C	-0,028278000	1,518931000	1,955306000
H	-3,229904000	-6,341726000	-1,110306000	C	-1,285142000	0,709554000	2,354102000
C	0,943799000	-3,620664000	-0,675319000	C	-1,301742000	-0,784302000	1,954931000
C	5,581455000	0,440582000	0,418561000	C	0,027604000	-1,468598000	2,353012000
C	6,078387000	0,125336000	-0,842809000	C	1,329910000	-0,735657000	1,955114000
C	1,882361000	-2,829700000	-0,004253000	H	1,330778000	0,799225000	3,454211000
H	3,924855000	0,376821000	1,765531000	H	-1,358291000	0,752336000	3,454145000
C	-2,934678000	-5,324268000	-0,844085000	H	0,026984000	-1,554967000	3,452918000
C	4,267363000	0,118881000	0,762930000	H	2,130776000	1,310514000	1,978311000
C	-3,087330000	-4,284388000	-1,763121000	C	-0,032187000	2,737633000	2,755916000
H	0,091626000	-3,140301000	-1,155870000	H	-2,200968000	1,189443000	1,978101000
C	5,254991000	-0,527311000	-1,762236000	C	-2,354826000	-1,397581000	2,755665000
C	-2,412748000	-5,052510000	0,417330000	H	0,069450000	-2,501150000	1,975451000
C	3,428593000	-0,528775000	-0,151143000	C	2,387316000	-1,341796000	2,755535000
C	3,947060000	-0,851592000	-1,417059000	N	3,213632000	-1,817484000	3,424434000
C	-2,713033000	-2,990040000	-1,417422000	N	-3,179159000	-1,875694000	3,425292000
H	-2,854446000	-2,177686000	-2,137622000	N	-0,033517000	3,690923000	3,425085000
H	3,315035000	-1,380613000	-2,137681000	H	2,144912000	0,377197000	-3,089230000
P	1,656905000	-0,992773000	0,079454000	H	-0,743922000	-2,048007000	-3,087512000
C	-2,032938000	-3,754146000	0,762142000	H	1,086341000	-1,881714000	-3,067133000
C	-2,173879000	-2,703431000	-0,151467000	H	-1,399847000	1,666878000	-3,090768000
H	-1,637801000	-3,587241000	1,764695000	H	-2,171428000	-0,000997000	-3,069015000
P	-1,688375000	-0,937558000	0,079507000	H	-2,131749000	5,276486000	-2,750731000
Ru	0,000178000	-0,000098000	-1,192529000	H	-3,924596000	4,913222000	1,151512000
H	-4,369609000	-1,840155000	1,055368000	H	2,577012000	6,150660000	0,929971000
H	2,670681000	1,650091000	-1,162160000	H	4,668240000	3,109055000	-1,300471000
C	3,781247000	3,456519000	-0,765171000	H	5,635822000	-0,792688000	-2,751101000
C	2,662621000	2,627204000	-0,679340000	H	6,218131000	0,942152000	1,150791000
C	-4,496487000	-0,875713000	0,559509000	H	4,044934000	-5,304209000	0,924893000
C	-3,391441000	-0,213160000	-0,004112000	H	0,357175000	-5,599698000	-1,291574000
H	4,633622000	5,371455000	-0,244396000	H	-2,297350000	-5,855067000	1,149232000
C	3,759664000	4,718947000	-0,178154000	H	-3,507850000	-4,480723000	-2,752021000
P	0,031729000	1,930981000	0,079702000	H	-6,614943000	-0,844268000	0,930726000
C	1,510509000	3,043694000	-0,004003000	H	-5,028253000	2,488212000	-1,300105000
C	-5,769621000	-0,318633000	0,481022000				
C	2,609102000	5,155669000	0,480462000				
C	1,489850000	4,332006000	0,559575000				
C	-3,607416000	0,992725000	-0,679461000				
H	-2,765561000	1,488314000	-1,162796000				
H	0,591632000	4,704590000	1,056066000				
C	-5,967304000	0,896135000	-0,177414000				
C	-1,255565000	3,233673000	-0,150683000				
C	-4,885216000	1,546346000	-0,764881000				
H	-0,461441000	3,561200000	-2,137272000				
H	-2,287635000	3,210428000	1,766133000				
H	-6,969519000	1,326464000	-0,243296000				
C	-1,235616000	3,843961000	-1,416642000				
C	-2,235839000	3,635975000	0,763496000				
C	-2,170882000	4,814083000	-1,761805000				
C	-3,171900000	4,612791000	0,419196000				
C	-3,147831000	5,200558000	-0,842285000				

C-L11				H	2,363394000	6,564869000	-1,612025000
H	-3,924741000	-5,979052000	-0,529575000	C	-0,238904000	1,351277000	-3,023781000
C	-3,158719000	-5,207603000	-0,419412000	C	0,001100000	-0,025474000	-3,341603000
C	-1,971672000	-5,492399000	0,258387000	C	-1,068799000	-0,917484000	-3,006741000
C	-3,353779000	-3,942700000	-0,966111000	C	1,310472000	-0,504553000	-3,009934000
C	-0,993709000	-4,513458000	0,391493000	H	2,163562000	0,165732000	-3,163005000
H	-0,057060000	-4,762604000	0,898086000	C	1,323650000	-0,633032000	2,233795000
H	4,440228000	-5,370225000	-1,715943000	C	1,254814000	0,863919000	1,867872000
H	-6,890090000	-1,209206000	-1,593711000	C	-0,115573000	1,467370000	2,215413000
C	-2,371170000	-2,960730000	-0,828007000	C	-1,377418000	0,654990000	1,861878000
C	3,767497000	-4,085864000	-0,112960000	C	-1,215431000	-0,831455000	2,216086000
C	3,638947000	-4,729793000	-1,339850000	C	0,121133000	-1,519732000	1,873645000
C	-1,185637000	-3,225782000	-0,137673000	H	1,438662000	-0,682743000	3,329669000
H	2,902033000	-2,771180000	1,329070000	H	-0,124814000	1,617881000	3,307569000
C	-5,927564000	-0,827746000	-1,244542000	H	-1,344838000	-0,918095000	3,307400000
C	2,749395000	-3,261908000	0,370671000	H	2,261367000	-1,052864000	1,847044000
C	-5,163485000	0,008576000	-2,060609000	C	2,296892000	1,589558000	2,696858000
H	-2,512593000	-1,981004000	-1,284170000	H	-0,214886000	2,482470000	1,808749000
C	2,472817000	-4,547631000	-2,084903000	C	-2,525191000	1,201448000	2,690534000
C	-5,453158000	-1,163952000	0,019672000	H	-2,039611000	-1,435829000	1,813521000
C	1,567799000	-3,076675000	-0,358312000	C	0,127085000	-2,782733000	2,713356000
C	1,454235000	-3,735727000	-1,597223000	O	1,366627000	-3,233244000	2,997141000
C	-3,941608000	0,493844000	-1,607323000	O	-0,860218000	-3,347695000	3,115628000
H	-3,359252000	1,161077000	-2,251018000	O	-3,478213000	0,567088000	3,078349000
H	0,542715000	-3,611646000	-2,190486000	O	-2,376351000	2,506457000	2,984030000
P	0,142050000	-1,940632000	-0,005579000	O	3,354167000	0,812215000	2,998457000
C	-4,221986000	-0,684632000	0,472495000	O	2,219597000	2,732965000	3,082345000
C	-3,444745000	0,154657000	-0,335063000	H	1,540081000	-1,565302000	-3,161478000
H	-3,898403000	-0,961179000	1,473748000	H	-2,101939000	-0,592947000	-3,170630000
P	-1,750471000	0,835664000	-0,016571000	H	-0,910555000	-1,992850000	-3,143281000
Ru	0,002214000	-0,010056000	-1,278156000	H	0,558817000	2,082303000	-3,193583000
H	-4,136532000	2,394075000	0,808333000	H	-1,248931000	1,749683000	-3,170432000
H	2,985217000	-1,172560000	-1,291842000	H	2,990955000	4,627599000	-3,061699000
C	5,106368000	-0,871888000	-1,021920000	H	1,425691000	6,137396000	0,658761000
C	3,759651000	-0,539946000	-0,857232000	H	6,512705000	1,796785000	0,552843000
C	-3,451758000	3,087399000	0,309495000	H	5,372488000	-1,781593000	-1,565939000
C	-2,219128000	2,622102000	-0,181467000	H	2,351491000	-5,044592000	-3,050251000
H	7,152638000	-0,294248000	-0,645070000	H	4,676796000	-4,211591000	0,480383000
C	6,098195000	-0,041587000	-0,509184000	H	-1,804582000	-6,485918000	0,680755000
P	1,599263000	1,091733000	-0,012366000	H	-4,271240000	-3,710889000	-1,512506000
C	3,385634000	0,617036000	-0,170176000	H	-6,041534000	-1,813438000	0,672365000
C	-3,827143000	4,416501000	0,149352000	H	-5,523123000	0,290751000	-3,052975000
C	5,739806000	1,129035000	0,164096000	H	-4,790848000	4,758564000	0,534869000
C	4,398363000	1,456778000	0,326136000	H	-1,105749000	5,536957000	-1,564275000
C	-1,393478000	3,519638000	-0,862650000	H	3,980029000	1,376037000	3,479350000
H	-0,459397000	3,159707000	-1,294739000	H	-3,174335000	2,772195000	3,467091000
H	4,132545000	2,392150000	0,829095000	H	1,247181000	-4,045410000	3,514797000
C	-2,981852000	5,307357000	-0,516584000				
C	1,849856000	2,901343000	-0,333179000				
C	-1,768213000	4,855247000	-1,025380000				
H	2,679469000	2,320560000	-2,247497000				
H	1,111667000	3,856868000	1,473548000				
H	-3,280684000	6,349965000	-0,649966000				
C	2,388603000	3,159856000	-1,607469000				
C	1,507210000	3,996325000	0,469645000				
C	2,569557000	4,459551000	-2,067765000				
C	1,697210000	5,301301000	0,009626000				
C	2,220681000	5,541383000	-1,257115000				

C-L12				H	2,658375000	5,768171000	4,470752000
H	0,349820000	-7,476571000	0,299693000	C	1,855854000	-0,187221000	4,584981000
C	0,164996000	-6,414894000	0,480823000	C	0,894633000	-1,237903000	4,748252000
C	-1,030374000	-5,830783000	0,057033000	C	1,211461000	-2,456191000	4,063628000
C	1,111504000	-5,642206000	1,147230000	C	-0,475688000	-0,828876000	4,647519000
C	-1,267542000	-4,481831000	0,294590000	H	-0,762882000	0,137413000	5,077028000
H	-2,221441000	-4,045171000	-0,015293000	C	-1,096433000	0,321044000	-0,422228000
H	-5,935549000	-2,756566000	3,442577000	C	-0,143418000	1,407778000	0,117225000
H	5,608139000	-5,510183000	1,367041000	C	1,276326000	1,239020000	-0,445329000
C	0,871407000	-4,286842000	1,381434000	C	1,875099000	-0,182058000	-0,489923000
C	-4,820942000	-1,681243000	1,934263000	C	0,852154000	-1,210469000	-0,998132000
C	-4,958017000	-2,580598000	2,987466000	C	-0,591201000	-1,128775000	-0,465407000
C	-0,312425000	-3,684746000	0,947816000	H	-1,338243000	0,605496000	-1,460190000
H	-3,516409000	-0,724459000	0,540765000	H	1,250768000	1,608477000	-1,484246000
C	5,016489000	-4,594269000	1,295794000	H	0,791092000	-1,089336000	-2,092010000
C	-3,573663000	-1,447753000	1,351531000	H	-2,056268000	0,393967000	0,103606000
C	4,964281000	-3,704196000	2,370151000	C	-0,674209000	2,755221000	-0,347341000
H	1,601096000	-3,691452000	1,930546000	H	1,983959000	1,911795000	0,055806000
C	-3,829082000	-3,253897000	3,456426000	C	3,036194000	-0,166123000	-1,473438000
C	4,313450000	-4,298121000	0,131992000	H	1,217745000	-2,239184000	-0,877848000
C	-2,431939000	-2,124861000	1,799851000	C	-1,414451000	-1,944979000	-1,449891000
C	-2,589049000	-3,029108000	2,867679000	O	-2,712087000	-1,595069000	-1,456264000
C	4,212005000	-2,538652000	2,270579000	O	-0,970431000	-2,811110000	-2,164461000
H	4,190741000	-1,841911000	3,114861000	O	3,384779000	-1,104992000	-2,152638000
H	-1,716470000	-3,573093000	3,242889000	O	3,638812000	1,032541000	-1,521335000
P	-0,657765000	-1,897587000	1,293860000	O	-2,009518000	2,743726000	-0,481269000
C	3,550689000	-3,132287000	0,033934000	O	-0,002972000	3,732603000	-0,587863000
C	3,486705000	-2,231642000	1,104207000	H	-1,260609000	-1,592338000	4,693921000
H	3,030842000	-2,933625000	-0,900918000	H	2,252245000	-2,796348000	4,039907000
P	2,472419000	-0,687925000	1,265089000	H	0,475470000	-3,267625000	4,079622000
Ru	0,697222000	-0,726342000	2,759606000	H	1,653033000	0,792357000	5,030876000
H	5,206442000	-0,512147000	0,137820000	H	2,918000000	-0,455145000	4,561374000
H	-2,410645000	-0,015648000	3,255390000	H	1,200536000	4,200259000	5,761346000
C	-3,965594000	1,467045000	3,485303000	H	2,900566000	5,462165000	2,007999000
C	-2,699905000	1,023500000	3,093276000	H	-3,661337000	4,756341000	2,660948000
C	5,108991000	0,289853000	0,876722000	H	-4,668665000	0,758520000	3,930476000
C	3,898918000	0,455774000	1,572104000	H	-3,913400000	-3,963292000	4,283018000
H	-5,305728000	3,153674000	3,640398000	H	-5,692504000	-1,137660000	1,558940000
C	-4,319819000	2,803440000	3,324693000	H	-1,784396000	-6,431678000	-0,456787000
P	-0,081279000	1,331444000	2,036826000	H	2,044485000	-6,090335000	1,497629000
C	-1,778394000	1,904157000	2,523481000	H	4,348914000	-4,981594000	-0,719921000
C	6,196139000	1,119520000	1,127721000	H	5,517019000	-3,914417000	3,288931000
C	-3,399107000	3,700896000	2,776806000	H	7,128460000	0,973689000	0,575699000
C	-2,141268000	3,255300000	2,386633000	H	4,832176000	3,057913000	3,573322000
C	3,824289000	1,452752000	2,547408000	C	-4,124350000	3,735845000	-0,880231000
H	2,908744000	1,558603000	3,129806000	C	-4,941196000	5,007602000	-1,035961000
H	-1,421039000	3,972711000	1,979464000	C	-2,637403000	3,981390000	-0,824040000
C	6,100273000	2,125822000	2,092242000	H	-4,783214000	5,655600000	-0,154249000
C	0,806757000	2,844677000	2,641149000	H	-6,012317000	4,746210000	-1,009749000
C	4,915373000	2,286236000	2,804115000	H	-4,416049000	3,209343000	0,043246000
H	0,023910000	2,368005000	4,602838000	H	-4,341824000	3,037464000	-1,706541000
H	1,736654000	3,652581000	0,851459000	H	-2,219328000	4,341975000	-1,777584000
H	6,957133000	2,772666000	2,296312000	H	-2,376209000	4,740355000	-0,064982000
C	0,669855000	3,039642000	4,028194000	C	-5,573868000	6,993368000	-2,493295000
C	1,620071000	3,735389000	1,930018000	C	-5,273423000	7,798125000	-3,746996000
C	1,328032000	4,074612000	4,683487000	C	-4,653751000	5,800955000	-2,301038000
C	2,275145000	4,778957000	2,587915000	H	-4,244934000	8,198555000	-3,682233000
C	2,140279000	4,951612000	3,962037000	H	-5,261878000	7,116263000	-4,614942000

H	-5,510210000	7,642452000	-1,601897000	H	5,379530000	1,964523000	-1,939857000
H	-6,623615000	6,646255000	-2,521183000	C	4,783222000	1,149307000	-2,376099000
H	-4,728501000	5,132067000	-3,178567000	C	8,624723000	-0,309119000	-6,016865000
H	-3,606694000	6,153801000	-2,298586000				
C	-6,272081000	10,009502000	-2,948013000				
C	-6,243588000	8,938253000	-4,020989000				
H	-6,638378000	9,625112000	-1,984851000				
H	-5,269304000	10,427019000	-2,768472000				
H	-6,927195000	10,846636000	-3,225661000				
H	-7,258820000	8,525535000	-4,157757000				
H	-5,987816000	9,398283000	-4,989535000				
H	-3,428971000	-3,421618000	-2,110372000				
H	-8,456138000	-7,789942000	-4,446507000				
C	-8,356606000	-6,439255000	-6,116199000				
H	-6,322064000	-6,542996000	-4,172397000				
H	-5,276467000	-2,111665000	-1,069097000				
C	-7,179259000	-4,589985000	-3,885594000				
H	-9,162877000	-6,952047000	-6,658466000				
H	-7,008725000	-4,262065000	-4,926498000				
H	-6,968755000	-2,058055000	-2,898992000				
C	-4,982522000	-1,884077000	-2,108069000				
H	-9,382127000	-6,319312000	-4,225865000				
H	-8,443446000	-5,369138000	-6,354979000				
C	-5,975206000	-2,501027000	-3,080278000				
C	-6,085752000	-4,015563000	-3,002471000				
C	-8,426051000	-6,702514000	-4,624405000				
H	-5,122779000	-4,481968000	-3,277528000				
H	-5,714123000	-2,206033000	-4,112874000				
H	-8,151953000	-4,147194000	-3,600875000				
H	-7,403891000	-6,788692000	-6,543231000				
H	-6,260982000	-4,317107000	-1,953152000				
H	-5,004111000	-0,785424000	-2,193626000				
H	-7,368252000	-6,416037000	-2,770673000				
H	-3,235713000	-2,202024000	-3,368396000				
C	-3,564799000	-2,349263000	-2,325341000				
C	-7,276315000	-6,105328000	-3,825779000				
H	5,367030000	0,218003000	-2,314492000				
H	10,271194000	-1,052346000	-7,179582000				
C	10,565495000	1,064924000	-6,951205000				
H	9,140941000	-0,446150000	-5,048775000				
H	3,802799000	0,604748000	-4,194322000				
C	7,628950000	0,832217000	-5,892944000				
H	11,340590000	1,103732000	-7,728961000				
H	8,156364000	1,770733000	-5,645188000				
H	5,188739000	2,016237000	-5,708188000				
C	4,382732000	1,456052000	-3,801472000				
H	9,140981000	-0,075925000	-8,094962000				
H	10,013072000	2,014475000	-7,004892000				
C	5,568489000	1,739076000	-4,710512000				
C	6,547807000	0,584534000	-4,855931000				
C	9,657987000	-0,138168000	-7,121026000				
H	7,028459000	0,367918000	-3,885079000				
H	6,107497000	2,634682000	-4,350945000				
H	7,158523000	1,018708000	-6,876382000				
H	11,081398000	1,046544000	-5,978687000				
H	5,993052000	-0,337152000	-5,110067000				
H	3,700296000	2,321045000	-3,792820000				
H	8,070866000	-1,249366000	-6,181811000				

C-L13				H	1,918386000	-6,629963000	-1,788445000
H	-0,068937000	7,224721000	-0,183503000	C	1,130936000	-0,741238000	-3,119607000
C	-0,267633000	6,150837000	-0,140185000	C	0,162937000	0,274812000	-3,412316000
C	-1,424775000	5,676594000	0,482152000	C	0,524544000	1,595912000	-2,989660000
C	0,620375000	5,248987000	-0,719256000	C	-1,197866000	-0,089782000	-3,150044000
C	-1,686144000	4,310203000	0,529101000	H	-1,512757000	-1,115228000	-3,373821000
H	-2,607261000	3,953576000	0,999265000	C	-1,447381000	-0,280129000	2,129652000
H	-6,571690000	2,062110000	-1,928521000	C	-0,552801000	-1,461083000	1,708327000
H	5,103992000	5,064550000	-1,088773000	C	0,898486000	-1,175731000	2,137292000
C	0,358718000	3,877831000	-0,669677000	C	1,514807000	0,207477000	1,848880000
C	-5,341132000	1,253900000	-0,344580000	C	0,506547000	1,310291000	2,221517000
C	-5,562285000	1,964870000	-1,521708000	C	-0,978667000	1,150337000	1,835321000
C	-0,786147000	3,387780000	-0,035957000	H	-1,537229000	-0,358907000	3,231006000
H	-3,923674000	0,537270000	1,081357000	H	0,922562000	-1,287718000	3,238078000
C	4,513619000	4,181819000	-0,832220000	H	0,521578000	1,369962000	3,327417000
C	-4,053905000	1,125936000	0,175554000	H	-2,464765000	-0,459449000	1,757957000
C	4,382269000	3,130875000	-1,742076000	C	-1,046391000	-2,677502000	2,515944000
H	1,037115000	3,174638000	-1,153612000	H	1,595155000	-1,942554000	1,773507000
C	-4,477855000	2,547887000	-2,177447000	C	2,730815000	0,339981000	2,786854000
C	3,885790000	4,089570000	0,406045000	H	0,846266000	2,301695000	1,882156000
C	-2,955626000	1,718605000	-0,458137000	C	-1,682143000	2,134308000	2,791507000
C	-3,195348000	2,425594000	-1,649829000	O	-3,060812000	2,313679000	2,623127000
C	3,630694000	2,009240000	-1,408443000	O	3,410567000	-0,878744000	2,902664000
H	3,547370000	1,186887000	-2,126155000	O	-2,443164000	-2,667252000	2,636419000
H	-2,356986000	2,895389000	-2,174213000	H	-1,982979000	0,662839000	-3,286597000
P	-1,159563000	1,567146000	-0,018173000	H	1,563753000	1,923435000	-3,104452000
C	3,126508000	2,964286000	0,734774000	H	-0,212932000	2,397313000	-3,109535000
C	2,981278000	1,899917000	-0,165127000	H	0,894428000	-1,783270000	-3,361968000
H	2,645741000	2,947779000	1,713242000	H	2,193364000	-0,491055000	-3,217775000
P	1,957740000	0,357392000	0,005756000	H	0,403033000	-5,334223000	-3,296060000
Ru	0,101092000	0,145888000	-1,354213000	H	2,325453000	-5,808754000	0,530818000
H	4,815817000	0,376528000	0,861830000	H	-4,293758000	-5,123250000	-0,002280000
H	-2,986592000	-0,587468000	-1,537732000	H	-5,276670000	-1,419517000	-1,981921000
C	-4,571377000	-2,048871000	-1,433142000	H	-4,629378000	3,106551000	-3,104143000
C	-3,285049000	-1,569912000	-1,172572000	H	-6,176872000	0,778298000	0,175740000
C	4,644672000	-0,551616000	0,308636000	H	-2,135664000	6,378185000	0,925862000
C	3,370386000	-0,831236000	-0,212486000	H	1,521704000	5,606056000	-1,224024000
H	-5,946356000	-3,700617000	-1,217154000	H	3,976606000	4,903317000	1,129857000
C	-4,943643000	-3,319799000	-1,007323000	H	4,872938000	3,182109000	-2,716977000
P	-0,631722000	-1,716243000	-0,177079000	H	6,688589000	-1,189835000	0,534060000
C	-2,356533000	-2,344252000	-0,474218000	H	4,111148000	-3,793265000	-1,741136000
C	5,705935000	-1,429295000	0,118680000	H	-4,030313000	-3,711737000	3,332031000
C	-4,018729000	-4,116022000	-0,326832000	C	-2,937121000	-3,793204000	3,292659000
C	-2,740233000	-3,634596000	-0,071028000	H	-2,550428000	-3,875562000	4,326811000
C	3,205866000	-2,000941000	-0,957832000	H	-2,678058000	-4,731228000	2,763140000
H	2,238245000	-2,204837000	-1,415859000	H	-3,657172000	1,784783000	4,545659000
H	-2,021206000	-4,282526000	0,438540000	H	-4,920190000	1,881784000	3,287069000
C	5,519415000	-2,606505000	-0,610011000	H	-3,813890000	0,484703000	3,330200000
C	0,208960000	-3,338910000	-0,518858000	C	-3,883782000	1,578251000	3,483062000
C	4,268686000	-2,886617000	-1,151582000	H	5,296636000	-0,063657000	3,231731000
H	-0,681037000	-3,269246000	-2,487775000	H	5,043869000	-1,770094000	3,696964000
H	1,280100000	-3,756778000	1,329157000	C	4,572110000	-0,780357000	3,666453000
H	6,355205000	-3,292991000	-0,767043000	H	2,372615000	0,659878000	3,792629000
C	-0,010644000	-3,821945000	-1,821790000	H	3,428160000	1,132674000	2,448977000
C	1,059617000	-4,080334000	0,311677000	H	-1,468893000	1,800325000	3,828499000
C	0,595843000	-4,987347000	-2,278047000	H	-1,208310000	3,125264000	2,687361000
C	1,665059000	-5,254898000	-0,141057000	H	-0,588997000	-2,638680000	3,531023000
C	1,440661000	-5,712913000	-1,435626000	H	-0,710481000	-3,635459000	2,071242000

H	4,362110000	-0,456080000	4,703967000
---	-------------	--------------	-------------

C-L14				C	2,123246000	3,599980000	4,138661000
H	4,754426000	-5,976869000	-3,365000000	C	1,170007000	4,733251000	2,244153000
C	4,214019000	-5,268628000	-2,731893000	C	1,766898000	4,789540000	3,500104000
C	2,907597000	-5,548694000	-2,324478000	H	1,954075000	5,752486000	3,981012000
C	4,829345000	-4,093423000	-2,310165000	C	4,633573000	0,523744000	2,261361000
C	2,222420000	-4,652881000	-1,508827000	C	4,630856000	-0,902099000	2,410618000
H	1,212096000	-4,900721000	-1,168730000	C	5,042733000	-1,633856000	1,248203000
H	0,268566000	-6,319319000	3,786451000	C	3,486073000	-1,437458000	3,086976000
H	7,777018000	-1,179610000	-4,125404000	H	3,072697000	-0,874392000	3,931332000
C	4,138835000	-3,193959000	-1,494435000	C	-0,443756000	-0,753620000	-0,343206000
C	-0,440050000	-4,737371000	2,493567000	C	-0,048035000	0,661870000	0,109742000
C	0,537644000	-5,555937000	3,052430000	C	0,619372000	1,383373000	-1,075447000
C	2,824577000	-3,449920000	-1,095586000	C	1,724288000	0,683117000	-1,885906000
H	-0,887829000	-3,134589000	1,150352000	C	1,274358000	-0,751566000	-2,217555000
C	6,909797000	-0,836874000	-3,556164000	C	0,566639000	-1,594445000	-1,133442000
C	-0,099489000	-3,760304000	1,558024000	H	-1,326838000	-0,618488000	-0,999237000
C	7,077462000	-0,228379000	-2,310710000	H	-0,203006000	1,547782000	-1,798542000
H	4,633128000	-2,290657000	-1,134818000	H	0,547449000	-0,649598000	-3,046516000
C	1,867708000	-5,388659000	2,664046000	H	-0,833538000	-1,313983000	0,517295000
C	5,624663000	-0,998447000	-4,064094000	C	-1,367825000	1,395427000	0,413804000
C	1,226218000	-3,587014000	1,146715000	H	0,970898000	2,391092000	-0,808240000
C	2,203289000	-4,418635000	1,724518000	C	1,822129000	1,469536000	-3,218223000
C	5,969461000	0,208865000	-1,593091000	H	2,096578000	-1,350088000	-2,640909000
H	6,117374000	0,697397000	-0,624831000	C	-0,228208000	-2,634466000	-1,944345000
H	3,250737000	-4,305306000	1,427418000	O	-1,109152000	-3,404243000	-1,174929000
P	1,920966000	-2,278730000	0,029150000	O	1,921044000	2,856303000	-3,033400000
C	4,513818000	-0,565127000	-3,336607000	O	-2,296788000	0,546212000	1,028478000
C	4,661107000	0,048958000	-2,085656000	H	3,384855000	-2,524922000	3,178807000
H	3,528896000	-0,730941000	-3,773437000	H	5,875489000	-1,250088000	0,648414000
P	3,348186000	0,620960000	-0,900701000	H	4,980886000	-2,727520000	1,276088000
Ru	3,097011000	-0,566974000	1,074209000	H	4,272471000	1,142773000	3,090257000
H	4,510904000	2,518231000	-2,898828000	H	5,437870000	0,985955000	1,677958000
H	1,064559000	-1,957128000	3,093644000	H	2,588472000	3,624227000	5,126991000
C	-0,514091000	-1,808444000	4,558636000	H	0,889413000	5,655359000	1,727493000
C	0,266762000	-1,336059000	3,500817000	H	-2,456200000	0,941408000	5,053337000
C	4,456129000	3,038885000	-1,940044000	H	-0,334383000	-2,812592000	4,951088000
C	3,924465000	2,386930000	-0,814430000	H	2,650578000	-6,019659000	3,091657000
H	-2,103883000	-1,360884000	5,950663000	H	-1,486338000	-4,847161000	2,792204000
C	-1,499274000	-0,998969000	5,115165000	H	2,423539000	-6,478231000	-2,634366000
P	1,140798000	0,569096000	1,590835000	H	5,858099000	-3,871032000	-2,604733000
C	0,065663000	-0,059761000	2,971687000	H	5,474081000	-1,474183000	-5,036401000
C	4,917861000	4,347115000	-1,856654000	H	8,078888000	-0,087473000	-1,897078000
C	-1,696395000	0,289962000	4,612691000	H	5,324992000	4,834602000	-2,746070000
C	-0,921530000	0,752822000	3,555555000	H	4,336931000	4,909152000	1,451197000
C	3,905256000	3,077224000	0,399840000	C	-4,502095000	0,222890000	1,901322000
H	3,556279000	2,562027000	1,294104000	C	-5,940942000	0,712026000	1,794056000
H	-1,079004000	1,771405000	3,189328000	C	-3,524126000	1,181687000	1,262932000
C	4,865590000	5,034096000	-0,641399000	H	-5,991636000	1,781215000	2,075551000
C	1,282987000	2,300033000	2,251246000	H	-6,571061000	0,192308000	2,534382000
C	4,362889000	4,394248000	0,487510000	H	-4,210149000	0,053321000	2,948992000
H	2,152400000	1,451381000	4,040163000	H	-4,401954000	-0,754251000	1,402333000
H	0,475527000	3,513165000	0,636790000	H	-3,926904000	1,571085000	0,300836000
H	5,234230000	6,060987000	-0,575043000	H	-3,380679000	2,077692000	1,908164000
C	1,880682000	2,376879000	3,522155000	C	-7,916214000	1,122962000	0,210968000
C	0,933866000	3,503706000	1,625659000	C	-8,377720000	1,068291000	-1,236995000

C	-6,536313000	0,523153000	0,407554000	H	-0,623726000	5,343468000	-0,301166000
H	-7,717207000	1,713527000	-1,846229000	H	1,601671000	5,634956000	-3,196806000
H	-8,215682000	0,047518000	-1,625460000	H	-2,690440000	5,174789000	1,061975000
H	-7,914561000	2,168447000	0,568373000	H	0,706126000	3,782530000	-4,440370000
H	-8,646008000	0,599105000	0,856679000	C	0,797302000	3,641661000	-3,342966000
H	-6,573600000	-0,556723000	0,175690000	C	-3,246476000	4,810979000	0,179413000
H	-5,854028000	0,947157000	-0,352876000	H	0,926092000	1,225031000	-3,825218000
C	-10,148647000	2,895305000	-1,068718000	H	2,692937000	1,141746000	-3,809974000
C	-9,827771000	1,466964000	-1,464382000	H	-0,803721000	-2,072215000	-2,706147000
H	-10,012701000	3,067074000	0,009366000	H	0,457762000	-3,287408000	-2,512844000
H	-9,500176000	3,613653000	-1,594108000	H	-1,796732000	1,759783000	-0,550506000
H	-11,187790000	3,162067000	-1,305529000	H	-1,211835000	2,304020000	1,030519000
H	-10,485172000	0,772726000	-0,911052000				
H	-10,079401000	1,314334000	-2,527162000				
H	-2,834131000	-4,074961000	-2,102824000				
H	-9,937164000	-4,568376000	-2,754943000				
C	-9,863166000	-2,540981000	-2,029795000				
H	-7,626016000	-3,892577000	-3,221319000				
H	-3,190606000	-4,208483000	0,350867000				
C	-7,039610000	-3,381261000	-1,216528000				
H	-10,958588000	-2,461956000	-1,992976000				
H	-7,147633000	-2,299563000	-1,418667000				
H	-5,219193000	-2,802602000	0,650631000				
C	-3,277487000	-3,230176000	-0,152315000				
H	-9,694910000	-4,433432000	-1,025161000				
H	-9,474365000	-1,960838000	-1,178802000				
C	-4,734621000	-2,844744000	-0,340736000				
C	-5,563590000	-3,739340000	-1,248069000				
C	-9,399629000	-3,984626000	-1,989945000				
H	-5,194528000	-3,678000000	-2,287767000				
H	-4,780714000	-1,807583000	-0,724401000				
H	-7,421852000	-3,516603000	-0,186735000				
H	-9,530115000	-2,030029000	-2,947500000				
H	-5,430665000	-4,797326000	-0,956058000				
H	-2,806619000	-2,494867000	0,522662000				
H	-7,656305000	-5,243414000	-2,103010000				
H	-2,667934000	-2,313993000	-1,999207000				
C	-2,486976000	-3,255650000	-1,441989000				
C	-7,901281000	-4,170544000	-2,187457000				
H	-0,136828000	3,134720000	-3,029785000				
H	-5,018491000	4,720958000	1,388575000				
C	-5,624335000	4,377141000	-0,642274000				
H	-3,066235000	3,721033000	0,160202000				
H	1,411568000	4,804666000	-1,664374000				
C	-2,630417000	5,418658000	-1,070461000				
H	-6,690369000	4,553796000	-0,439702000				
H	-3,180325000	5,086416000	-1,969222000				
H	-0,330127000	6,721185000	-2,285812000				
C	0,917234000	4,979071000	-2,637526000				
H	-4,928889000	6,147691000	0,375991000				
H	-5,432320000	4,726568000	-1,667564000				
C	-0,441688000	5,632982000	-2,418951000				
C	-1,166430000	5,047237000	-1,216989000				
C	-4,734189000	5,060749000	0,378233000				
H	-1,086354000	3,942423000	-1,243062000				
H	-1,062453000	5,517618000	-3,326813000				
H	-2,742862000	6,518133000	-1,050951000				
H	-5,471022000	3,285247000	-0,640634000				

C-L15				H	1,381376000	6,956727000	1,536244000
H	1,254674000	-7,123414000	1,277324000	C	1,498847000	1,155927000	3,491740000
C	0,891439000	-6,097025000	1,181759000	C	0,712736000	0,046576000	3,945595000
C	-0,381270000	-5,849153000	0,662350000	C	1,226071000	-1,243380000	3,588461000
C	1,685661000	-5,030299000	1,592371000	C	-0,703277000	0,199032000	3,783915000
C	-0,850771000	-4,543599000	0,549460000	H	-1,141414000	1,188418000	3,957141000
H	-1,857953000	-4,364110000	0,162516000	C	-1,432507000	-0,140203000	-1,424370000
H	-5,774914000	-2,780690000	3,314669000	C	-0,692758000	1,191971000	-1,196055000
H	6,127231000	-4,147260000	1,532198000	C	0,735195000	1,069126000	-1,760137000
C	1,214722000	-3,720405000	1,476285000	C	1,576111000	-0,177076000	-1,420377000
C	-4,824683000	-1,935880000	1,565138000	C	0,717723000	-1,446954000	-1,583921000
C	-4,832063000	-2,580203000	2,800261000	C	-0,733644000	-1,455727000	-1,064369000
C	-0,049312000	-3,455995000	0,942844000	H	-1,625132000	-0,177498000	-2,514561000
H	-3,662953000	-1,147910000	-0,043557000	H	0,630662000	1,066263000	-2,862413000
C	5,384487000	-3,392272000	1,264110000	H	0,643836000	-1,623483000	-2,674786000
C	-3,623324000	-1,677465000	0,906781000	H	-2,431597000	-0,079586000	-0,974881000
C	5,166118000	-2,289981000	2,092787000	C	-1,455516000	2,243097000	-2,028889000
H	1,824918000	-2,888239000	1,828091000	H	1,344195000	1,957873000	-1,549706000
C	-3,619758000	-2,962347000	3,374114000	C	2,697109000	-0,241355000	-2,477034000
C	4,645084000	-3,516525000	0,091947000	H	1,232851000	-2,337485000	-1,189621000
C	-2,397310000	-2,071203000	1,457112000	C	-1,378491000	-2,604552000	-1,862112000
C	-2,422596000	-2,710670000	2,709087000	O	-2,695612000	-2,929093000	-1,504377000
C	4,221348000	-1,331335000	1,743372000	O	3,200414000	1,036769000	-2,764671000
H	4,070905000	-0,465033000	2,395441000	O	-2,831339000	1,990101000	-1,967317000
H	-1,481432000	-3,024302000	3,171944000	H	-1,360083000	-0,637357000	4,049843000
P	-0,689937000	-1,714868000	0,823364000	H	2,308033000	-1,411843000	3,628125000
C	3,691230000	-2,555440000	-0,251619000	H	0,626792000	-2,126841000	3,834857000
C	3,459504000	-1,440659000	0,565559000	H	1,137399000	2,172712000	3,679764000
H	3,127573000	-2,709921000	-1,172231000	H	2,590556000	1,061181000	3,510028000
P	2,201797000	-0,083487000	0,373868000	H	0,242770000	5,627457000	3,320867000
Ru	0,461685000	-0,012502000	1,899054000	H	1,634541000	5,975243000	-0,741982000
H	4,932158000	0,236164000	-0,786088000	H	-4,670719000	4,574599000	0,666270000
H	-2,698509000	0,315367000	2,286386000	H	-5,025506000	0,900361000	2,900440000
C	-4,451102000	1,575213000	2,260528000	H	-3,602827000	-3,464670000	4,344258000
C	-3,144141000	1,233233000	1,903591000	H	-5,764253000	-1,616808000	1,105706000
C	4,685641000	1,166271000	-0,265776000	H	-1,018321000	-6,681363000	0,352164000
C	3,436302000	1,306631000	0,361387000	H	2,677235000	-5,209091000	2,016034000
H	-6,027172000	3,044720000	2,102431000	H	4,799768000	-4,374893000	-0,566628000
C	-5,007731000	2,771375000	1,817730000	H	5,739574000	-2,172473000	3,015337000
P	-0,623429000	1,622140000	0,657793000	H	6,601945000	2,049932000	-0,698575000
C	-2,378213000	2,069721000	1,089150000	H	3,896106000	4,427825000	1,669218000
C	5,631272000	2,184303000	-0,213275000	H	3,564045000	0,529551000	-4,744328000
C	-4,246341000	3,631334000	1,021871000	C	5,420112000	0,570636000	-3,668446000
C	-2,946173000	3,285389000	0,670866000	C	4,017096000	1,092155000	-3,902991000
C	3,179612000	2,487973000	1,061281000	H	2,271513000	-0,675476000	-3,409751000
H	2,239134000	2,587062000	1,602160000	H	3,506135000	-0,927689000	-2,163143000
H	-2,359398000	3,983143000	0,066935000	H	-1,327194000	-2,330571000	-2,935777000
C	5,350612000	3,368537000	0,472308000	H	-0,759828000	-3,512285000	-1,751177000
C	0,026748000	3,361122000	0,761673000	H	-1,107634000	2,188326000	-3,085241000
C	4,123776000	3,515972000	1,111623000	H	-1,242298000	3,276057000	-1,690907000
H	-0,621287000	3,370253000	2,824913000	H	4,068835000	2,146353000	-4,212365000
H	0,802842000	3,738163000	-1,236037000	H	5,395667000	-0,466167000	-3,266640000
H	6,097542000	4,164887000	0,519870000	H	5,931446000	1,189473000	-2,902817000
C	-0,112201000	3,936265000	2,038289000	O	6,095513000	0,614505000	-4,893030000
C	0,661831000	4,124189000	-0,226447000	C	7,421922000	0,192134000	-4,801485000
C	0,369061000	5,210337000	2,318891000	H	7,871759000	0,261048000	-5,799365000
C	1,142223000	5,406415000	0,050551000	H	8,013641000	0,820404000	-4,108437000
C	1,002767000	5,954630000	1,321582000	H	7,503656000	-0,855729000	-4,453971000

H	-5,380038000	1,788556000	-2,893409000
H	-7,365456000	3,152090000	-1,034044000
C	-5,075135000	2,610062000	-2,211802000
H	-7,792533000	4,410512000	-2,231056000
H	-7,659791000	2,702298000	-2,737402000
O	-5,887896000	3,737540000	-2,376460000
H	-3,458247000	3,195078000	-3,542704000
H	-3,446632000	3,973677000	-1,944392000
C	-7,226876000	3,482595000	-2,082234000
C	-3,643986000	3,014055000	-2,464684000
H	-5,145087000	2,205654000	-1,180251000
H	-2,942756000	-3,612671000	-4,094369000
H	-5,496691000	-4,895022000	-5,096129000
C	-3,890754000	-3,506164000	-3,522853000
H	-6,004927000	-3,444461000	-6,006945000
H	-4,309313000	-4,001404000	-6,086732000
O	-4,922168000	-3,040024000	-4,343889000
H	-3,525340000	-1,511151000	-2,797943000
H	-4,643791000	-2,460831000	-1,805943000
C	-5,187320000	-3,883781000	-5,422712000
C	-3,710690000	-2,522158000	-2,387941000
H	-4,118674000	-4,511566000	-3,111691000

Danksagung

Die Ermöglichung dieser Arbeit verdanke ich Herrn Prof. Dr. Jürgen Klankermayer. Mich für seine stetigen Impulse, Ideen und insbesondere aber für seine umfassende Unterstützung und den mir entgegengebrachten kreativen Freiraum zu bedanken, ist mir keine Verpflichtung, sondern ein persönliches Anliegen.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch bei Frau Prof. Dr. Iris M. Oppel für die Übernahme der Berichterin und auch für die schöne Zeit in Ihrem Arbeitskreis während meines Forschungspraktikums.

Ich möchte mich bei allen meinen KollegInnen für ihre Unterstützung, die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und die schöne Zeit am ITMC bedanken. Dr. Ole Osterthun, Dr. Lutz Mertens, Bernd Schoofs und Daniel Schikowski danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Mein Dank gilt auch dem ehemaligen Mitarbeiter und Kollegen Dr. Benjamin Schieweck, der mich an das Thema dieser Arbeit hervorragend herangeführt hat. Besonders hervorheben möchte ich meine Laborkollegen Tobias Botz und Daniel Schikowski, mit denen ich unvergessliche Momente im Labor 412 erleben durfte. Eure anregenden Diskussionen, die schönen Augenblicke und die lustigen Geschichten haben diese Jahre für mich bereichert. Ihr habt dazu beigetragen, dass ich mich jeden Tag auf meine Arbeit gefreut habe und diese Zeit besonders genossen habe.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an meine ForschungspraktikantInnen Embelinda Dulaku, Bernd Schoofs, Lukas Jage und die ehemals Auszubildende Susanna Bober. Die Zusammenarbeit mit euch hat sehr viel Spaß gemacht und ich bin stolz auf die erfolgreichen Ergebnisse, die wir gemeinsam erzielt haben. Mein Dank gilt auch allen festen MitarbeiterInnen des ITMC, besonders der analytischen Abteilung - Meike Emondts und Ines Bachmann-Remy.

Abschließend möchte ich meinen herzlichen Dank an meine Familie und meine Freundin Lea aussprechen, die mich während meines gesamten Studiums, egal in welcher Situation, unterstützt haben. Nur durch euren Zuspruch, die Unterstützung und die Rückendeckung war es mir möglich, diese Arbeit in dieser Form abzuschließen. DANKE!