

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Department Chemie

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I

**Synthese und Charakterisierung von  
wasserlöslichen NHC-Komplexen später  
Übergangsmetalle und deren katalytische  
Anwendung in Wasser**

**Dominik Jantke**

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender

Univ.-Prof. Dr. Fritz E. Kühn

Prüfer der Dissertation

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Wolfgang A. Herrmann
2. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger

Die Dissertation wurde am 16.01.2014 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Chemie am 18.02.2014 angenommen.



*Für zwei ganz besondere Frauen in meinem Leben*

*Laura und Rosalie*



Die vorliegende Arbeit wurde zwischen März 2012 und Dezember 2013 am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Technischen Universität München angefertigt.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater

**Herrn Prof. Dr. Dr. h.c.mult. Wolfgang A. Herrmann**

für die Aufnahme in den Arbeitskreis, die stete Unterstützung, die großen Freiheiten in meiner Forschung und die exzellenten Bedingungen und hervorragende Infrastruktur am Lehrstuhl sowie den finanziellen Rückhalt während der Durchführung meiner Arbeit.

Ebenso geht mein ganz besonderer Dank an

**Herrn Prof. Dr. Fritz E. Kühn**

für die schnelle und unkomplizierte Aufnahme in den Arbeitskreis, die stets offene Bürotür bei etwaigen Fragen und die sehr große Unterstützung in allen Belangen meiner Promotion.

## Danksagungen

Ich danke **Dr. Mirza Cokoja** ganz besonders für die aufrichtige Unterstützung meiner Doktorarbeit und die vielen fachlichen und persönlichen Gespräche. Ebenso bedanke ich mich ganz herzlich für die Korrektur diverser Publikationen. Der Kontakt zu dir hat mich viel gelehrt in meiner Zeit in München.

Ebenso bedanke ich mich bei **Dr. Alexander Pöthig** für die Anfertigung der Kristallstruktur und die vielen netten Gespräche fachlicher und privater Natur. Dein breiter Erfahrungsschatz in der NHC-Chemie hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso bedanke ich mich ganz herzlich bei **Dr. Markus Drees**. Die Berechnung einiger Systeme und den zugrundeliegenden katalytischen Mechanismen haben sehr zur Aufwertung einiger Publikationen beigetragen. Auch dein offenes Ohr und die Tatkraft in vielen Belangen der Promotion waren immer hilfreich.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn **Dr. Karl Öfele** und **Fawzi Belmedjahed** für die Einführung und die große Unterstützung im Autoklavenbereich.

Meinen Freunden **Andreas Raba**, **Stefan "Wurm" Reindl**, **Thomas Wagner** und **Reentje Harms** danke ich für die sehr vielen netten Gespräche über Chemie und andere Sorgen und den hervorragenden Aufenthalt in New Orleans. Ohne eure Unterstützung wäre die Arbeit in dem Rahmen nicht möglich gewesen.

Zu Dank verpflichtet bin ich meinen verehrten Laborkollegen **Markus Anneser** und **Rui „Billy Ray“ Zhong** für ihre Unterstützung im Labor und die Freundschaft, die während dieser Zeit entstanden ist.

Ein ganz besonderer Dank geht an das Team der Elementaranalyse, **Ulli Ammari**, **Petra Ankenbauer** und **Bircan Dilki**. Eure Analysen haben stets sehr gute Hinweise zur Charakterisierung meiner Verbindungen gegeben und waren sehr schnell, auch ohne Voranmeldung, gemessen und ausgewertet.

Ich bedanke mich auch sehr herzlich bei **Prof. Dr. Sevil Weinkauff, Dr. Christoph Kaiser** und **Dr. Marianne Hanzlick** für die Unterstützung mit den TEM-Aufnahmen und die heiteren Diskussionen.

Ebenso bedanke ich mich bei den anderen Technikern des Lehrstuhls, allen voran **Jürgen Kudermann** und **Maria Weindl** für die Anfertigung diverser NMR-Spektren und TG-MS Untersuchungen, sowie **Martin Schellerer** und **Rodica Dumitrescu**, die mich stets mit neuen Chemikalien versorgt haben und **Thomas Schröferl** für die Unterstützung mit GC und GC-MS Messungen.

Ich bedanke mich auch bei **Katja Bäuml** und **Burghard Cordes**, sowie **Roman Kolb** für die Anfertigung zahlreicher ESI-MS Spektren und die Einführung in die vorhandenen Gerätschaften.

Dem Lehrstuhlteam "Freising" **Prof. Dr. Peter Härter, Tobi Kudo** und **Peter Richter** danke ich für die sehr nette Zeit in Freising während der Praktikumsbetreuung und Klausuraufsichten.

Ich danke meinen Kollegen **Markus Anneser, Daniel Weiß, Stefan Haslinger, Jens Kück, Korbinian Riener, Stefan Reindl** und natürlich **Laura** für die Korrektur dieser Arbeit.

Einem besonderen Dank bin verpflichtet an **Prof. Dr. Jörg Eppinger, Prof. Dr. Thomas Reiner** und **Dr. Alex Marziale** sowie der gesamten Gruppe um Jörg für ihre zahlreichen Gespräche, die Unterstützung während meines Studiums, meines Forschungsaufenthaltes und meiner Promotion in München. Die tiefe Freundschaft, die bei diversen Abenden fachlicher und privater Natur zu euch entstanden ist, ist eine sehr große Ehre für mich!

Ein herzlicher Dank geht auch an meine zahlreichen Praktikanten und Master- bzw. Diplom-Stunden **Sebastian Schächer, Teresa Zimmermann, Fan Wei, Alexander Hufnagel, Saner Poplata, Andreas Ehrmaier, Sylvia Albersberger** und **Hannah Schreyer**. Ohne eure Begeisterung und Freude am Arbeiten an wasserlöslichen NHC-Komplexen wäre die Arbeit in dem Rahmen nie zustande gekommen.

Ich danke allen namentlich nicht genannten Kollegen der Arbeitskreise Herrmann und Kühn für ihre Unterstützung, die nette Zusammenarbeit und die nette Atmosphäre in den Arbeitsgruppen.

Zu großem Dank bin ich meinen Freunden verpflichtet, die mich während des Studiums und meiner Promotion immer unterstützten, bei Rückschlägen aufbauten und bei Erfolgen gerne mit mir gefeiert haben.

Ich möchte mich bei meiner Familie für die Möglichkeit bedanken, dieses Studium durchzuführen. Ihr habt mich immer unterstützt und seid mir bei allen Problemen zur Seite gestanden. Ohne euch wäre das alles nicht möglich gewesen!

## Zusammenfassung

Die Entwicklung umweltverträglicher Verfahren für die chemische Industrie kann einen wichtigen Beitrag zum Erhalt der Umwelt leisten. Eine Möglichkeit, prozessbedingte Abfälle zu vermeiden und Energie zu sparen, besteht in der Durchführung katalytischer Reaktionen in wässriger Lösung. Hierfür werden wasserlösliche und zugleich stabile Katalysatoren benötigt. In dieser Arbeit wurde die Synthese von solchen Katalysatoren, basierend auf sulfonierten, bidentaten NHC-Komplexen, entwickelt und optimiert. Ausgehend von den zwitterionischen Imidazolium-Salzen, welche durch Umsetzung der Imidazole mit cyclischen Sultonen zugänglich sind, werden die Silber-Komplexe erzeugt und im Zuge einer Transmetallierung umgesetzt. So konnten Übergangsmetallkomplexe von Ru, Os, Rh und Ir des allgemeinen Typs  $[(\eta^5\text{-Cp}^*/\eta^6\text{-Aren})\mathbf{M}(\text{Me-bis-NHC}^{\text{SO}_3})\text{Cl}]\text{Na}$  als Hydrate erhalten werden. Die Komplexe sind in sehr guten Ausbeuten zugänglich, hervorragend in Wasser löslich, weisen hohe Stabilität auf und können spektroskopisch eindeutig charakterisiert werden. In einem Fall war zudem die Strukturaufklärung mittels Röntgenbeugung am Einkristall möglich.

Die Hydrierung von in Biomassen auftretenden sauerstoffhaltigen Aromaten wurde anhand eines Ru-Prekatalysators untersucht. In basischer Lösung erhält man, abhängig von Aktivierungsgrad und Löslichkeit des Substrates, die gesättigten Verbindungen in guten bis hervorragenden Ausbeuten. Untersuchungen mittels  $^1\text{H}$  NMR, ESI-MS, TEM und UV-Vis deuten auf einen mononuklearen Katalysator hin, welcher *in situ* aus der Komplexvorstufe und Wasserstoff gebildet wird.

In ersten Versuchen zur Transferhydrierung mit Formiat anhand der synthetisierten Komplexe wurde die Bildung großer Mengen an  $\text{H}_2$  beobachtet, was einen Einsatz der Katalysatoren in der gezielten Zersetzung von Ameisensäure zu  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}_2$  ermöglicht hat. Hierbei werden mit einem Rh-Katalysator TOFs von über  $39000\text{ h}^{-1}$  und TONs von mehr als 400000 erhalten. In der Rückreaktion, der Hydrierung von Bicarbonat zu Ameisensäure, weisen die eingesetzten Katalysatoren ebenfalls gute Aktivität auf. Erste mechanistische Untersuchungen deuten, im Gegensatz zur Zersetzung von Ameisensäure, auf einen bimolekularen Mechanismus hin.

Die gezeigten Ergebnisse zur Synthese wasserlöslicher Komplexe und deren Einsatz in katalytischen Reaktionen in wässrigem Medium stellen einen wichtigen Schritt auf dem Weg zur Einhaltung der Prinzipien grüner Chemie dar.

## Abstract

The development of environmentally friendly protocols for chemical industry is one of the biggest challenges in terms of reducing emissions and sustaining the environment. One option to reduce waste is the performance of catalytic reactions in water. Therefore, soluble but at the same time stable catalysts are required. In this work, the synthesis of such complexes, namely sulfonated, bidentate NHC-complexes, is developed and optimized. Starting from the zwitterionic imidazolium precursors, which are obtained from the imidazoles by reaction with cyclic sulfones, silver complexes are prepared and subsequently reacted with a plethora of transition metal precursors via transmetalation. By this method, complexes of Ru, Os, Rh and Ir with the general formula  $[(\eta^5\text{-Cp}^*/\eta^6\text{-Aren})\mathbf{M}(\text{Me-bis-NHC}^{\text{SO}_3})\text{Cl}]\text{Na}$  can be obtained as hydrates. The complexes are accessible in very good yields, are highly water soluble, exhibit high stability and could be fully characterized by means of spectroscopic methods. For one complex the molecular structure was determined by single crystal X-ray diffraction.

The hydrogenation of oxygen-containing aromatic substrates as found in biomass was examined using a Ru-precatalyst. In basic solution, the saturated compounds are obtained in good to excellent yields, depending on the degree of activation and solubility of the starting arene. Experimental investigations with  $^1\text{H}$  NMR, ESI-MS, TEM and UV-Vis point towards a mononuclear catalyst, which is formed *in situ* from the precatalyst and hydrogen.

Initial experiments focusing on transfer hydrogenations using formate with the developed complexes, formation of molecular hydrogen in high quantities was observed. This observation resulted in the development of a protocol for the directed decomposition of formic acid to  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$ . Using a Rh-based catalyst, TOFs of over  $39000\text{ h}^{-1}$  and TONs of more than 400000 were obtained. In the reverse reaction, the hydrogenation of bicarbonate to formic acid, the tested catalysts also exhibit good activities. In this reaction, in contrast to the decomposition pathway of formic acid, a bimolecular mechanism is observed.

The presented results in the synthesis of water-soluble complexes and their application in catalytic reactions in aqueous media are an important step towards the compliance with the principles of Green Chemistry.

## Abkürzungen

abs.	absolutiert (getrocknet)
Äq.	Aquivalent(e)
bpy	2,2'-Bipyridin
br	breit, bei Signalen im NMR
COSY	Correlation Spectroscopy (Methode der NMR Spektroskopie)
d	Dublett
d	Tag(e)
$\delta$	delta (Verschiebung im NMR)
DMOA	Dimethyloctylamin
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI	Elektrosprayionisation (Methode der Massenspektrometrie)
g	Gramm
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
hept	Heptett
HMQC	Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence (Methode der NMR Spektroskopie)
Hz	Hertz ( $s^{-1}$ )
J	Kopplungskonstante in der NMR Spektroskopie (Angabe in Hz)
kWh	Kilowattstunde(n)
K	Kelvin
l	Liter
min	Minute(n)
ml	Milliliter
MOF	metal-organic framework (metallorganisches Netzwerk)
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernmagnetresonanz)
p	Pentett
PC	Propylencarbonat
ppm	parts per million (Einheit der Verschiebung im NMR)
ps	pseudo
q	Quartett

s	Singulett
sat.	gesättigt
t	Triplett
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turnover Frequency (Umsatzfrequenz)
TON	Turnover Number (Maximale Umsatzzahl)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kapitel 1: Synthese von wasserlöslichen <i>N</i>-heterocyclischen Carbenkomplexen später Übergangsmetalle</b> .....	<b>1</b>
1.1 Einleitung und Motivation .....	2
1.1.1 Grüne Chemie – nachhaltige Wege .....	2
1.1.2 Katalyse in wässrigen Systemen .....	4
1.1.3 <i>N</i> -heterocyclische Carbenkomplexe .....	7
1.1.4 Zielsetzung .....	12
1.2 Synthese von Imidazoliumsalzen als Ligandvorstufen .....	13
1.2.1 Synthese verbrückter bis-Imidazole, bis-Triazole und bis-Benzimidazole	13
1.2.2 Synthese sulfonierter mono- und bis-Imidazolium, -triazolium und -benzimidazoliumsalze .....	18
1.3 Synthese von Metallkomplexen als Vorstufen .....	21
1.3.1 Synthese von Ruthenium- und Osmium-Vorstufen .....	21
1.3.2 Synthese von Rhodium- und Iridium-Vorstufen .....	24
1.4 Synthese von wasserlöslichen <i>N</i> -heterocyclischen Carbenkomplexen .....	25
1.4.1 Komplexierungsversuche mit externen oder internen Basen .....	25
1.4.2 Synthese der NHC-Komplexe durch Transmetallierung .....	28
1.4.2.1 Synthese und Charakterisierung von Ruthenium- und Osmium-Komplexen .....	30
1.4.2.2 Synthese von Rhodium- und Iridium-Komplexen .....	34
1.4.2.3 Synthese eines Ru(II) Komplexes mit einer nicht koordinierenden Imidazolium Seitenkette .....	37
1.5 Zusammenfassung und Ausblick .....	41
1.6 Referenzen .....	42
<b>Kapitel 2: Hydrierung von sauerstoffhaltigen Aromaten in Wasser mit einem Ru(II) bis-NHC-Komplex als Prekatalysator</b> .....	<b>46</b>
2.1 Einleitung und Motivation .....	47
2.1.1 Lignin – Struktur und Depolymerisationsprodukte .....	47
2.1.2 Vollständige Hydrierung von Aromaten .....	52
2.1.3 Zielsetzung .....	55
2.2 Anfängliche Experimente .....	56

2.3	Analyse der Reaktionslösung vor der Katalyse .....	57
2.4	Hydrierung von Phenol .....	63
2.5	Hydrierung von Acetophenon .....	65
2.6	Hydrierung weiterer aromatischer Substrate .....	68
2.7	Charakterisierung des Katalysators nach der Katalyse und Diskussion möglicher mechanistischer Aspekte .....	71
2.8	Zusammenfassung und Ausblick .....	76
2.9	Literatur.....	78

<b>Kapitel 3: Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff anhand einer Ameisensäure / Hydrogencarbonat – Plattform durch wasserlösliche bis-NHC- Komplexe.....</b>	<b>80</b>
3.1 Einleitung und Motivation.....	81
3.1.1 Wasserstoff als Energieträger der Zukunft.....	81
3.1.2 Chemische Speicherung von Wasserstoff in Form von Ameisensäure ....	82
3.1.3 Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure .....	84
3.1.4 Zielsetzung .....	86
3.2 Erste Experimente in der Transferhydrierung .....	87
3.3 Zersetzung von Ameisensäure zu Wasserstoff und Kohlendioxid.....	92
3.3.1 Allgemeine Bemerkungen und experimentelle Details.....	92
3.3.2 Test der verschiedenen Katalysatoren.....	93
3.3.3 Optimierung der Bedingungen anhand des Rh-NHC-Katalysators <b>37</b> .....	94
3.3.4 Experimente zur Zersetzung von Ameisensäure mit Ir-NHC-Katalysator <b>38</b> .....	99
3.3.5 Postulierter Mechanismus für die Ameisensäurezersetzung .....	100
3.4 Hydrierung von Hydrogencarbonaten .....	102
3.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen und Bestimmung der Umsatzzahlen .....	102
3.4.2 Experimentelle Ergebnisse.....	103
3.4.3 Mechanistische Details.....	105
3.5 Zusammenfassung und Ausblick .....	107
3.6 Referenzen .....	109

<b>Kapitel 4: Experimenteller Teil .....</b>	<b>111</b>
4.1 Allgemeine Bemerkungen.....	112
4.2 Chemikalien .....	112
4.3 Analytische Methoden.....	112
4.3.1 NMR Spektroskopie .....	112
4.3.2 GC-MS Messungen.....	113
4.3.3 Massenspektrometrie .....	113
4.3.4 UV-Vis Spektroskopie .....	113
4.3.5 Elementaranalyse.....	113
4.3.6 Thermogravimetrische Messungen .....	113
4.3.7 TEM Messungen .....	114
4.3.8 Röntgenstrukturanalyse .....	114
4.3.9 DFT- und TD-DFT-Rechnungen.....	114
4.4 Arbeitsvorschriften .....	115
4.4.1 Ligandvorstufen.....	115
4.4.2 Sulfonylierte Imidazolium Liganden .....	120
4.4.3 Metallvorstufen .....	129
4.4.4 Wasserlösliche Metallkomplexe mit sulfonylierten NHC-Liganden .....	134
4.5 Hydrierung von aromatischen Substraten.....	144
4.6 Transferhydrierungen mit Formiat als Wasserstoffquelle .....	144
4.7 Zersetzung von Ameisensäure .....	145
4.7.1 Geschlossenes System – <i>Fischer-Porter-Bottle</i> .....	145
4.7.2 Offenes System – Gasvolumenmessung .....	145
4.8 Hydrierung von Hydrogencarbonat .....	146
4.9 Referenzen .....	147
<b>Kapitel 5: Anhang .....</b>	<b>148</b>
5.1 Publikationsliste .....	149
5.1.1 Artikel in Fachzeitschriften .....	149
5.1.2 Konferenzbeiträge .....	150
5.2 Lebenslauf .....	153



# Kapitel 1

## Synthese von wasserlöslichen N-heterocyclischen Carbenkomplexen später Übergangsmetalle

Teile dieses Kapitels wurden publiziert als:

- *Synthesis and Characterization of Highly Water Soluble Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Bearing Chelating Sulfonated N-Heterocyclic Carbene Ligands* D. Jantke, M. Cokoja, A. Pöthig, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Organometallics* **2013**, 32, 741-744.
- *Facile and scalable preparation of 2-imidazolylpyridines* A Raba, M. Anneser, D Jantke, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Tetrahedron Letters* **2013**, 54, 3384-3387.

## 1.1 Einleitung und Motivation

### 1.1.1 Grüne Chemie – nachhaltige Wege

Unsere momentane Lebensweise und die damit verbundenen Emissionen, sei es bedingt durch den Transport oder die Produktion verschiedener Güter, führen unter anderem zu einem Klimawandel mit Konsequenzen wie beispielsweise einem Anstieg der globalen Durchschnittstemperatur oder zunehmender Verschmutzung der Nahrungskette. Um diesem Effekt entgegen zu wirken, ist es von zentraler Bedeutung in vielen Facetten unseres täglichen Lebens einschneidende Veränderungen vorzunehmen. So sind etwa die Entwicklung von ressourcenschonenden Fortbewegungsmitteln, die Vermeidung von Abfällen im täglichen Leben oder das Recycling von Werkstoffen bedeutende Ansätze, um das Problem der Verschmutzung von Luft, Erde und Gewässern zu begrenzen. Von industrieller Seite kann dieses Problem durch die Entwicklung nachhaltiger Verfahren und den Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen angegangen werden.<sup>[1]</sup>

Besonders die energieintensiven Sparten, wie etwa die chemische Industrie, sind daher in der Pflicht, sich alternative Wege der Energiegewinnung zu suchen und auf die Einsparung fossiler Ressourcen in der Herstellung von verschiedenen auf Petrochemie basierenden Produkten, zu achten.

Ein Wandel hin zur grünen Chemie kann hier das Problem von zwei Seiten erschließen.<sup>[2]</sup> Sowohl eine Verminderung des Abgasausstoßes als auch die Vermeidung beziehungsweise die Wiederverwertung von Abfällen sind hier Ziele großer Bemühungen. Speziell in der chemischen Industrie tragen, neben energieintensiven und daher mit hohen Mengen an produzierten Klimagasen belastete Sparten, wie etwa der Herstellung von Baustoffen oder Metallen, auch der Einsatz von organischen Lösungsmitteln, die aus fossilen Quellen bezogen werden, einen großen Teil zur Gesamtbelastung bei. Der Ersatz dieser organischen Lösungsmittel durch Wasser erscheint hierbei ein sinnvoller Ansatz um Emissionen zu vermeiden.<sup>[3]</sup>

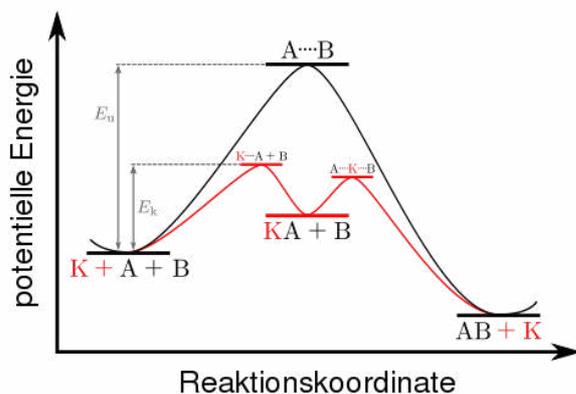
Im Jahre 1998 haben Anastas und Warner 12 Prinzipien beschrieben, deren Einhaltung zu einem grünen und ressourcenschonenden Weg der Chemie, sowohl industriell als auch in der Forschung, beitragen. Diese 12 Prinzipien sind auf der folgenden Seite kurz dargestellt.<sup>[4]</sup>

- 1) Müllvermeidung: es ist besser, Müll zu vermeiden als diesen später aufwändig nachzubearbeiten.
- 2) Atomökonomie: Reaktionen sind so auszulegen, dass sie in einem höchsten Maße atomökonomisch ablaufen. Dies kann auch zur Vermeidung von unnötigen Abfällen beitragen.
- 3) Ungefährlichere Synthesen: während der Synthese soll die Entstehung von für Mensch und Natur gefährlicher Substanzen vermieden werden.
- 4) Entwicklung sicherer Chemikalien: die neu entwickelten Chemikalien sollten sicher sein und keine Gefahr darstellen.
- 5) Sichere Lösungsmittel: der Einsatz von Lösungsmitteln sollte ebenso keine Gefahr für Mensch und Natur darstellen. Zu den wichtigen Punkten hier zählen etwa die Toxizität oder die Brennbarkeit.
- 6) Verringerung des Energieaufwandes: Reaktionen sollten sie designt werden, dass sie mit möglichst wenig energetischem Aufwand ablaufen. Optimal sind hier Zimmertemperatur und Normaldruck.
- 7) Einsatz nachwachsender Rohstoffe: nachwachsende Rohstoffe sind endlichen Quellen vorzuziehen, soweit dies möglich ist.
- 8) Minimierung von Derivaten: die Synthesen sind so zu planen, dass sie mit einer möglichst geringen Anzahl an Derivatisierungen ablaufen (kein Einsatz von Schutzgruppen etc.).
- 9) Einsatz der Katalyse: katalytische Reaktionen sind stöchiometrischen vorzuziehen. Ebenso sind katalytische Reaktionen ein Beitrag zur Verminderung des Energieaufwandes für eine Reaktion.
- 10) Biologische Abbaubarkeit: eingesetzte Chemikalien und Produkte sollten biologisch abbaubar sein, um sich nicht im Nahrungskreislauf anzureichern und keine Gefahr für die Umwelt darzustellen.
- 11) Echtzeitanalysen von Gefahrstoffemissionen: eine ständige Analyse der Gefahrstoffemission gibt Spielraum für ein schnelles Eingreifen in einen laufenden Prozess. Analytische Methoden sollten dahingehend optimiert werden.
- 12) Einsatz sicherer Chemikalien: alle eingesetzten Stoffe sollten so gewählt sein, dass von vorneherein die Gefahr für Unfälle vermieden werden kann.

### 1.1.2 Katalyse in wässrigen Systemen

Die Katalyse selbst, als einer der zwölf beschriebenen Punkte, vermag mehrere der oben genannten Aspekte der Grünen Chemie zu vereinen und leistet einen wichtigen Beitrag zu einer ökologischen und ökonomischen Reaktionsführung.

Ein Katalysator ist lediglich ein Reaktionsvermittler, der einen energetisch günstiger liegenden Übergangszustand stabilisiert und so die Reaktion beschleunigt.<sup>[5]</sup> Das Energieprofil einer katalysierten Reaktion im Vergleich zu einer unkatalysierten Reaktion ist in Abbildung 1.1 dargestellt. Im ersten Schritt bildet sich aus einem Reaktionspartner **A** zusammen mit dem Katalysator **K** ein aktivierter Komplex, hier als **KA** bezeichnet. Dieser kann in der Folgereaktion die Verknüpfung von **A** mit dem zweiten Reaktionspartner **B** über einen energetisch niedriger liegenden Übergangszustand ermöglichen. Es bildet sich das gewünschte Produkt **AB**, wobei der Katalysator **K** wieder freigesetzt wird. Er kann somit für eine neue Reaktionsfolge zur Verfügung stehen. In der unkatalysierten Reaktion werden die beiden Reaktionspartner **A** und **B** direkt miteinander zur Reaktion gebracht, was generell über einen höheren Übergangszustand erfolgt und deshalb einen höheren Energiebedarf aufweist.



**Abbildung 1.1** Energieprofil einer unkatalysierten und einer katalysierten Reaktion.

Bereits im 19. Jahrhundert entdeckte Döbereiner, dass Wasserstoff und Sauerstoff durch den Kontakt mit Platinmetall entzündet werden konnten.<sup>[6]</sup> Seit dieser Entdeckung von Döbereiner erfuhr die Katalyse besondere Aufmerksamkeit in der chemischen Forschung. Wilhelm Ostwald, der am Anfang des 20. Jahrhunderts erkannte, dass es sich bei der Katalyse um ein kinetisches Phänomen handelt, diese

jedoch keinen Einfluss auf die Thermodynamik einer Reaktion hat, erhielt für seine Arbeiten im Jahre 1909 den Nobelpreis für Chemie.<sup>[7]</sup> Unter den zahlreichen bedeutenden Entwicklung katalytischer Prozesse, welche industriell von zentraler Bedeutung sind, ist vor allem der Haber-Bosch-Prozess zu nennen, durch den die Fixierung von elementarem Stickstoff und dessen Umwandlung zu Ammoniak an Eisenkatalysatoren durchgeführt werden kann. Dieses Verfahren ist ein zentraler Punkt in der Herstellung N-haltiger Düngemittel und leistet somit einen großen Beitrag zur Ernährung einer stetig wachsenden Weltbevölkerung. Fritz Haber hat dabei 1918 und Carl Bosch, zusammen mit Friedrich Bergius, im Jahre 1931 den Nobelpreis für Chemie erhalten.<sup>[7]</sup> Heutzutage werden nahezu alle chemischen Produkte, wie etwa Kunststoffe, Lacke, Kosmetika, Wirkstoffe, Düngemittel und viele mehr, durch katalytische Verfahren hergestellt und kommen dabei mindestens einmal während der Produktion in Kontakt mit einem Katalysator.<sup>[8]</sup> Aktuellen Schätzungen zufolge werden heute etwa 90% aller Anlagen der chemischen Industrie mit zumindest einem Katalysator betrieben.<sup>[9]</sup>

Neben dem meist hohen Energiebedarf einer chemischen Reaktion und der damit verbundenen Produktion von Klimagasen, der durch katalytische Verfahren verringert werden kann, ist auch die Durchführung atomökonomischer Reaktionen und somit die Vermeidung von Abfällen von zentralem Interesse. Dabei ist Atomökonomie definiert als die molare Masse des Produktes geteilt durch die Summe der molaren Massen aller Ausgangsstoffe.<sup>[10]</sup> Eine perfekte Reaktion, in der kein Abfallprodukt produziert wird, kommt dabei auf eine Atomökonomie von 100%. Beispiele hierfür sind etwa Hydrierungen und bestimmte Typen der Polymerisation. Der Einsatz von Katalysatoren macht dabei häufig eine Synthese von Produkten mit Verzicht auf vorhergehende Derivatisierungen möglich und erhöht somit die Atomökonomie der Reaktion. Ebenfalls ist ein Maß für die ökologische Komponente einer Reaktion der von Sheldon eingeführte *Environmental Factor* (E-Faktor).<sup>[11]</sup> Der E-Faktor ist für bestimmte Sparten oder Produktionsabläufe bestimmt und gibt das Verhältnis von entstandenen Abfall- oder Nebenprodukten zu dem gewünschten Produkt an. Die E-Faktoren für verschiedene Bereiche der chemischen Industrie sind in Tabelle 1.1 aufgeführt.

**Tabelle 1.1** E-Faktoren für verschiedene Bereiche der chemischen Industrie.

	Jahresproduktion (t / a)	E-Faktor (kg Abfall / kg Produkt)
Erdölraffination	$10^6 - 10^8$	<0.1
Bulkchemikalien	$10^4 - 10^6$	<1 – 5
Feinchemikalien	$10^2 - 10^4$	5 – >50
Pharmazeutika	$10 - 10^3$	25 – >100

Es ist ersichtlich, dass mit steigender Komplexität des gewünschten Produktes im Allgemeinen auch der *E*-Faktor stark ansteigt. Dabei sind Abfallprodukte häufig anorganische Salze, die während oder nach der Reaktion anfallen, oder organische Lösungsmittel. Eine Verminderung des Bedarfs an Lösungsmitteln ist daher von großem Interesse für die Durchführung oder Aufarbeitung von Synthesen, welche in den jeweiligen Prozessschritten durchgeführt werden.

Katalytische Reaktionen können, neben der oben beschriebene Verringerung des Energiebedarfs von Reaktionen und der Ermöglichung atomökonomischer Reaktionsführung, den Einsatz von Wasser als Lösungsmittel ermöglichen.<sup>[12]</sup> Dies birgt den großen Vorteil, dass das eingesetzte Lösungsmittel weder toxisch noch brennbar ist und somit, zumindest in einem nicht mit Chemikalien belasteten Zustand, keine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellt. Wasser ist zudem sehr leicht zugänglich und äußerst preiswert, da es im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln praktisch ubiquitär vorhanden ist. Eine Aufarbeitung des Wassers aus chemischen Reaktionen kann häufig sehr leicht durchgeführt werden, entweder durch nachgelagerte technologische Klärprozesse oder durch natürliche Prozesse, wie etwa die Einleitung in Marschland oder Biotope.

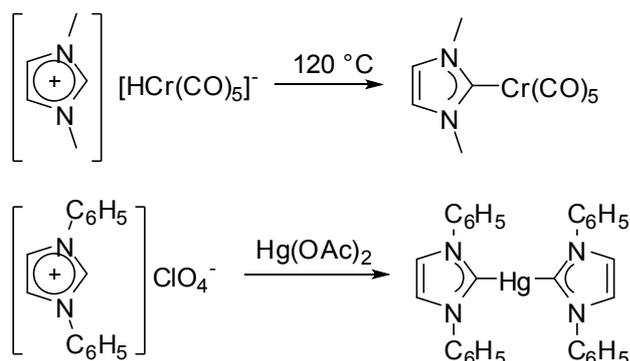
Um katalytische Reaktionen in Wasser zu ermöglichen, werden Katalysatoren benötigt, die in Wasser löslich und stabil sind. Viele gängige Katalysatoren weisen kaum Wasserstabilität auf. Die Hydrolyse des Katalysators oder einer Zwischenstufe senkt die katalytische Aktivität oder verhindert diese gänzlich. Um eine höhere Effizienz der eingesetzten Systeme zu erreichen, muss also zunächst eine geeignete Auswahl von Liganden für den betreffenden Katalysator vorgenommen werden, um die gewünschte Stabilität zu erzeugen, und ebenso eine Auswahl der einzusetzenden funktionellen Gruppen, um erhöhte Wasserlöslichkeit zu gewährleisten.

*N*-heterocyclische Carbene erscheinen dabei aufgrund ihrer Eigenschaften als stabilisierende Donorliganden und die einfache Einführung funktioneller Gruppen als

sehr geeignete Liganden für den Einsatz in wässrigen Systemen geeignet, weshalb diese im Folgenden genauer beleuchtet werden.

### 1.1.3 *N*-heterocyclische Carbenkomplexe

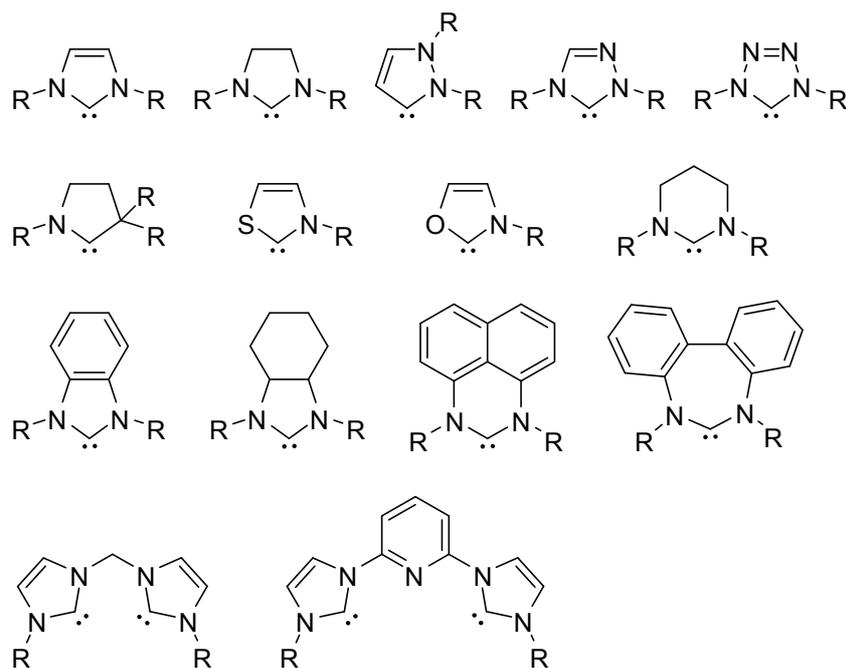
*N*-heterocyclische Carbene wurden zuerst unabhängig von Öfele und Wanzlick im Jahre 1968 synthetisiert. Öfele konnte aus der Reaktion von 1,3-Dimethylimidazolium-hydrogenpentacarbonylchromat(II) bei 120 °C den Imidazolyliden-Komplex mit Chrompentacarbonyl isolieren.<sup>[13]</sup> Wanzlick und Schönherr erhielten aus der Umsetzung von 1,3-Diphenylimidazolium-perchlorat mit Quecksilberacetat das Quecksilbercarben (siehe Schema 1.1).<sup>[14]</sup> Diese Entdeckungen blieben jedoch lange unbeachtet und wurden als „Laborkuriositäten“ abgetan.



**Schema 1.1** Unabhängige Entdeckung von *N*-heterocyclischen Carbenen von Öfele<sup>[11]</sup> (oben) und Wanzlick und Schönherr<sup>[12]</sup> (unten).

Erst als es der Gruppe um Arduengo 1991 gelang, freie *N*-heterocyclische Carbene zu synthetisieren und zu isolieren, wurde wieder mehr Augenmerk auf diese Verbindungsklasse gelenkt.<sup>[15]</sup> In unserer Gruppe wurde dann begonnen, diese Carbene an Metallzentren zu koordinieren und diese in der Katalyse zu verwenden. Seither ist der Einsatz von NHC-Liganden in der Katalyse kaum wegzudenken.<sup>[16]</sup> *N*-heterocyclische Carbene haben gegenüber den vergleichbaren Phosphanliganden einige bedeutende Vorteile. So sind sie stärkere Donorliganden und können Metalle in einer großen Breite von Oxidationsstufen stabilisieren.<sup>[17]</sup> Diese Donorstärke kann durch die TEP (Tolman electronic parameters)<sup>[18]</sup> abgeschätzt werden, die durch die CO-Schwingungsfrequenz im Infrarot(IR) Spektrum von  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ , in dem **L** der zu

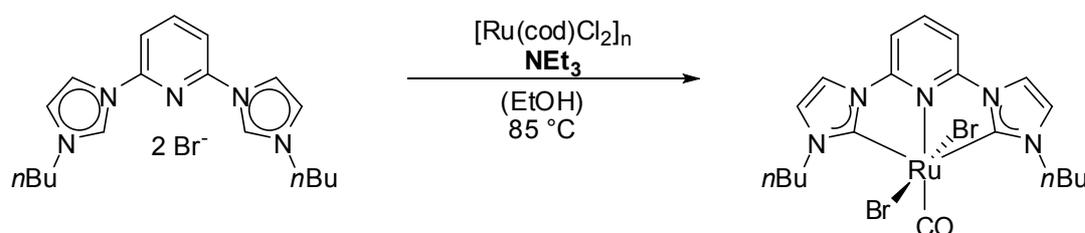
bestimmende Donorligand ist, bestimmt werden. So sind typische *N*-heterocyclische Carbene stärkere Donoren, und selbst stärker als jene Phosphane mit dem größten Donorcharakter.<sup>[19]</sup> Die sterischen und elektronischen Eigenschaften von Carbenen können sehr leicht durch die Wahl der Seitenketten variiert werden. Ebenso können diese Eigenschaften durch den Ring selbst bestimmt werden. So sind heute Carben-Verbindungen etwa von Imidazolen, Triazolen, Benzimidazolen und vielen weiteren Varianten bekannt.<sup>[14]</sup> Außerdem ist der Einsatz von chelatisierenden und somit stark stabilisierenden Liganden verbreitet.<sup>[20]</sup> NHC-Liganden sind zudem meist viel stabiler gegenüber Oxidation und können darum unter für industrielle Anwendungen leichter umsetzbaren Bedingungen als Katalysator-Liganden eingesetzt werden, denn der Einsatz von vollständig entgastem und meist auch getrocknetem Lösungsmittel ist nicht nötig.<sup>[21]</sup> Eine Auswahl an bisher isolierten freien Carbenen und verschiedenen Grundgerüsten ist in Abbildung 1.2 gezeigt.



**Abbildung 1.2** Gängige NHC-Ligandmotive, als freie Carbene dargestellt.

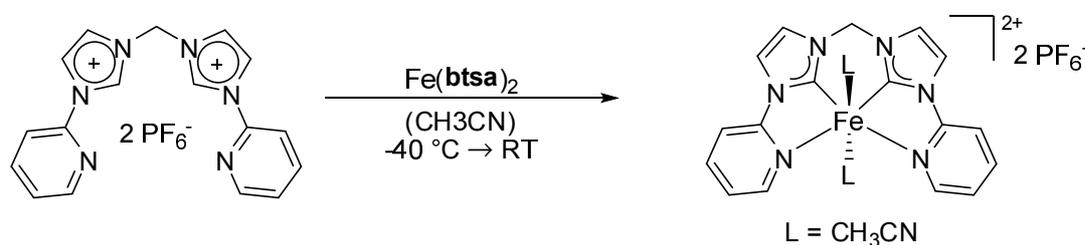
Die Synthese von NHC-Komplexen kann prinzipiell über viele Routen vollzogen werden,<sup>[22]</sup> von denen drei beliebte Routen im Folgenden beschrieben werden. Der Einsatz eines freien Carbens, welches zuvor oder in der Reaktionslösung durch eine externe Base wie etwa NaH, BuLi oder auch Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> deprotoniert wurde, ist eine sehr häufig angewandte Methode. Diese Methode kann jedoch nur in nicht protischen Lösungsmittel durchgeführt werden, da das generierte, freie Carben

basischen Charakter aufweist und in vielen Lösungsmitteln schnell protoniert wird. Dies führt dazu, dass sich das Reaktionsgleichgewicht ändert und die Base formal mit dem Lösungsmittel abreagiert. Ein Beispiel für die Synthese eines Ru(II) Komplexes über den Einsatz einer externen Base, hier Triethylamin, nach Peris *et al.* ist in Schema 1.2 dargestellt.<sup>[23]</sup>



**Schema 1.2** Synthese eines Ru(II)-NHC-Komplex durch den Einsatz der externen Base  $\text{NEt}_3$ .<sup>[23]</sup>

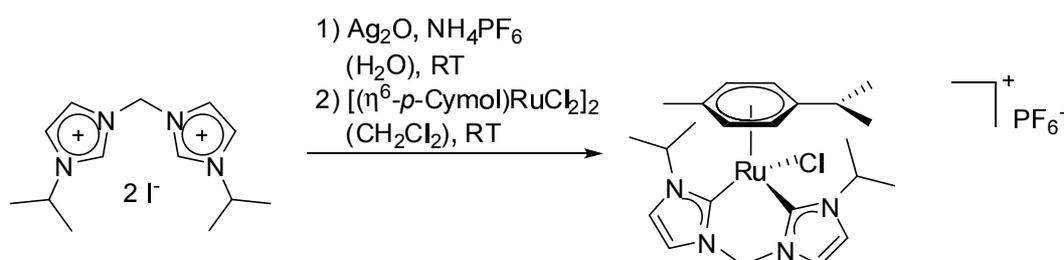
Eine zweite, sehr elegante Methode, ist der Einsatz von Metallvorstufen mit Liganden, welche einen basischen Charakter aufweisen, wie etwa *btsa* (Bis-trimethylsilylamid), *OAc* (Acetat) oder *acac* (Acetylacetonat).<sup>[22]</sup> Dabei wird bei Annäherung des betreffenden Imidazolium-Salzes an den Komplex dieses durch die Base deprotoniert, woraufhin ein freies Carben in direkter räumlicher Nähe zum Metallzentrum generiert wird und das Metall binden kann. Die beiden Beispiele der Synthese von NHC-Komplexen von Öfele sowie Wanzlick und Schönherr sind Synthesen, welche diesem Prinzip folgen. Ein von Herrmann *et al.* präsentiertes Beispiel für die Synthese eines Fe(II)-NHC-Komplexes mit einem tetradentaten Liganden über die Fe(II)-Vorstufe  $\text{Fe}(\text{btsa})_2$ , welche eine Vorstufe mit interner Base darstellt, ist in Schema 1.3 dargestellt.<sup>[24]</sup>



**Schema 1.3** Synthese eines Fe(II)-NHC-Komplexes mittels interner Base nach Herrmann *et al.*<sup>[24]</sup>

Die dritte und wohl toleranteste Methode gegenüber äußeren Einflüssen ist eine Transmetallierung von Silber auf das betreffende Übergangsmetall.<sup>[25]</sup> Die Synthese von Silbercarbenen ist dabei wenig empfindlich gegenüber Feuchtigkeit oder Luft,

jedoch gegenüber Licht. Daher wird die Umsetzung des Imidazolium-Salzes mit Silber(I)-oxid  $\text{Ag}_2\text{O}$ , welches am häufigsten eingesetzt wird, zumeist in der Dunkelheit durchgeführt. Das so gebildete Silbercarben wird dann zu der betreffenden Metallvorstufe gegeben, woraufhin die Bildung des gewünschten Zielkomplexes möglich ist. Häufig trägt die gewählte Metallvorstufe Halogenide als Liganden, welche dann im Zuge einer Salzmetathese als Silberhalogenid aus der Lösung ausfallen und dadurch das Gleichgewicht zu dem gewünschten Produkt verschoben werden kann. Diese Route zur Synthese von Carbenen ist für eine Vielzahl von Lösungsmitteln, auch protischen wie etwa  $\text{H}_2\text{O}$ , beschrieben und erscheint als sehr geeignet, um Carbene mit einem hohen Grad an funktionellen Gruppen, an Metalle zu koordinieren. Diese Methode ist für die Synthese eines Ru(II)-NHC-Komplexes mit einem bidentaten Carbenliganden nach Albrecht *et al.* in Schema 1.4 dargestellt.<sup>[26]</sup>

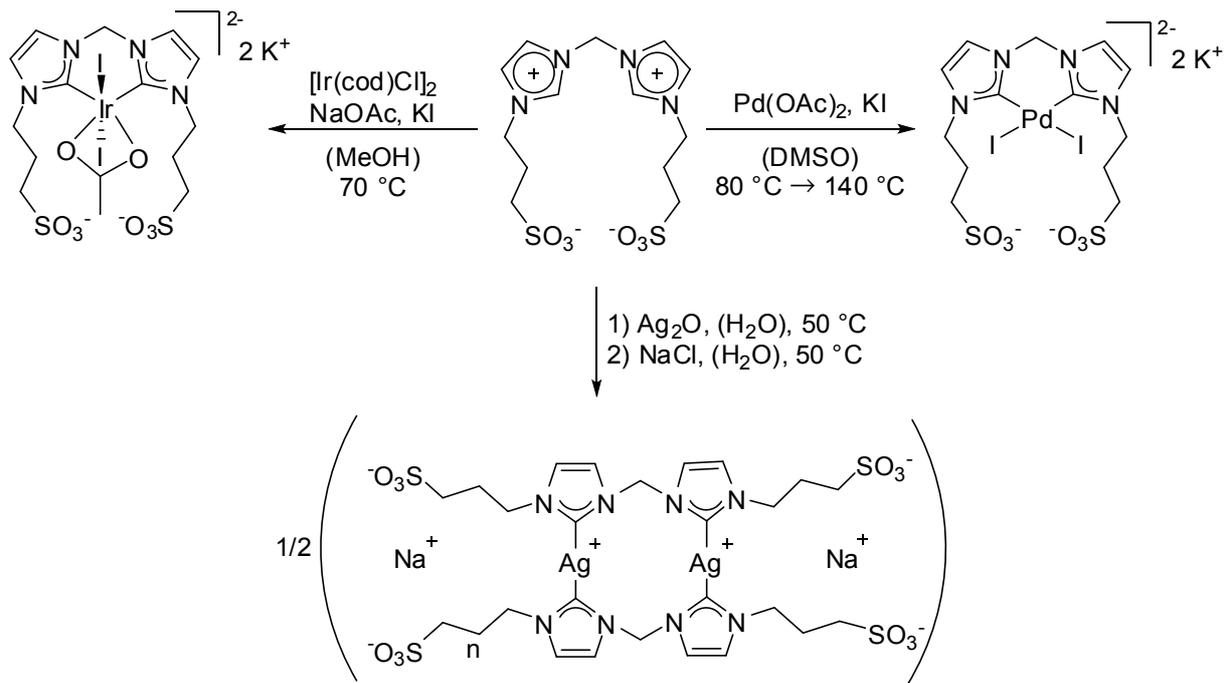


**Schema 1.4** Synthese eines NHC-Komplexes über Reaktion des Salzes mit Silber(I)-oxid und anschließende Transmetallierung auf die Übergangmetallvorstufe nach Albrecht *et al.*<sup>[26]</sup>

Eine hohe Wasserlöslichkeit von NHC-Liganden kann durch die Einführung von polaren funktionellen Gruppen an das betreffende Imidazolium-Salz erreicht werden. So sind bisher NHC-Liganden etwa mit Alkoholen, Polyethern wie Polyethylenglykol (PEG), Ammonium-, Carboxylat- oder Sulfonatgruppen in der Seitenkette beschrieben.<sup>[27]</sup> Die Synthese dieser Ligandvorstufen ist meist nicht sehr aufwändig, da das Imidazolium-Salz leicht durch Funktionalisierung der Imidazolvorstufe oder eine geeignete Ringschlussynthese aufgebaut werden kann, in welcher die gewünschte Seitenkette als funktionalisiertes Amin zugegeben wird. Die am leichtesten erscheinende Methode ist dabei die Einführung von Sulfonatgruppen, welche einen sehr geringen nukleophilen Charakter aufweisen und mit dem Metallzentrum kaum interagieren. Trotzdem sind diese Gruppen äußerst hydrophil und induzieren hohe Wasserlöslichkeit. Im Folgenden werden kurz literaturbekannte Methoden gezeigt, Metallkomplexe mit sulfonierten NHC-Liganden, zu synthetisieren.

Die Synthese der sulfonierten Liganden kann dabei entweder durch Sulfonierung mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  an aromatischen Substraten<sup>[28]</sup> oder durch Alkylierung mit der betreffenden Vorstufe wie etwa 1,3-Propansulton oder Bromoethylsulfonat durchgeführt werden.

Die Komplexierung von sulfonierten Liganden kann wieder über die oben beschriebenen Methoden durchgeführt werden. Beispiele für die Synthese von sulfonierten NHC-Komplexen mittels externer Base sind von Peris *et al.* beschrieben. Hier wurde ein monodentater NHC-Ligand mit  $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2]_2$  in Acetonitril unter Zugabe von  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  umgesetzt und die entsprechenden Ru(II)-NHC-Komplexe erhalten.<sup>[29]</sup> Durch den Einsatz von externen Basen konnten Moore *et al.* Pd(II)-Komplexe mit monodentaten NHC-Liganden erhalten.<sup>[30]</sup> Almassy *et al.* beschrieben den Einsatz von Silber(I)-oxid zur Synthese von Ag(I)-NHC-Komplexen, welche sich dann zu einer Transmetallierung auf die geeigneten Au(I)-Vorstufen eignen. Hier konnten jedoch stets Mischungen aus mono- und bis-NHC-Komplexen isoliert werden.<sup>[31]</sup> Ebenso wurden Beispiele für den Einsatz eines bidentaten NHC-Liganden beschrieben. In Schema 1.5 ist die Synthese von Ir(III)- und Pd(II)-NHC-Komplexen mit einem am Alkylrest sulfonierten Liganden mittels externer und interner Base gezeigt.<sup>[32,33]</sup> Ebenso ist in diesem Schema eine Route zur Synthese des dimeren Ag(I)-NHC-Komplexes mit demselben Liganden gezeigt.<sup>[34]</sup> Diese Ag(I)-Verbindungen sind sehr einfach darzustellen, eine saubere Transmetallierung auf andere Metallvorstufen wurde jedoch bis zum Erscheinen der Publikation, welche aus dieser Arbeit hervorging, nicht beschrieben.



**Schema 1.5** Synthese von Ir(III)- (linke Route), Pd(II)- (rechte Route) und Ag(I)-NHC-Komplexen (untere Route) nach den drei gängigen Methoden, Einsatz externer Base, interner Base und Ag<sub>2</sub>O.

### 1.1.4 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit war es zunächst, geeignete Ligandsysteme, welche sowohl die Stabilität als auch die Löslichkeit in Wasser erhöhen, für den Einsatz in Übergangsmetallkomplexen auszuwählen und zu synthetisieren. Ausgehend von den so erhaltenen Liganden sollte dann eine optimierte Syntheseroute zur Erzeugung von wasserlöslichen Komplexen etabliert werden. Der Einsatz in der Katalyse der so dargestellten Komplexe wird dann in den folgenden Kapiteln genauer betrachtet.

## 1.2 Synthese von Imidazoliumsalzen als Ligandvorstufen

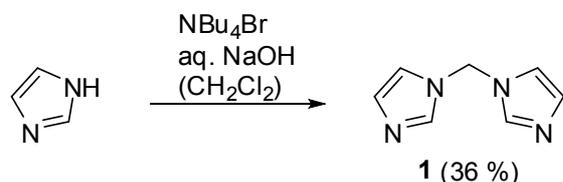
Die Synthese von Imidazolium Vorstufen für den folgenden Einsatz als Liganden für Übergangsmetallkomplexe wurde in den vergangenen Jahren hervorragend untersucht: Eine breite Palette an einfachen und schnell durchzuführenden Synthesen aus simplen und günstigen Vorstufen haben sich etabliert. Der Fokus dieser Arbeit steht, wie zuvor beschrieben, in der Synthese von wasserlöslichen Imidazolium-Salzen, welche anschließend mit geeigneten Übergangsmetallvorstufen umgesetzt werden können um die jeweiligen *N*-heterocyclischen Carbenkomplexe zu erhalten. Die unsubstituierten Vorstufen sind generell bekannt, die Synthesen wurden weitestgehend nach Literaturvorschriften durchgeführt. Kleine Modifikationen wurden jedoch durchgeführt, um die gewünschten Verbindungen in verbesserten Ausbeuten und Reinheiten zu erhalten, wenn dies erforderlich schien.

### 1.2.1 Synthese verbrückter bis-Imidazole, bis-Triazole und bis-Benzimidazole

Wie in der Einleitung beschrieben hat der Einsatz verbrückter Imidazoliumsalze den bedeutenden Vorteil, dass man nach Komplexierung mit der Übergangsmetallvorstufe einen Chelatkomplex erhält, welcher sich durch erhöhte Stabilität auszeichnet. Aus diesem Grund wurden im Zuge dieser Arbeit eine Auswahl an verbrückten Imidazoliumverbindungen synthetisiert, welche im Folgenden genauer beschrieben werden.

Die Synthese von Bis-(imidazol-1-yl)methan **1** wurde erstmals von Claramunt *et al.* im Jahre 1983 beschrieben, eine optimierte Darstellung der Verbindung konnte von Diez-Barra *et al.* im Jahre 1992 beschrieben werden.<sup>[35]</sup> Die Synthese wird in zweiphasigem Medium durchgeführt, wobei das als organische Phase eingesetzte Dichlormethan sowohl als Lösungsmittel als auch als Synthon fungiert. Als wässrige Phase wird Natronlauge (45 %) verwendet. Imidazol und ein Phasentransferkatalysator, in diesem Fall Tetrabutylammoniumbromid (TBAB), werden dann in die zweiphasige Reaktionslösung gegeben und über Nacht unter Rückflussbedingungen erhitzt. Das Produkt kann dann einfach durch wiederholte Extraktion mit heißem Dichlormethan isoliert werden. Nicht umgesetztes Imidazol lässt sich durch

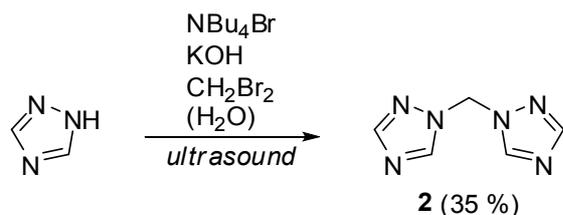
Extraktion der organischen Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung entfernen. Die Synthese ist in Schema 1.6 dargestellt.



**Schema 1.6** Synthese von Bis(imidazol-1-yl)methan

Im Zuge der Synthese entsteht ausschließlich das gewünschte zweifach substituierte Produkt. Das monosubstituierte Produkt kann nicht nachgewiesen werden, was als Konsequenz der Aktivierung nach einer ersten Substitution mit Imidazol am Dichlormethan gesehen werden kann. Das entstehende Imidazol-1-yl-methylenchlorid ist stark aktiviert und wird durch ein zweites Molekül Imidazol sehr schnell substituiert, somit ist der zweite Schritt in der Reaktion bedeutend schneller. Hier wurde das gewünschte Produkt in einem großen Ansatz ( $\sim 1$  mol) mit einer Ausbeute von 36% erhalten und durch NMR Spektroskopie zweifelsfrei identifiziert. Eine geringe Verunreinigung mit dem Phasentransferkatalysator TBAB wurde auch beobachtet, welche die anschließenden Syntheseschritte jedoch nicht beeinflussen sollte und das Produkt deshalb ohne weitere Reinigungsschritte direkt weiter verwenden konnte.

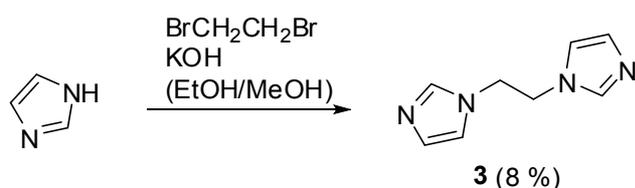
Die Synthese des 1,2,4-Triazolyl Derivates **2** wurde ebenfalls nach der oben beschriebenen Vorschrift durchgeführt, was jedoch zu keiner Produktbildung führte. Gural'skyi *et al.* haben 2012 eine Synthese beschrieben.<sup>[36]</sup> Dibrommethan, 1,2,4-Triazol und Kaliumhydroxid werden zusammen mit TBAB und Spuren von Wasser unter Ultraschallbedingungen und ohne den Einsatz von Lösungsmitteln erhitzt. Die Synthese ist in Schema 1.7 dargestellt.



**Schema 1.7** Synthese von Bis(1,2,4-triazol-1-yl)methan

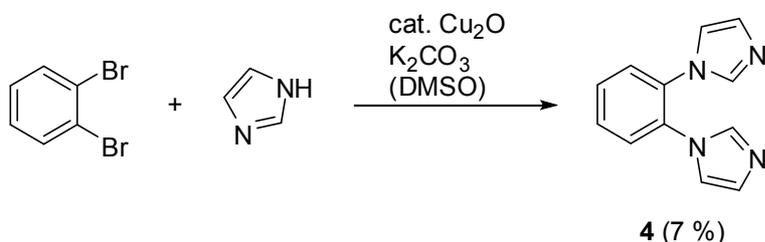
In dieser Arbeit wird das Produkt in einer Ausbeute von 35% erhalten und zweifelsfrei mittels NMR Spektroskopie identifiziert. In der hier dargestellten Reaktionsführung entsteht ausschließlich das gezeigte 1,2,4-substituierte Isomer, da auch hier die Aktivierung der Stickstoffatome lediglich die gezeigte Substitution zulässt.

Die Synthese einer ethylenverbrückten Verbindung ist im Gegensatz zu den oben gezeigten Verbindungen aufwändiger, da auch nach erster Substitution die zweite Fluchtgruppe nur sehr wenig aktiviert ist. Die Synthese wurde jedoch in der Literatur mit exzellenten Ausbeuten beschrieben, die hier nicht reproduziert werden konnten.<sup>[37]</sup> Bei geeignet großen Ansätzen ist die Isolierung des gewünschten Produkts in 8% Ausbeute möglich, wobei das erhaltene Produkt noch leicht mit nicht reagiertem Imidazol verunreinigt ist. Im Zuge dieser Arbeit wurde die Synthese, die in Schema 1.8 gezeigt ist, jedoch nicht weiter optimiert.



**Schema 1.8** Synthese von 1,2-Bis(imidazol-1-yl)ethan **3**.

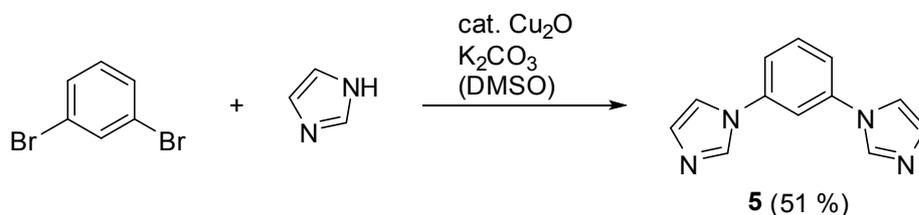
Die Synthese der Benzol Derivate 1,2-Bis-(imidazol-1-yl)benzol **4** und 1,3-Bis(imidazol-1-yl)benzol **5** erfolgt im Zuge einer Kupferkatalysierten Ullmann Kupplung.<sup>[38,39]</sup> Hierbei wird ein Cu(I)-Salz als Katalysator in DMSO bei hohen Temperaturen (150 °C) eingesetzt. Als Base wurde Kaliumcarbonat verwendet. Die Synthese des jeweiligen Derivats ist in Schema 1.9 und 1.10 dargestellt.



**Schema 1.9** Synthese von 1,2-Bis(imidazol-1-yl)benzol **4**.<sup>[36]</sup>

Das 1,2-substituierte Produkt **4** kann nur in der sehr geringen Ausbeute von 7 % isoliert werden. Der aromatische Ring mit dem eingesetzten Substitutionsmuster ist stark deaktiviert, da in *ortho*-Position zur Fluchtgruppe ein donierender Substituent zu

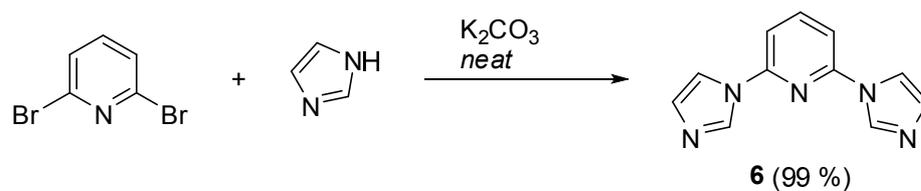
finden ist. Dies gilt für beide Bromide und somit ist die Reaktion sehr stark gehindert. Vor Aufreinigung durch Rekrystallisation ist ebenfalls ein größerer Anteil an monosubstituiertem Produkt in der Reaktionslösung vorhanden. Nach Aufreinigung kann das gewünschte Produkt jedoch analytisch rein erhalten werden.



**Schema 1.10** Synthese von 1,3-Bis(imidazol-1-yl)benzol **5**.<sup>[37]</sup>

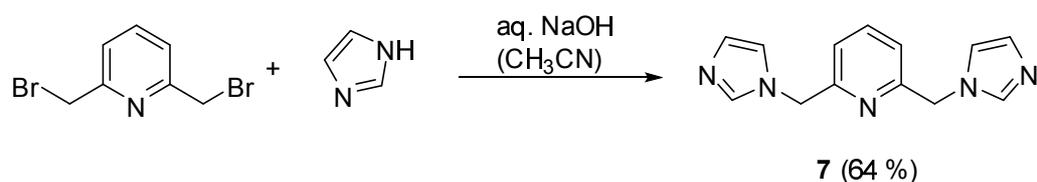
Die Synthese des 1,3-substituierten Derivats **5** gelingt bei gleicher Reaktionsführung in bedeutend höherer Ausbeute von 51 %, was aus dem vorliegenden Substitutionsmuster erklärt werden kann. Wohingegen bei **4** in *ortho*-Position hindernde Substituenten vorlagen, ist der Substituent hier in *meta*-Stellung zu finden, was das System für eine Ullmann Kupplung aktiviert. Auch Verbindung **5** kann in analytischer Reinheit erhalten werden, was durch das <sup>1</sup>H NMR Spektrum bestätigt werden kann.

Die Darstellung des 2,6-substituierten Pyridins **6** kann ebenfalls im Zuge einer Ullmann Kupplung durchgeführt werden.<sup>[40]</sup> Hier werden jedoch bei aufwändiger Reaktionsführung nur geringere Ausbeuten erzielt. Es wurde hier jedoch ein optimiertes Protokoll, welches im Zuge dieser Arbeit bereits publiziert wurde, eingesetzt, um das gewünschte Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute zu erhalten.<sup>[41]</sup> In Lösungsmittelfreien Bedingungen wurde 1,3-Dibrompyridin und Imidazol mit Kaliumcarbonat vermengt und bei 190 °C umgesetzt (siehe Schema 1.11). Diese Syntheseroute stellt eine hervorragende Verbesserung der bisherigen Synthesemata dar, da ein Einsatz eines Lösungsmittels und eines Katalysators komplett vermieden wird. Die Aufarbeitung erfolgt durch Aufnehmen der festen Reaktionsmischung mit Chloroform und Entfernen überschüssigen Imidazols mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Das Produkt kann mit einer Ausbeute von 99 % analytisch sauber erhalten werden.



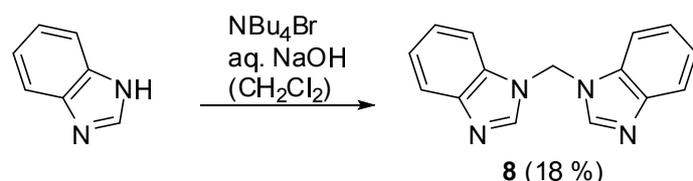
**Schema 1.11** Synthese von 2,6-Bis(imidazol-1-yl)pyridin **6**.<sup>[39]</sup>

Das Einführen einer zusätzlichen Methylengruppe zwischen das Pyridin und die Imidazolsubstituenten sollte zusätzliche Flexibilität in einen später dargestellten Komplex einführen und somit den Komplex für eventuelle katalytische Anwendungen aktivieren. Die Synthese von **7** erfolgt nach einer sehr einfachen Vorschrift aus 2,6-Bis(methylenbromid)pyridin in zweiphasiger Reaktionslösung aus Acetonitril und Natronlauge durch nucleophile Substitution des Bromids durch Imidazol.<sup>[42]</sup> Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur und das gewünschte Produkt kann in exzellenter Reinheit mit 64 % Ausbeute erhalten werden. Die Synthese ist in Schema 1.12 dargestellt.



**Schema 1.12** Synthese von 2,6-Bis(imidazol-1-ylmethan)pyridin **7**.<sup>[40]</sup>

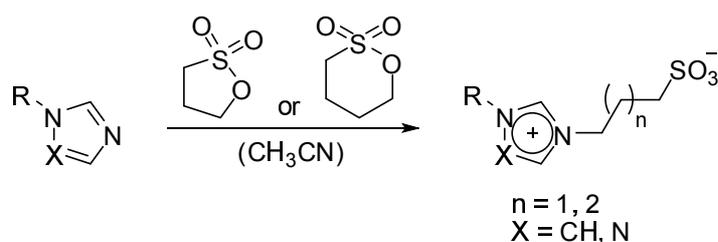
Die Darstellung des methylenverbrückten Benzimidazol Derivats **8** erfolgt analog der Synthese von **1**. Die Isolierung des Produkts mit 18 % nach Aufreinigung stellt zwar keine hervorragende Ausbeute dar, bei geeignet hoch gewählter Ansatzgröße ist die erhaltene Menge jedoch für weitere Anwendungen ausreichend.



**Schema 1.13** Synthese des methylenverbrückten Benzimidazol Derivats **8**.

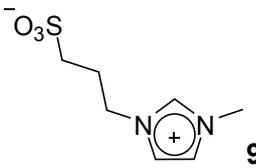
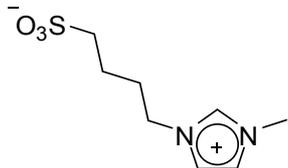
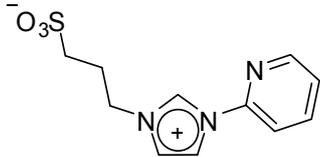
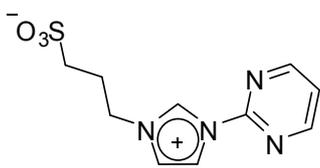
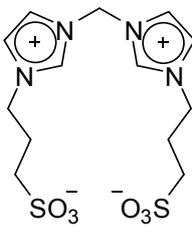
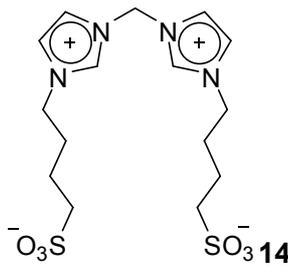
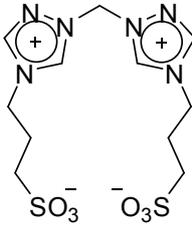
### 1.2.2 Synthese sulfonierter mono- und bis-Imidazolium, -triazolium und -benzimidazoliumsalze

Die Synthese der sulfonierten Verbindungen, wie in Tabelle 1.2 dargestellt, erfolgt durch Umsetzung der jeweiligen Vorstufe mit 1,3-Propansulton oder 1,4-Butansulton. Beide Verbindungen sind hervorragende Alkylierungsreagenzien und aus diesem Grund auch stark krebserregend, weshalb die Handhabung ausschließlich im Abzug mit geeigneten Schutzmaßnahmen erfolgen muss. Generell wird die Umsetzung nach einer modifizierten Vorschrift von Santini *et al.* durchgeführt.<sup>[34]</sup> Dabei wird in einem ACE Druckrohr die Vorstufe in Acetonitril gelöst und das Alkylierungsreagenz zugegeben. Nach Erhitzen der Reaktionslösung bildet sich ein weißer Niederschlag, welcher aus dem zwitterionischen Produkt besteht, welches durch abdekantieren des Lösungsmittels und Waschen mit Acetonitril und Diethylether in exzellenter Reinheit erhalten werden kann. Die Charakterisierung erfolgt ausschließlich durch NMR Spektroskopie in D<sub>2</sub>O. Falls wie im Falle von verbrückten Liganden eine doppelte Alkylierung durchgeführt werden muss, erhöht sich aufgrund der geringen Löslichkeit des monoalkylierten Zwischenproduktes in Acetonitril die Reaktionszeit, es können jedoch auch hier die gewünschten Produkte in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten erhalten werden. Die generelle Syntheseroute ist in Schema 1.14 dargestellt.



**Schema 1.14** Synthese sulfonierter Ligandvorstufen nach einer modifizierten Vorschrift von Santini *et al.*<sup>[34]</sup>

**Tabelle 1.2** Überblick über die hier synthetisierten sulfonierten Ligandvorstufen.

Eintrag	Verbindung	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
1	 <b>9</b>	100	1.5	100
2	 <b>10</b>	100	2	41
3	 <b>11</b>	90	18	99
4	 <b>12</b>	90	18	97
5	 <b>13</b>	100	48	80
6	 <b>14</b>	100	192	81
7	 <b>15</b>	110	48	80

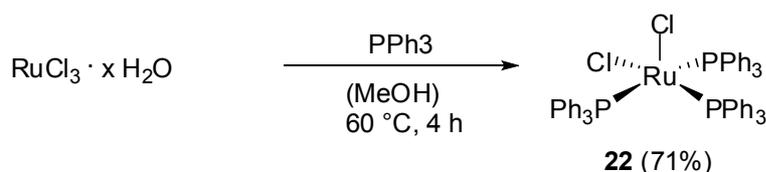
Eintrag	Verbindung	T [°C]	t [h]	Ausbeute [%]
8	<p style="text-align: center;"><b>16</b></p>	110	20	35
9	<p style="text-align: center;"><b>17</b></p>	120	144	
10	<p style="text-align: center;"><b>18</b></p>	120	96	98
11	<p style="text-align: center;"><b>19</b></p>	110	120	99
12	<p style="text-align: center;"><b>20</b></p>	100	16	97
13	<p style="text-align: center;"><b>21</b></p>	100	24	44

## 1.3 Synthese von Metallkomplexen als Vorstufen

Um eine Komplexierung der zuvor hergestellten Liganden an ein Übergangsmetall zu erreichen, müssen zuerst geeignete Metallvorstufen dargestellt werden. Generell sind die hier eingesetzten Vorstufen, insbesondere des Rutheniums, Rhodiums und Iridiums, kommerziell erhältlich, preislich stellt es sich jedoch als äußerst attraktiv dar, die Metallvorstufen selbst zu synthetisieren. Da die Synthesevorschriften durchwegs sehr einfach nachzuvollziehen und zumeist von den Metallchloriden, welche relativ preiswert zu erhalten sind, ausgehen, werden die im Folgenden beschriebenen Metallvorstufen weitestgehend selbst synthetisiert.

### 1.3.1 Synthese von Ruthenium- und Osmium-Vorstufen

Die als Vorstufe für eine breite Palette von metallorganischen Komplexe eingesetzte Verbindung Rutheniumdichlorotris(triphenylphosphan) **22** kann aus Rutheniumtrichlorid durch Umsetzung mit einem Überschuss an Triphenylphosphan in guter Ausbeute und exzellenter Reinheit erhalten werden.<sup>[43]</sup> Dabei wird in der Synthese das eingesetzte Ru(III) zu Ru(II) reduziert. Die Synthese ist in Schema 1.15 dargestellt.

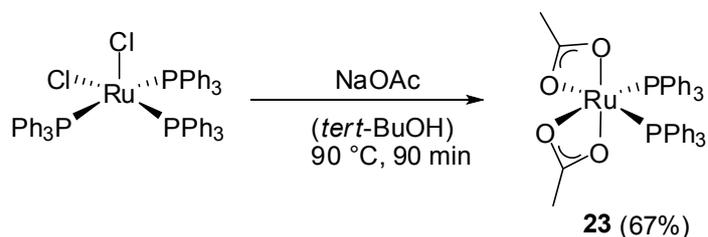


**Schema 1.15** Synthese von  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  **22** nach Shaw *et al.*<sup>[31]</sup>

Die Charakterisierung erfolgt dabei durch  $^{31}\text{P}$  NMR Spektroskopie und Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Daten. Der Komplex kann in sehr hoher Reinheit isoliert werden und kann für folgende Umsetzungen direkt eingesetzt werden.

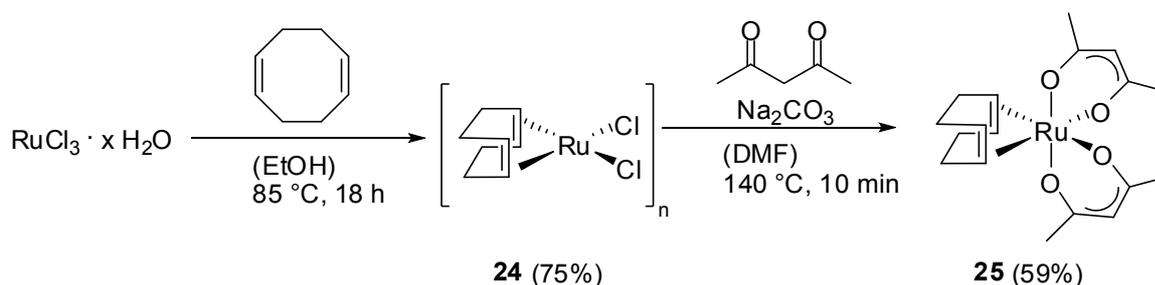
Ein Rutheniumkomplex mit internen basischen Liganden, *cis*- $\text{Ru}(\kappa^2\text{-OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$ , kann direkt aus Komplex **22** nach einer Vorschrift von Lynam *et al.* dargestellt werden.<sup>[44]</sup> Hierzu setzt man **22** mit einem Überschuss Natriumacetat in heißem *tert*-Butanol um. Dabei findet durch den Ligandenaustausch eine Farbänderung statt, anhand welcher man den Fortschritt der Reaktion sehr gut verfolgen kann. Der hellorange Feststoff wird ebenfalls durch Vergleich mit bereits publizierten Daten

charakterisiert und ist in sehr hoher Reinheit vorhanden. Die Synthese ist in Schema 1.16 gezeigt.



**Schema 1.16** Synthese von cis-Ru( $\kappa^2$ -OAc)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> **23** nach Vorschrift von Lynam *et al.*<sup>[44]</sup>

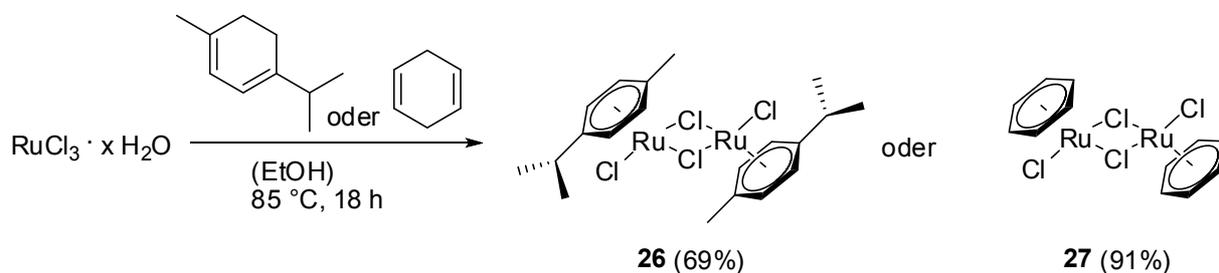
Die Synthese eines weiteren Komplexes mit formeller interner Base ist [(cod)Ru(acac)<sub>2</sub>], welche über die Zwischenstufe [(cod)RuCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, welches als Polymer vorliegt, verläuft. Hierzu wird Rutheniumtrichlorid mit einem Überschuss an Cyclooctadien in Ethanol umgesetzt um das Polymer in sehr guter Ausbeute von 75 % zu erhalten.<sup>[45]</sup> Dieses wird als braunes Pulver erhalten und nicht explizit charakterisiert. Im folgenden Schritt wird der polymere Komplex direkt mit 1,3-Pentandion und einem Überschuss an Base, hier Natriumcarbonat, in DMF umgesetzt.<sup>[46]</sup> Dabei geht der monomere Komplex in Lösung und kann durch Filtration von den eingesetzten Salzen befreit werden. Fällung mit Wasser liefert den Zielkomplex als gelbes Pulver in der zufriedenstellenden Ausbeute von 59 %. Auch hier stimmen die analytischen Daten mit den bereits in der Literatur beschriebenen Daten überein. Die Synthese ist in Schema 1.17 dargestellt.



**Schema 1.17** Sequentielle Synthese von [(cod)RuCl<sub>2</sub>]<sub>n</sub> **24** und [(cod)Ru(acac)<sub>2</sub>] **25**.<sup>[45, 46]</sup>

Eine weitere häufig verwendete Klasse von Komplexen als Vorstufen diverser metallorganischer Verbindungen sind Halbsandwichkomplexe von Ruthenium, Osmium, Rhodium und Iridium. Die Synthese dieser Halbsandwichkomplexe erfolgt ebenfalls direkt aus den Chloriden, welche mit Dienen umgesetzt werden. Dabei ist die Triebkraft der Reaktion eine Ausbildung eines aromatischen Systems. Im Falle

von Ruthenium und Osmium findet zudem eine Reduktion des Metalls von +III nach +II statt. Man erhält durchgehend durch Chlorid verbrückte, dimere Komplexe, welche sich in donierenden Lösungsmitteln wie Wasser oder DMSO gut bis sehr gut lösen. Daher stellt diese Verbindungsklasse eine ideale Vorstufe für die folgenden Umsetzungen mit den exzellent wasserlöslichen Liganden, welche oben beschrieben sind, dar. Die hier durchgeführten Synthesen von  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  **26**<sup>[47]</sup> und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  **27**<sup>[48]</sup> können dabei durch Umsetzung von Rutheniumtrichlorid mit  $\alpha$ -Terpinen und 1,4-Cyclohexadien erfolgen. Die Komplexe werden in guten Ausbeuten und exzellenten Reinheiten erhalten. Die Identifikation erfolgt durch Vergleich mit bereits publizierten Daten. Die Synthese ist in Schema 1.18 dargestellt.



**Schema 1.18** Synthese der dimeren Ruthenium-Halbsandwichkomplexe **26** und **27**.<sup>[47, 48]</sup>

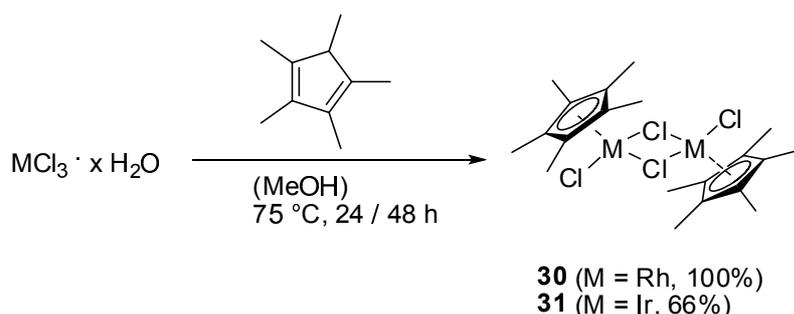
Um den dimeren Komplex  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  **28** zu erhalten, wird  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  mit einem Überschuss Hexamethylbenzol bei hoher Temperatur ohne den Einsatz von Lösungsmittel umgesetzt.<sup>[49]</sup> Dabei erfolgt ein statistischer Austausch der aromatischen Liganden. In dieser Arbeit wurde der Austausch lediglich einmal durchgeführt, wodurch laut  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie eine Mischung aus Edukt und gewünschtem Produkt erhalten wird. Eine weitere Umsetzung mit einem Überschuss an Hexamethylbenzol wird nicht mehr durchgeführt. Dies würde sich nur bei einer Rückgewinnung des überschüssigen Hexamethylbenzols rechnen. Daher wird für die Synthese der Carbenkomplexe käuflich erworbenes  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  verwendet.

Die Synthese des analogen  $p$ -Cymol Komplexes des Osmiums wird nach einer Vorschrift von Werner und Zankert aus Osmiumtrichlorid und  $\alpha$ -Terpinen, wie in Schema 1.13 für Ruthenium gezeigt, durchgeführt.<sup>[50]</sup> Die dabei erhaltene Ausbeute an  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{OsCl}_2]_2$  **29** ist mit 47% etwas niedriger als in der Literatur beschrieben, das dabei erhaltene Produkt ist jedoch von sehr hoher Reinheit und kann für die folgenden Synthesen ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt

werden. Eventuelle Verluste sind hier in der Tatsache zu sehen, dass die Rückgewinnung von noch gelöstem Komplex oder eventuell nicht reagierten Vorstufen etwa aus den Überständen nach Filtration aufgrund der hohen Toxizität des Osmiums nicht durchgeführt wird.

### 1.3.2 Synthese von Rhodium- und Iridium-Vorstufen

Die Synthese analoger Verbindungen aus Rhodium und Iridium kann durch Umsetzung mit Pentamethylcyclopentadien erfolgen.<sup>[51]</sup> Dabei muss kein Oxidationsstufenwechsel erfolgen und die dimeren Komplexe **30** und **31** können in hoher Reinheit und sehr guten Ausbeuten isoliert werden. Die Synthese ist in Schema 1.19 dargestellt.



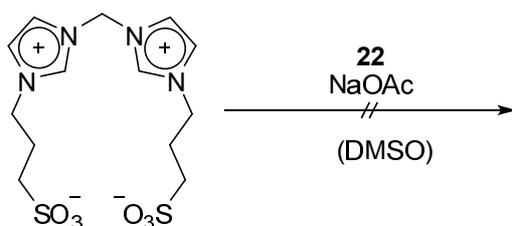
**Schema 1.19** Synthese der dimeren Rhodium- und Iridium-Halbsandwichkomplexe **30** und **31**.<sup>[51]</sup>

Alle hier dargestellten Metallvorstufen zeigen eine hohe Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit, wodurch eine Lagerung bedeutend vereinfacht wird und die Haltbarkeit der Komplexe, vor allem wenn diese in einem Exsikkator gelagert werden, nahezu unbegrenzt ist. Alle Metallvorstufen liegen in hervorragender Reinheit vor und können deshalb direkt ohne weitere Maßnahmen in den folgenden Synthesen eingesetzt werden.

## 1.4 Synthese von wasserlöslichen N-heterocyclischen Carbenkomplexen

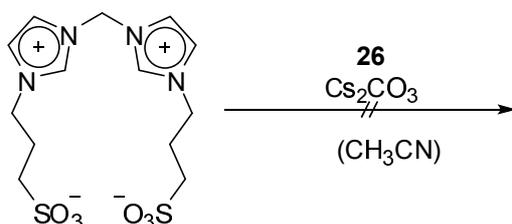
### 1.4.1 Komplexierungsversuche mit externen oder internen Basen

Die Synthese von wasserlöslichen NHC-Komplexen kann, wie in der Einleitung dieses Kapitels beschrieben, durch den Einsatz von externen oder internen Basen erfolgen. Hier wurde zunächst versucht, verschiedene Metallvorstufen unter Einsatz von externen Basen in diversen Lösungsmitteln mit den sulfonierten Liganden zur Reaktion zu bringen. Alle hier gezeigten Versuche lieferten jedoch keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die folgenden Schemata zeigen repräsentative Beispiele für nicht positiv verlaufende Reaktionen.



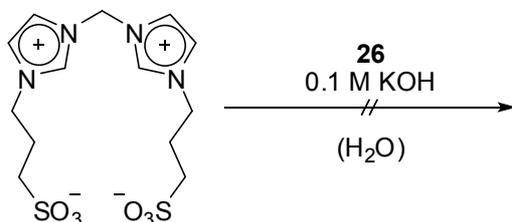
**Schema 1.20** Versuch der Komplexierung von **22** mittels externer Base in DMSO.

Die Umsetzung von Ligand **13** mit RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> unter Zugabe von Natriumacetat in DMSO liefert keinen Umsatz. Hier ist die Löslichkeit des Liganden in dem eingesetzten Lösungsmittel sehr gering und es kommt somit zu keiner Deprotonierung und Reaktion des Liganden mit der Ruthenium Vorstufe. Der Einsatz dieser Metallvorstufe und DMSO als Lösungsmittel gilt somit als gescheitert. Es wird durch die Farbänderung von bräunlich nach gelb vermutet, dass sich analog zu der oben beschriebenen Synthese *cis*-Ru(κ<sup>2</sup>-OAc)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> bildet, welches in DMSO jedoch nicht basisch genug ist, um selbst eine Deprotonierung zu erreichen.



**Schema 1.21** Versuch der Komplexierung analog Peris *et al.* mittels Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base in Acetonitril.<sup>[29]</sup>

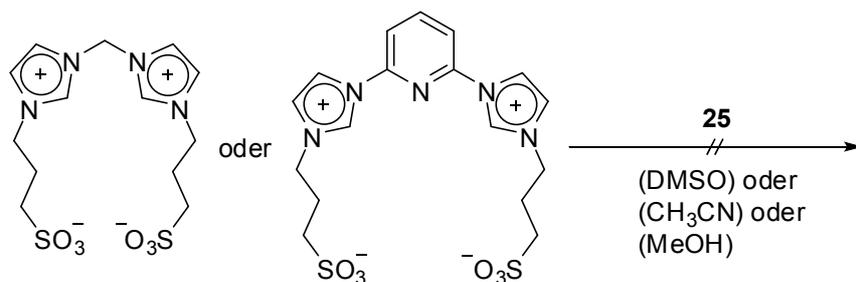
Die Umsetzung von Ligand **13** analog der Vorschrift von Peris *et al.* in siedendem Acetonitril mit  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  unter Zugabe von Cäsiumcarbonat,<sup>[29]</sup> welches als Base durchaus stark genug ist um eine Deprotonierung zu erreichen, verläuft ebenfalls nicht positiv. Hier deutet alles auf eine Zersetzung der Metallvorstufe hin, da eine grünlich-gräuliche Suspension gebildet wird. Der Grund für die negativ verlaufende Komplexierung ist hier wohl unter anderem auch die kaum vorhandene Löslichkeit des Liganden in Acetonitril, welcher im Zuge dessen Synthese als Feststoff aus heißem Acetonitril gebildet wird. Ein Einsatz organischer Lösungsmittel erscheint somit nicht als geeignet, um eine erfolgreiche Synthese eines NHC-Komplexes bei Einsatz der zweifach sulfonierten Liganden zu erreichen.



**Schema 1.22** Versuch der Komplexierung in H<sub>2</sub>O mittels KOH als Base.

Die Umsetzung von Ligand **13** mit  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  in Wasser mit Kaliumhydroxid als Base verläuft nicht, es wird keine Reaktion beobachtet. Unabhängig von den Bedingungen können stets freier Ligand und Metallvorstufe isoliert und zweifelsfrei charakterisiert werden. Die Basizität des Kaliumhydroxids ist hier wohl nicht ausreichend, um für genügend lange Dauer das deprotonierte Carben zu erzeugen, welches dann mit der Metallvorstufe reagieren sollte. Eine direkte Route für die Komplexierung mit externen Basen wird somit nicht weiter in Betracht gezogen.

Der Einsatz von Vorstufen mit internen Basen zur Synthese von *N*-heterocyclischen Carbenkomplexen ist wie in der Einleitung bereits beschrieben, ebenfalls weit verbreitet. Das hier dargestellte *cis*-Ru( $\kappa^2\text{-OAc}$ )<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wird jedoch nicht mehr weiter zur Komplexierung eingesetzt, da dieses wohl in Reaktion wie in Schema 1.15 gezeigt, entsteht und keine ausreichende Basizität besitzt um die Imidazoliumvorstufen zu deprotonieren. Stattdessen wird durch Einsatz von verschiedenen Bedingungen die Vorstufe **25** mit den Liganden **13** und **19** zur Reaktion zu bringen. Die Bedingungen sind in Schema 1.18 dargestellt.

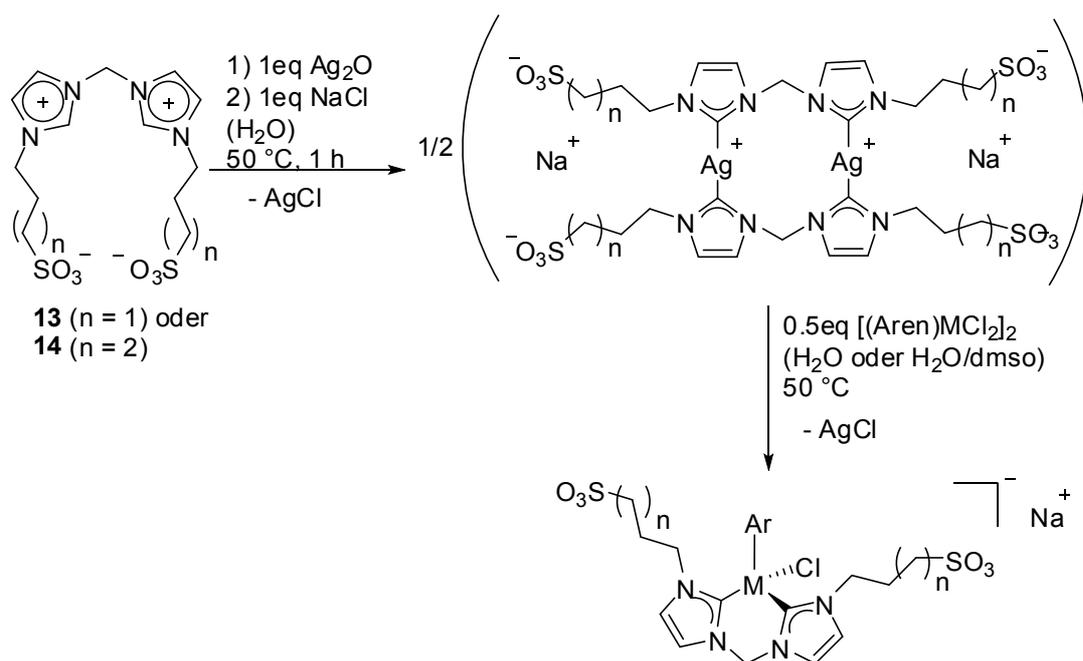


**Schema 1.23** Versuch der Komplexbildung mittels interner Base in verschiedenen Lösungsmitteln.

Hier zeigt sich ebenfalls, dass unabhängig von der Wahl des Lösungsmittels die Löslichkeit der Liganden äußerst gering ist. Die eingesetzte Metallvorstufe sowie der jeweilige Ligand können auch nach der Reaktion zweifelsfrei identifiziert werden. Auch die interne Base Acetylacetonat (acac) besitzt wohl in den eingesetzten Lösungsmitteln keine ausreichende Basizität, um eine Deprotonierung zu vollziehen. Dies würde selbst bei geringer Löslichkeit des Liganden eine Reaktion ermöglichen, da bereits abreagierter Ligand aus dem Gleichgewicht entfernt werden würde und somit langsam eine komplette Reaktion ermöglichen könnte. Sowohl der Einsatz von externen als auch internen Basen erscheint in dieser Arbeit als äußerst schwierig, weshalb im Folgenden der in der Literatur für viele Systeme beschriebene Weg der Transmetallierung eingeschlagen wird.

### 1.4.2 Synthese der NHC-Komplexe durch Transmetallierung

Eine Umsetzung der Liganden **13** und **14** mit Silber(I)-oxid  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Wasser nach Santini *et al.* liefert die korrespondierenden Silber(I)-carbenkomplexe.<sup>[34]</sup> Diese werden anschließend mit Natriumchlorid umgesetzt, um das für die Sulfonatgruppe benötigte Gegenion auszutauschen. Dies hat den Vorteil, dass die so dargestellten Silbercarbene nicht mehr so lichtempfindlich sind. Diese Silbercarbene können dann ohne Isolierung erfolgreich im Zuge einer Transmetallierung mit den jeweiligen Übergangsmetallvorstufen umgesetzt werden. Hierfür werden die zuvor beschriebenen Halbsandwichkomplexe von Ru, Os, Rh und Ir verwendet. Diese bergen den bedeutenden Vorteil, dass sie in Wasser oder Wasser/DMSO Mischungen durchwegs eine gute Löslichkeit aufweisen und somit für die Transmetallierung gut zugänglich sind. Das allgemeine Syntheschema ist unten abgebildet.

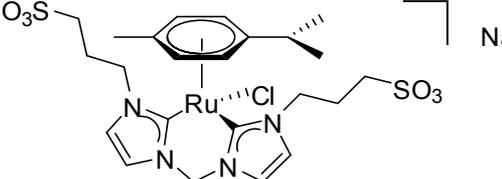
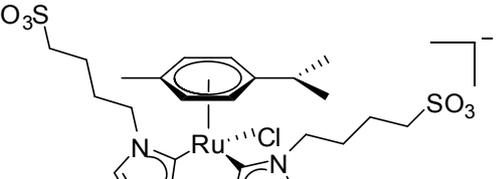
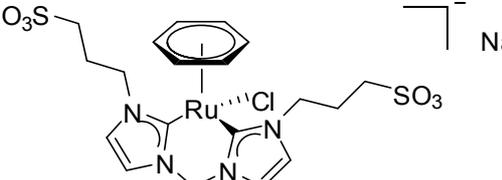
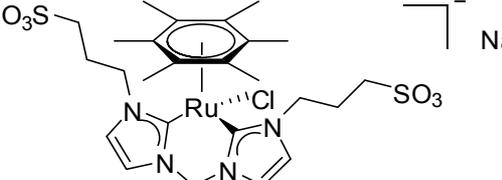
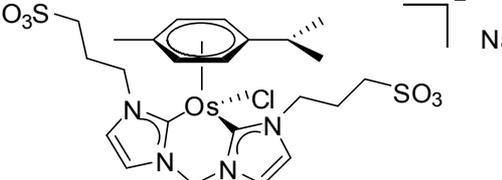
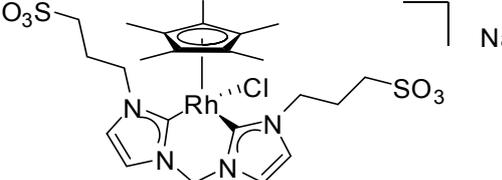
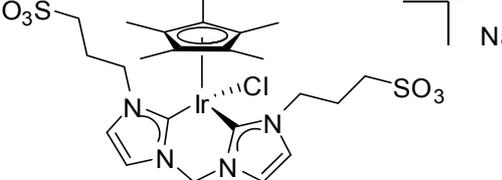


**13** ( $n = 1$ ) oder  
**14** ( $n = 2$ )

- 32** ( $\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ar} = p\text{-Cumol}$ ,  $n = 1$ )  
**33** ( $\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ar} = p\text{-Cumol}$ ,  $n = 2$ )  
**34** ( $\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ar} = \text{Benzol}$ ,  $n = 1$ )  
**35** ( $\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ar} = \text{Hexamethylbenzol}$ ,  $n = 1$ )  
**36** ( $\text{M} = \text{Os}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ar} = p\text{-Cumol}$ ,  $n = 1$ )  
**37** ( $\text{M} = \text{Rh}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ar} = \text{Cp}^*$ ,  $n = 1$ )  
**38** ( $\text{M} = \text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ar} = \text{Cp}^*$ ,  $n = 1$ )

**Schema 1.24** Synthese sulfonierter NHC-Komplexe mittels Transmetallierung von einem  $\text{Ag}(\text{I})$ -NHC.

**Tabelle 1.2** Überblick über die nach der Ag(I)-Transferroute dargestellten NHC-Komplexe.

Eintrag	Komplex	Ausbeute [%]	<sup>13</sup> C NMR <sup>[a]</sup>
1	 <p style="text-align: center;"><b>32</b></p>	86	176.4 173.4 <sup>[b]</sup>
2	 <p style="text-align: center;"><b>33</b></p>	69	175.9
3	 <p style="text-align: center;"><b>34</b></p>	32	175.2
4	 <p style="text-align: center;"><b>35</b></p>	66	179.4
5	 <p style="text-align: center;"><b>36</b></p>	60	156.6 <sup>[b]</sup>
6	 <p style="text-align: center;"><b>37</b></p>	93	169.8 167.9 <sup>[b]</sup>
7	 <p style="text-align: center;"><b>38</b></p>	90	152.4

[a]: Verschiebung des Carben-C Atoms in CD<sub>3</sub>OD; [b] in D<sub>2</sub>O gemessen.

### 1.4.2.1 Synthese und Charakterisierung von Ruthenium- und Osmium-Komplexen

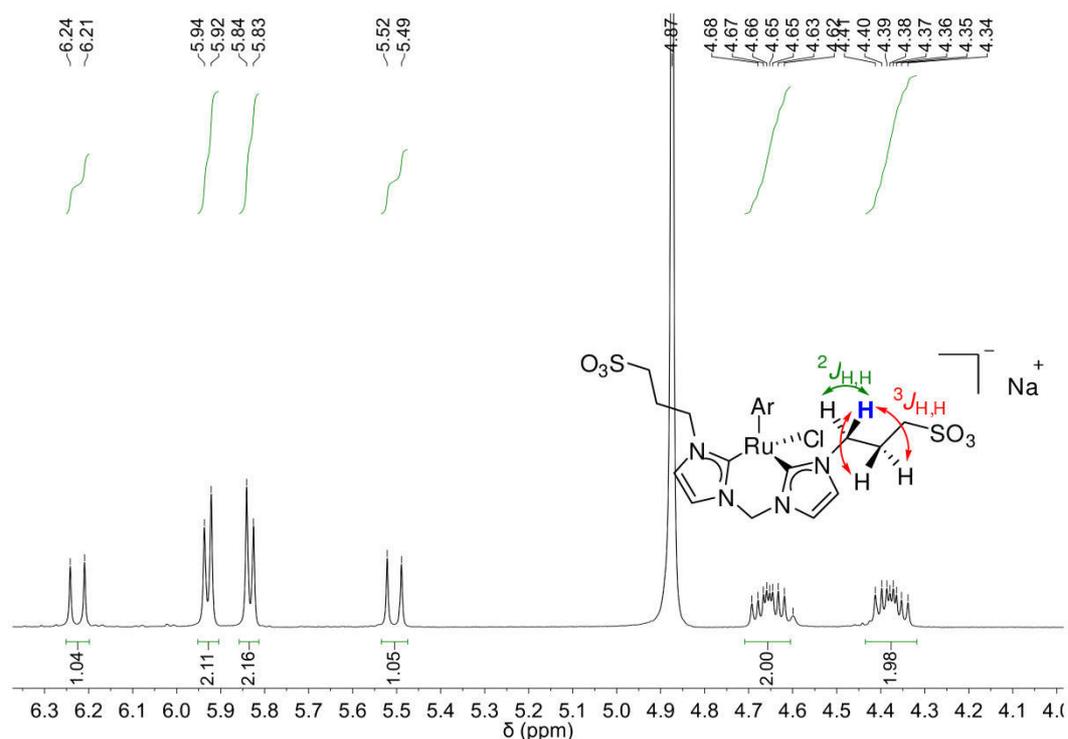
Für die Synthese der Ruthenium- und Osmium-Komplexe werden die eingesetzten Liganden in das Ag-Carben überführt und direkt zu Lösungen mit den Metallvorstufen gegeben. Falls die Löslichkeit der Metallvorstufe in Wasser nicht besonders ausgeprägt war wie bei  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  oder  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6\text{RuCl}_2)]_2$ , wurde Tropfenweise DMSO zugegeben, bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurde das Lösungsmittel entweder direkt oder nach etwa einer Stunde im Vakuum entfernt, der teils bräunliche Rückstand mit Methanol aufgenommen und über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert. Hierbei wurde überschüssiger Ligand, welcher nicht reagiert hatte, auf der Säule gebunden und nicht mit Methanol eluiert. Die gelbe Lösung, welche so erhalten wird, wird dann entweder mit THF oder Diethylether versetzt, um den gewünschten Produktkomplex zu fällen. Die Metallvorstufen zeigen eine geringe, jedoch vorhanden Löslichkeit, in Mischungen aus Methanol und dem jeweiligen unpolaren Lösungsmittel und können über diese Fällung abgetrennt werden. Falls die Komplexe noch nicht analytisch sauber sind, kann diese Prozedur ohne große Verluste wiederholt werden.

Alle hier dargestellten Komplexe sind gelbe Pulver und hygroskopisch. Dies wurde durch Elementaranalyse bestätigt, durch welche alle Komplexe als Hydrate charakterisiert wurden. Alle Komplexe konnten durch ESI-MS zweifelsfrei identifiziert werden, wobei das Molekülion  $[\text{M-Na}]^-$  als einfach geladenes Anion in sehr hoher Intensität bei der erwarteten Massenzahl beobachtet wird. Es werden außerdem abhängig von der Konzentration in der Analytlösung kleine Signale für Dimere der Form  $[2\text{M-Na}]^-$  beobachtet. In allen Komplexen konnten Nebenprodukte ausgeschlossen werden. Während der Ionisation kann es jedoch je nach Stabilität des Aren-Liganden zu Verlust desselbigen kommen, so dass auch Spezies  $[\text{M-Na-Aromat}]^-$  beobachtet werden konnten. Dies fiel besonders bei der Verbindung  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{Me-bis-NHC}^{\text{PrSO}_3})\text{Cl}]$  auf. Benzol als aromatischer Ligand besitzt keine Substituenten, welche die Stabilität der Metall-Ligand Bindung erhöht. Somit kann durch ESI-MS bereits davon ausgegangen werden, dass dieser Komplex die geringste Stabilität besitzt. Die geringere Ausbeute bei der Synthese dieses Komplexes kann ebenfalls durch den Einsatz von Ag(I) im Zuge der Synthese teilweise erklärt werden. Ag(I) als schwaches Oxidationsmittel ist dennoch fähig, das

im Komplex vorliegende  $\text{Ru}^{2+}$  zu  $\text{Ru}^{3+}$  zu oxidieren, welches dann nicht mehr sauber isoliert werden kann. Diese Oxidation ist bei Ruthenium- und Osmium-Komplexen denkbar, ist jedoch nicht besonders ausgeprägt und stellt im Großen keinen Hinderungsgrund für die beschriebene Syntheseroute der Übergangsmetallkomplexe dar.

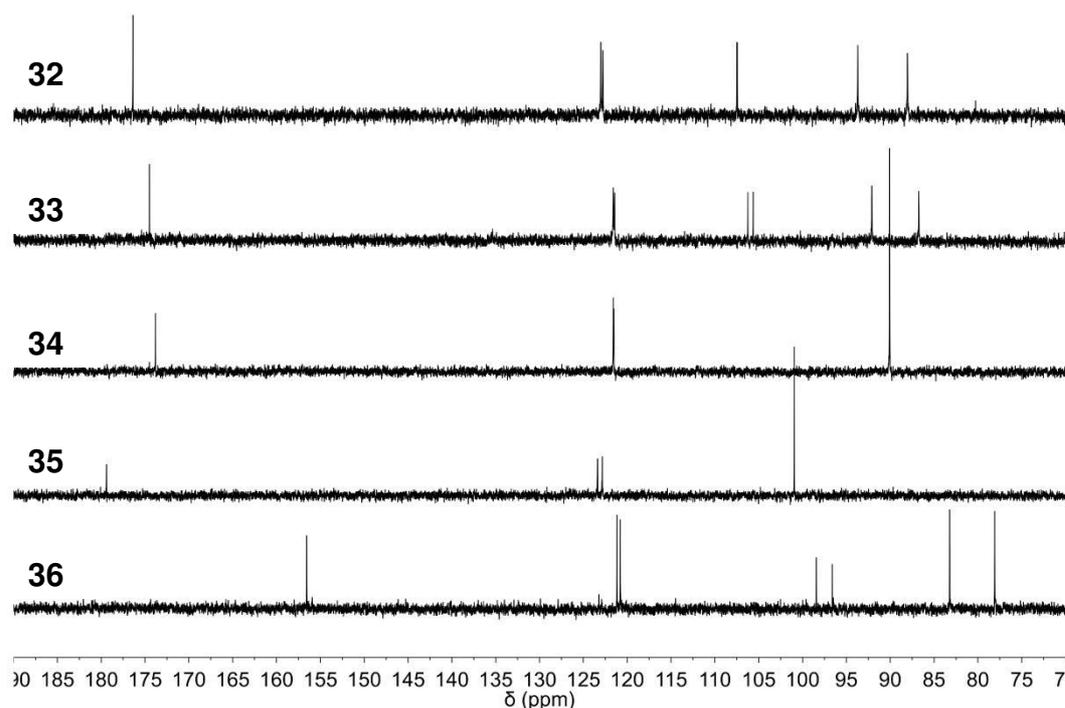
In den  $^1\text{H}$  NMR Spektren werden einige charakteristische Details beobachtet. In allen hier dargestellten methylenverbrückten Komplexen tritt die Methylenbrücke als zwei gesonderte Dubletts auf, welche eine Kopplung von  $^2J_{\text{H,H}} \sim 13$  Hz zeigen. Dies ist eine Konsequenz aus der Struktur der Komplexe, welche einen 6-Ring bilden, welcher strukturell mit Cyclohexan vergleichbar ist.<sup>[52]</sup> Durch die konformelle Starre bei Raumtemperatur in den Komplexen kommt es zur  $^2J_{\text{H,H}}$  Kopplung des äquatorialen und des axialen Protons der Methylenbrücke. Diese Kopplung kann sehr schön in der folgenden Abbildung NMR 1.1 mit den Signalen bei  $\delta = 6.23$  und  $5.51$  ppm beobachtet werden. Ein weiterer beispielhafter Ausschnitt mit der für die Kopplung verantwortlichen Struktur ist im Folgenden Unterkapitel für einen Rh Komplex gezeigt. Diese Kopplung ist wie bereits erwähnt auch in der Literatur häufig beschrieben und kann durch ein Erwärmen der Probe und somit eine erhöhte Flexibilität unterbunden werden. Scherg *et al.* haben eben diesen Effekt untersucht und die Temperaturen bestimmt, bei denen die jeweils auftretenden Dubletts zu Singulets reduziert werden.<sup>[53]</sup>

Das zweite auffällige Charakteristikum der Komplexe ist die Aufspaltung der Protonen der Methylengruppen in der alkyllischen Seitenkette. Während bei Komplexen mit geringem sterischem Anspruch des Aromaten (*p*-Cymol, Benzol) durchwegs die zum Imidazol benachbarte Gruppe in zwei Signalsätze bestehend aus Dublett von Dublett von Dubletts aufgespalten wird, ist bei Liganden mit höherem sterischen Anspruch (Hexamethylbenzol) die dazu benachbarte Methylengruppe zu zwei Signalsätzen aufgespalten. Diese Aufspaltung der Signale ist exemplarisch für  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{Me-bis-NHC}^{\text{PrSO}_3})\text{Cl}]\text{Na}$  in Abbildung 1.3 dargestellt.



**Abbildung 1.3** Aufspaltung der an das Imidazol angrenzenden  $\text{CH}_2$ -Gruppe in Komplex **32**.

Abhängig von der Elektronendichte am Metallzentrum und somit auch vom Ringstrom in den aromatischen Liganden verhalten sich die Verschiebungen der Protonen des Imidazols und des Aromaten sehr sensitiv.<sup>[54]</sup> Vor Allem in den Komplexen, in denen *p*-Cymol als aromatischer Ligand vorhanden ist, ist dieser Effekt besonders stark zu beobachten. Im Falle des Ru Komplexes findet man die beiden Dubletts für den aromatischen Liganden bei 5.94 und 5.86 ppm, wohingegen diese Signale für den analogen Os Komplex bei 5.78 und 5.75 ppm beobachtet werden. Dies ist insbesondere auch für die Signale des aromatischen Liganden und das Rückgrats des Imidazols in den  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren zu beobachten, wobei hier die Verschiebung des Carbonsignals einen signifikanteren Unterschied zwischen den jeweiligen Komplexen offenbart. Im Falle des 4d Elements Ru findet man dieses Signal, je nach aromatischem Ligand, zwischen 175.2 und 179.4 ppm, wobei man dasselbe Signal im analogen Os Komplex bei einer Verschiebung von 156.6 ppm beobachtet. Die aromatischen Bereiche der  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren für die Ru und Os Komplexe sind in Abbildung 1.4 dargestellt.

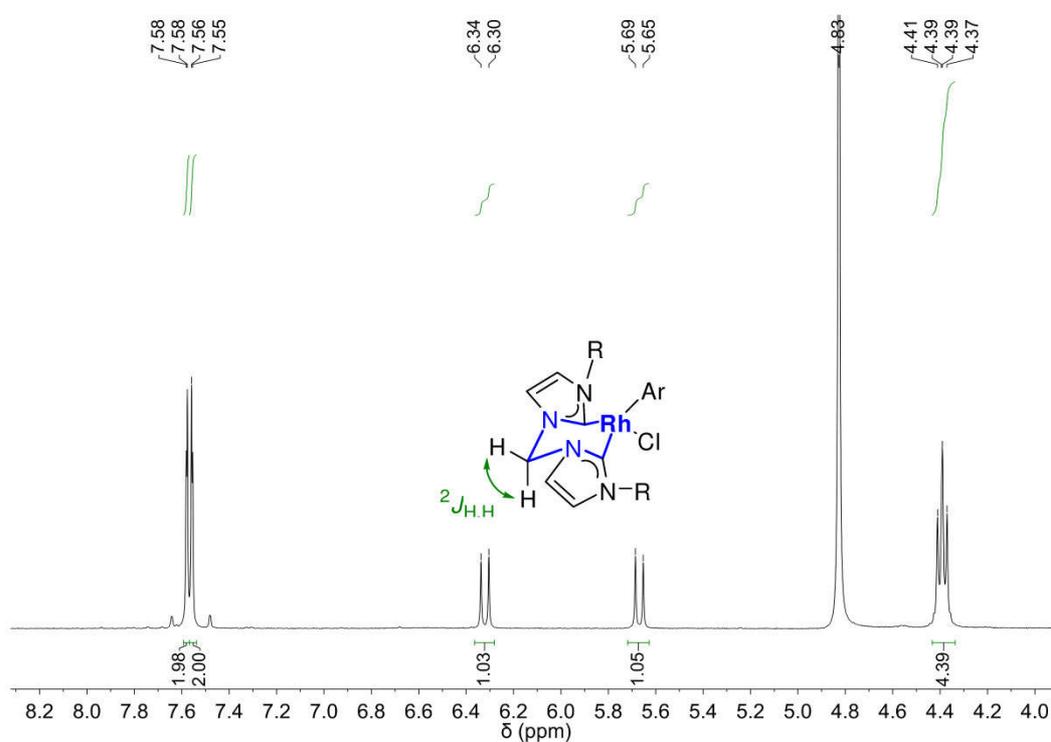


**Abbildung 1.4** Aromatische Bereiche in dem  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren der Ru und Os Komplexe. Von oben nach unten: **32** ( $\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ar} = p\text{-Cymol}$ ), **33** ( $\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ar} = p\text{-Cymol}$ , butyl Seitenkette), **34** ( $\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ar} = \text{Benzol}$ ), **35** ( $\text{M} = \text{Ru}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ar} = \text{Hexamethylbenzol}$ ), **36** ( $\text{M} = \text{Os}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ar} = p\text{-Cymol}$ ).

Um die thermische Stabilität von Komplex **32** zu untersuchen wird eine TGA-MS Messung durchgeführt (siehe Abbildung in Kapitel 4). Dabei wird deutlich, dass dieser Komplex sehr stabil ist und ein Verlust des  $p\text{-Cymol}$  Liganden erst ab  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu beobachten ist. Der chelatisierende NHC-Ligand bindet sehr stark, was durch einen langsamen Massenverlust bei mehr als  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  deutlich wird.

### 1.4.2.2 Synthese von Rhodium- und Iridium-Komplexen

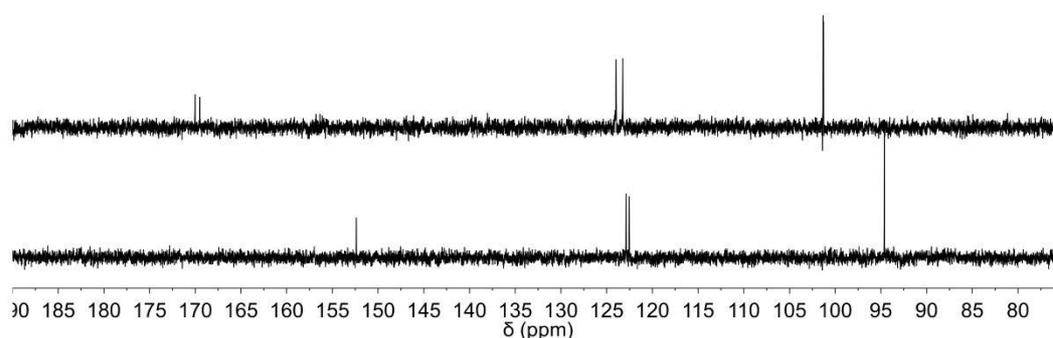
Die Synthese der Rhodium- und Iridium-Komplexe **37** und **38** erfolgt analog der zuvor beschriebenen Route. Während sich  $[\eta^5\text{-Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  in Wasser vollständig löst, wurde  $[\eta^5\text{-Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  in Wasser/DMSO gelöst, um eine vollständig klare Lösung zu erhalten. Der Transfer des Liganden von Silber auf die jeweilige Metallvorstufe verläuft hier in exzellenten Ausbeuten von 93 % (**37**) und 90% (**38**), vor allem durch die fehlende Möglichkeit der Oxidation des Zentralmetalls, welches bereits in der Oxidationsstufe +III vorliegt und eventuelle Verluste durch Oxidation wie bei Ruthenium und Osmium verhindert wird. Auch hier werden beide Komplexe als Hydrate isoliert, was durch Elementaranalyse bestätigt wird. Die Charakterisierung erfolgt auch hier durch NMR Spektroskopie, die zuvor genannten Effekte treten auch in diesen beiden Komplexen auf. Exemplarisch für die  $^2J_{\text{H,H}}$  Kopplung in der Methylenbrücke ist auch hier ein Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$  NMR Spektrum des Rhodium-Komplexes **37** gezeigt (Abbildung 1.5).



**Abbildung 1.5** Aufspaltung der Methylenbrücke in den hier dargestellten NHC-Komplexen, exemplarisch für **37**.

Auch hier wird die mittelständige  $\text{CH}_2$ -Gruppe des sulfonierten Propylsubstituenten zu zwei Signalsätzen der Multiplizität Dublett von Dublett von Dubletts aufgespalten.

Dies ist hier durch den sterischen Anspruch der Cp\* Liganden mit dem zuvor beschriebenen Komplex **35** vergleichbar. Die Verschiebung der Signale ist wieder stark von der elektronischen Situation des Zentralatoms abhängig. Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum wird das Carbonsignal für **37** bei  $\delta = 169.8$  ppm mit einer Kopplungskonstante  $^1J_{\text{Rh,C}} = 50.8$  Hz beobachtet, wohingegen das gleiche Signal in **38** bei  $\delta = 152.4$  ppm als Singulett beobachtet wird. Neben dem Carbonsignal werden auch die Kohlenstoffatome des Cp\*-Rings zu Dubletts mit der Kopplungskonstante von  $^1J_{\text{Rh,C}} = 5.4$  Hz aufgespalten. Die aromatischen Regionen im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum für beide Komplexe sind in Abbildung 1.6 dargestellt.



**Abbildung 1.6** Ausschnitt der aromatischen Regionen der  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren von **37** (oben) und **38** (unten),

Durch ESI-MS kann erneut eindeutig die Bildung der beiden gewünschten Komplexe durch Auftreten der Molekülionen  $[\text{M-Na}]^-$  bei  $m/z = 663.4$  für **37** und  $753.4$  für **38** bestätigt werden. Kleine Signale für dimere Agglomerate  $[2\text{M-Na}]^-$  werden mit einer Intensität von  $<20\%$  beobachtet. Die ESI-MS Spektren im Negativmodus sind in Abbildung 1.7 dargestellt. Die Komplexe sind mit  $>250$  mg/ml hervorragend löslich in Wasser.

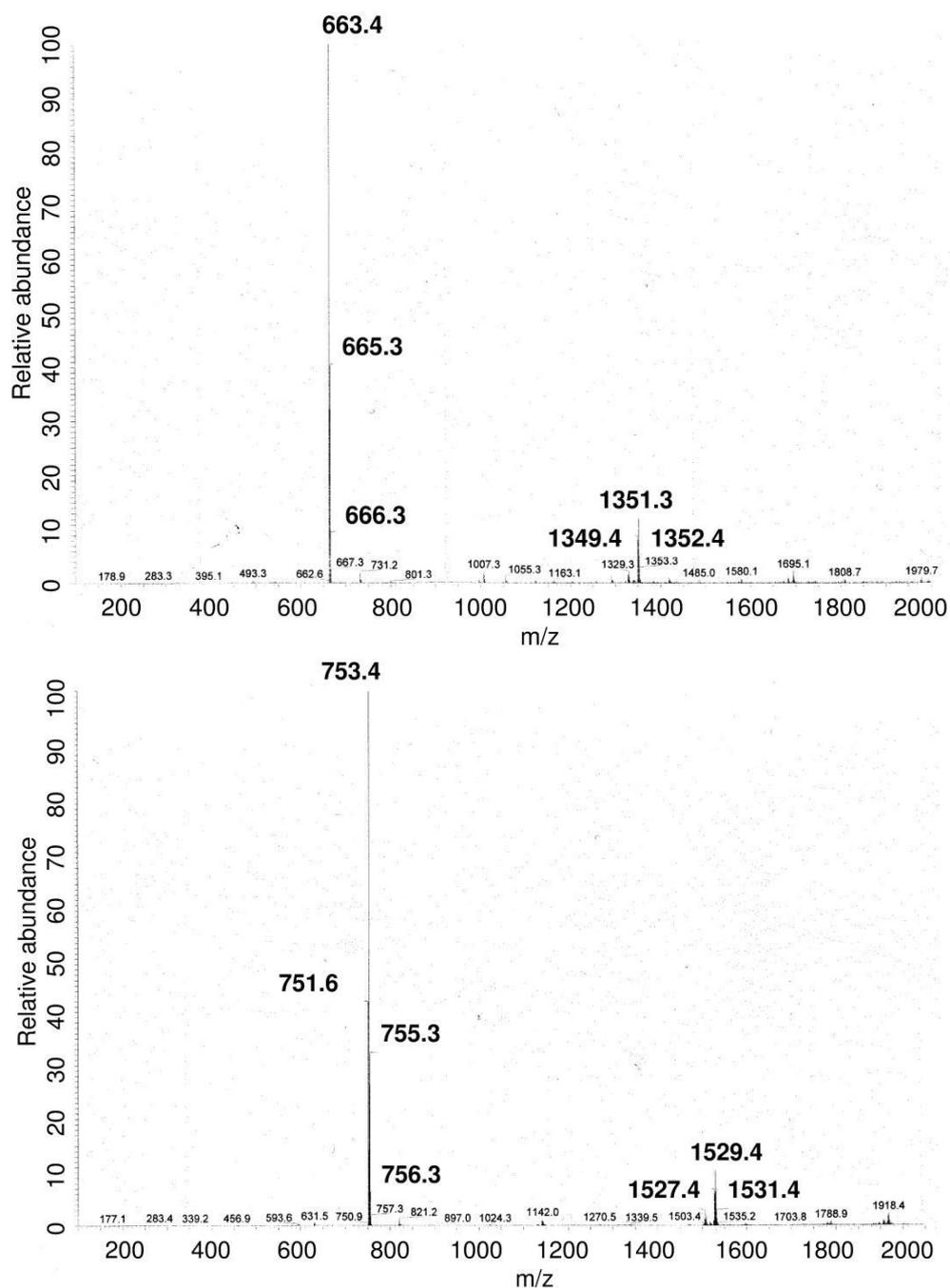
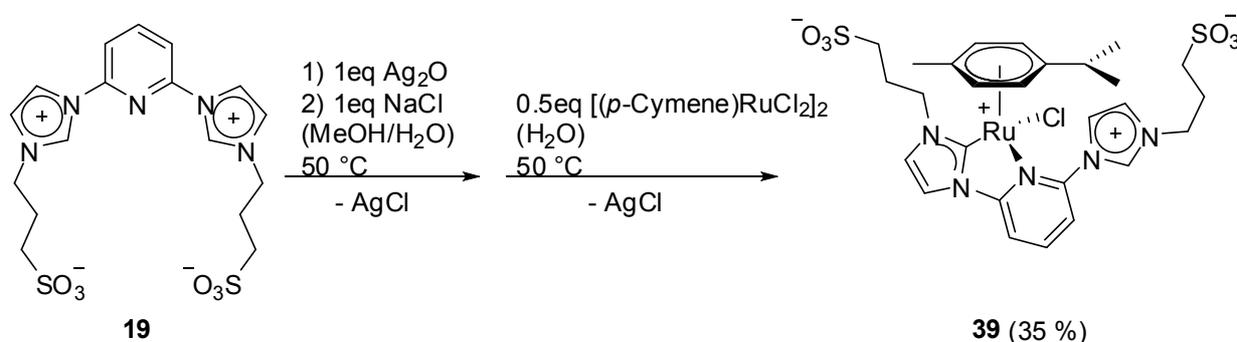


Abbildung 1.7 ESI MS Spektren im Negativmodus von **37** (oben) und **38** (unten).

### 1.4.2.3 Synthese eines Ru(II) Komplexes mit einer nicht koordinierenden Imidazolium Seitenkette

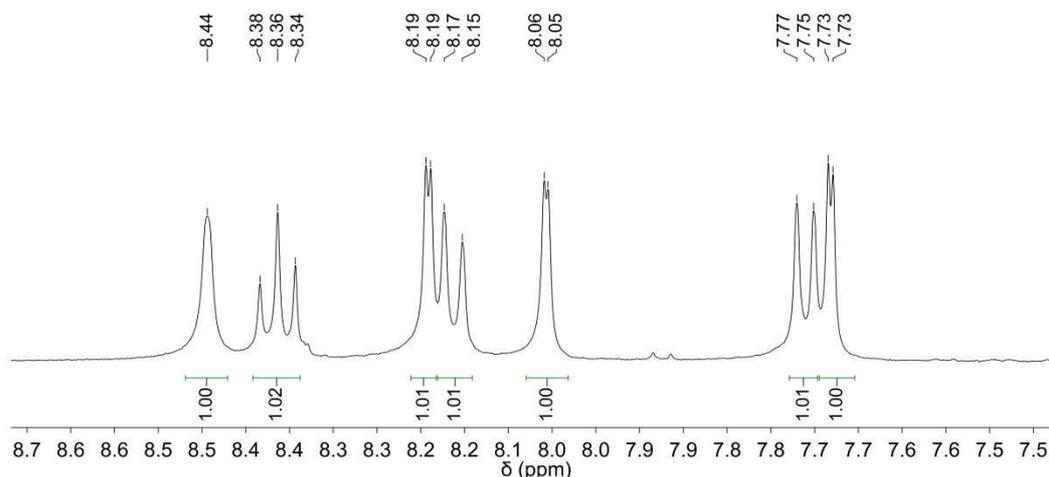
Neben den bidentaten NHC-Liganden **13** und **14** wurde auch der pinzettenartige Ligand **20** mit  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  zu einem Übergangsmetallkomplex umgesetzt. Dieser Ligand birgt den Vorteil, dass die Koordination eine meridiale Geometrie einnehmen sollte, falls alle Gruppen an das Zentralmetall binden und somit viele Möglichkeiten freie Koordinationsstellen zu generieren, eröffnet. Dies kann etwa durch eine Destabilisierung des facial koordinierenden *p*-Cymol Liganden stattfinden. Die zuvor beschriebene synthetische Route wird auch hier angewandt. Der dimere Silberkomplex, der durch NMR Spektroskopie nachgewiesen wurde, wird ohne vorhergehende Isolierung direkt mit 0.6 Äquivalenten  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  in Wasser umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufarbeitung kann ein Komplex, welcher sieben aromatische Signale im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum aufweist, in 35% Ausbeute als oranges Pulver isoliert werden. Die Verbindung ist stark hygroskopisch, was wiederum durch Elementaranalyse bestätigt werden kann. Komplex **39** ist mit etwa 300 mg/ml in Wasser auch hervorragend löslich.



**Schema 1.25** Synthese von **39** mit einer nicht koordinierenden Imidazolium-Seitenkette.

Der Produktkomplex wird durch ESI-MS im Positivmodus analysiert, wobei hier das intensivste Signal bei  $m/z = 556.1$  auftritt, was für einen Verlust sowohl des Chlorids als auch des *p*-Cymol Liganden spricht. Somit ist die zuvor getroffene Annahme, dass Ligand **19** die anderen Liganden destabilisieren sollte, zutreffend. Weitere Signale werden bei 689.9 für  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ , 726.0 für  $[\text{M}+\text{H}]^+$  und 748.0 für  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  beobachtet und bestätigen eindeutig die Bildung von Komplex **39**.

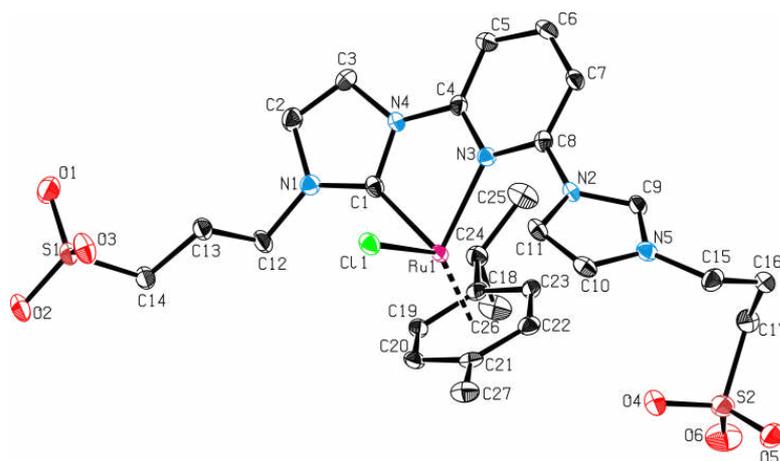
Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **39** in einer Mischung aus  $\text{DMSO-}d_6$  und  $\text{D}_2\text{O}$  treten, wie oben bereits erwähnt, sieben aufgelöste Signale im aromatischen Bereich zwischen 8.43 und 7.72 ppm auf (siehe Abbildung 1.8). Das Proton des nicht koordinierenden Imidazoliums unterliegt schnelltem Austausch mit dem Lösungsmittel und wird daher nicht beobachtet. Durch die unsymmetrische Ligandensphäre treten die vier aromatischen Protonen des *p*-Cymols als vier getrennte Signale, von denen zwei Signale sehr breit sind, auf. Dies ist wahrscheinlich eine Konsequenz eines fluxionalen Verhaltens und damit einhergehenden schnellen Wechsels zwischen  $\eta^6$ - und  $\eta^4$ -gebundenem aromatischen Liganden. Im  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum findet man für die Kohlenstoffatome des Liganden nur ein Signal, was einen schnellen Austausch und Wechsel der Koordinationsgeometrie unterstreicht. Auf der Zeitskala im  $^1\text{H}$  NMR kann dieser Wechsel noch aufgelöst werden, wohingegen im  $^{13}\text{C}$  NMR nur ein Signal beobachtet wird. Durch die festgelegte Geometrie der Isopropylgruppe des aromatischen Liganden zu der nicht koordinierenden Imidazolium Seitenkette treten hier die beiden Methylgruppen als zwei Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR auf, was jedoch im  $^1\text{H}$  NMR nicht beobachtet wird. Dies liegt wohl an einem schnelleren Reorientierungsprozess der Protonen als die zeitliche Auflösung im  $^1\text{H}$  NMR erlauben würde.



**Abbildung 1.8** Aromatischer Bereich im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von **39** in dem sieben getrennte Signale für die Imidazole und das Pyridin zu erkennen sind. Das acide  $\text{NCHN}$ -Proton wird nicht beobachtet, da es einem schnellen Austausch mit dem NMR-Lösungsmittel unterliegt.

Kristalle von **39** können durch Überschichten einer konzentrierten wässrigen Lösung mit Dioxan erhalten werden. Die Einkristallstruktur von **39**, welche in Abbildung 1.9 dargestellt ist, zeigt eine pseudo-oktaedrische Koordination, welche als

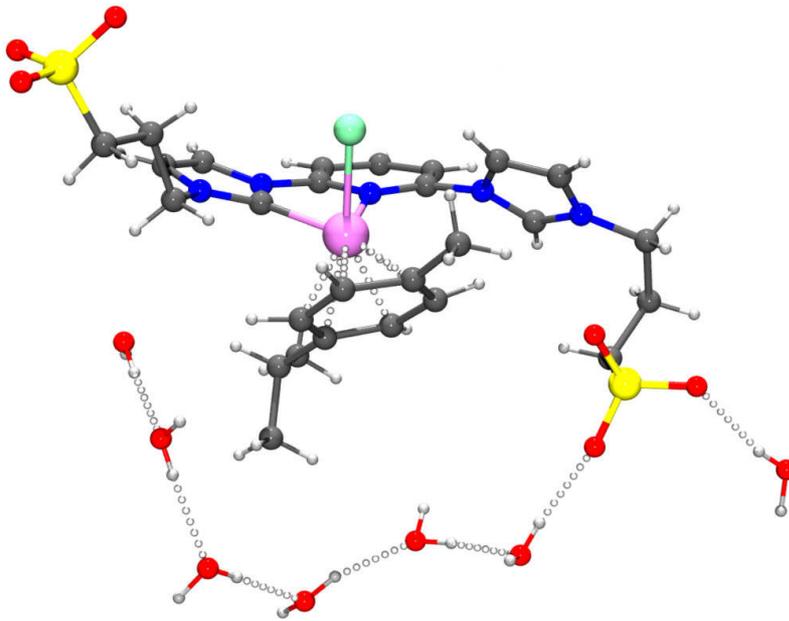
Pianostuhlgeometrie beschrieben werden kann. Das Rutheniumatom ist dabei von einem Carbenliganden, dem verbrückenden Pyridin, einem Chlorid und dem  $\eta^6$ -gebunden *p*-Cymol koordiniert. Die zweite Imidazoliumseitenkette hat keinen koordinierenden Carbenliganden gebildet und liegt frei beweglich vor. Es liegen keine intra- oder intermolekularen Wechselwirkungen der Imidazolium- oder der Sulfonatgruppe mit dem Metallzentrum vor.



**Abbildung 1.9** ORTEP Darstellung der Einkristallstruktur von Komplex **39**. Die thermischen Ellipsoide entsprechen einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (°): Ru1–Cl1 2.397(1), Ru1–C1 2.003(3), Ru1–N3 2.169(2), Ru1–C18 2.198(3), Ru1–C19 2.176(3), Ru1–C20 2.192(3), Ru1–C21 2.291(3), Ru1–C22 2.286(3), Ru1–C23 2.185(2), Cl1–Ru1–C1 83.79(7), Cl1–Ru1–N3 91.77(6) N3–Ru1–C1 75.99(10).

Die Bindungslängen zwischen dem Rutheniumzentrum und dem Carbenliganden<sup>[54]</sup> sowie dem Stickstoff des Pyridinliganden<sup>[55]</sup> liegen in erwarteten Bereichen. Die Winkel zwischen dem Rutheniumzentrum und dem Carbenliganden, Pyridin und Chlorid sind leicht verzerrt von der optimalen Pianostuhlgeometrie, was durch den sterischen Anspruch der Liganden sowie der geringen Flexibilität zwischen Carben und Pyridin erklärt werden kann. Mit 1.711 (1) Å ist der Abstand zwischen dem aromatischen Ring und dem Metallzentrum im erwarteten Bereich und vergleichbar mit Komplexen des Typs [(*p*-Cymol)RuCl(L)], in dem L einen chelatisierenden Carbenliganden darstellt.<sup>[26]</sup> Mit 2.397(1) Å ist auch der Abstand zwischen dem Metallzentrum und dem Chlorid im erwarteten Bereich. Aufgrund des sterischen Drucks zeigt die Isopropylgruppe des aromatischen Liganden in Richtung der nicht koordinierenden Imidazolium Seitenkette, was die zuvor beschriebenen Beobachtungen im <sup>1</sup>H NMR erklärt. Im Kristallverbund ist der Komplex in ein

komplexes Netzwerk aus Wasserstoffbrücken mit Lösungsmittelmolekülen eingebettet, was einen hohen Grad von Wechselwirkungen der Sulfonatgruppe mit Wasser und die daraus folgende hohe Löslichkeit gut widerspiegelt. Schematisch ist ein Molekül in der Einheitszelle mit dem darum liegenden Netzwerk in Abbildung 1.10 dargestellt.



**Abbildung 1.10** Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **39** mit dem umgebenden komplexen Netzwerk aus Wassermolekülen.

## 1.5 Zusammenfassung und Ausblick

In dem hier beschriebenen Kapitel konnten gezielt sulfonierte Liganden durch Alkylierung mit den jeweiligen Sultonen synthetisiert werden. Dabei waren die erhaltenen Ausbeuten durchwegs sehr gut. Die hier gezeigte Methode stellt eine Verbesserung der bisher gezeigten Methoden dar, da sie sehr schnell und sehr sauber auch mit wenig aktivierten Substraten durchgeführt werden kann. Eine Komplexierung mit den hier dargestellten Liganden konnte für einige ausgewählte Beispiele sehr leicht über die Ag(I)-Transferoute im Zuge einer Transmetallierung durchgeführt werden. Dabei wurde die Synthese hauptsächlich in Wasser durchgeführt. So konnten von den einfachen Vertretern des chelatisierenden bis-NHC-Liganden Komplexe mit den Zentralmetallen Ru(II), Os(II), Rh(III) und Ir(III) sowie mit verschiedenen aromatischen Liganden (*p*-Cymol, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub> und Cp\*) dargestellt und über gängige analytische Methoden (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR, ESI-MS, Elementaranalytik) zweifelsfrei identifiziert werden. Die so erhaltenen Komplexe wiesen durchwegs eine enorm hohe Wasserlöslichkeit von bis zu 300 mg/ml auf. Ein dreizähniger, mit Pyridin verbrückter, bis-NHC-Ligand konnte ebenfalls an ein Ru(II)-Zentrum koordiniert und der so erhaltene Komplex charakterisiert werden. In der Kristallstruktur war dabei deutlich zu erkennen, dass ein Imidazolium-Seitenarm nicht an das Metallzentrum koordiniert, was eine neue Klasse an Verbindungen darstellt. In weiteren Arbeiten sollte die Umsetzung der hier gezeigten, sehr leicht durchzuführenden, Syntheseroute auf eine breite Palette der Liganden untersucht werden. Dabei kann durch geeignete Wahl der Länge und Art der Brücke sowie der Natur des koordinierenden Ringes (Imidazol, Triazol, Benzimidazol etc.) die Eigenschaften der Komplexe hinsichtlich Löslichkeit sowie sterischer und elektronischer Eigenschaften stark beeinflusst werden. Dies könnte für weitere Untersuchungen der katalytischen Möglichkeiten mit diesen Komplexen von großem Interesse sein.

## 1.6 Referenzen

- [1] Überblick über den Klimawandel und die Folgen sind unter anderem ausführlich beschrieben auf den folgenden Internetpräsenzen: a) <http://www.nrdc.org/globalwarming/>; b) <http://www.epa.gov/climatechange/>; c) <http://www.greenpeace.org/international/en/>
- [2] <http://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/chemikalien-management/nachhaltige-chemie>
- [3] C.-J. Li, T.-H. Chan, *Organic Reactions in Aqueous Media*, Wiley, New York, **1997**; (b) P. A. Grieco, *Organic Synthesis in Water*, Academic Press, Dordrecht, The Netherlands, 1997
- [4] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford **1998**.
- [5] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, Germany, **2007**.
- [6] P. M. D. Collins, *Platinum Metals Review* **1986**, 30, 141-146.
- [7] A.F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin **2007**.
- [8] M. Roeper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, 40, 126.
- [9] J. Weitkamp, R. Gläser, Kapitel 5 Katalyse in Winnacker/Küchler *Chemische Technik: Prozesse und Produkte, Band 1: Methodische Grundlagen*, Wiley-VCH, Weinheim **2004**.
- [10] a) B.M. Trost, *Science* **1991**, 254, 1471; b) B.M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 285; c) M. Eissen, R. Mazur, H.-G. Quebbemann, K.-H. Pennemann, *Helvetica Chimica Acta* **2004**, 87, 524–535.
- [11] a) R.A. Sheldon, *CHEMTECH* **1994**, 24, 38; b) R.A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1233–1246.
- [12] a) F. Joo, *Aqueous Organometallic Catalysis*, Kluwer Academic: Dordrecht, The Netherlands, **2001**; b) B. Cornils, W. A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim: Germany, **2004**.
- [13] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, 42-43.
- [14] H.W. Wanzlick, H. J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 154; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 141-142.

- [15] A. J Arduengo III., R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361-363.
- [16] S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612-3676.
- [17] R. H. Crabtree, *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 5<sup>th</sup> Ed. John Wiley and Sons, Hoboken, New Jersey, **2009**.
- [18] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313-348.
- [19] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Auflage, Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- [20] a) J. A. Mata, M. Poyatos, E. Peris, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 841-859; b) M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677-3707.
- [21] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290-1309.
- [22] E. Peris, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *21*, 83-116.
- [23] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Falomir, R. H. Crabtree, E. Peris, *Organometallics* **2003**, *22*, 1110-1114.
- [24] A. Raba, M. Cokoja, S. Ewald, K. Riener, E. Herdtweck, A. Pöthig, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Organometallics* **2012**, *31*, 2793-2800.
- [25] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972-975.
- [26] C. Gandolfi, M. Heckenroth, A. Neels, G. Laurenczy, M. Albrecht, *Organometallics* **2009**, *28*, 5112-5121.
- [27] a) H. D. Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7032-7060 ; b) L.-A. Schaper, S. J. Hock, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2-22.
- [28] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press, **2001**.
- [29] A. Azua, S. Sanz, E. Peris, *Organometallics* **2010**, *29*, 3661-3664.
- [30] L. R. Moore, S. M. Cooks, M. S. Anderson, H.-J. Schanz, S. T. Griffin, R. D. Rogers, M. C. Kirk, K. H. Shaughnessy, *Organometallics* **2006**, *25*, 5151-5158.
- [31] A. Almássy, C. E. Nagy, A. C. Bényei, F. Joó, *Organometallics* **2010**, *29*, 2484-2490
- [32] A. Azua, S. Sanz, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3963-3967.
- [33] F. Godoy, C. Segarra, M. Poyatos, E. Peris, *Organometallics* **2011**, *30*, 684-688.

- [34] G. Papini, M. Pellei, G. G. Lobbia, A. Burini, C. Santini, *Dalton Trans.* **2009**, 6985-6990.
- [35] a) M. Claramunt *et al.*, *J. Heterocyclic Chemistry* **1983**, *20*, 1245-1249; b) E. Diez-Barra *et al.*, *Heterocycles* **1992**, *34*, 1365-1373.
- [36] I. A. Gural'skiy, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Polyhedron* **2012**, *38*, 245-250.
- [37] M. Arshad *et al.*, *Journal of the Chemical Society of Pakistan* **2003**, *25*, 147-152.
- [38] S. Matsumoto, E. Batmunkh, M. Akazome, Y. Takata, M. Tamano, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5941-5944.
- [39] V. C. Vargas, R. J. Rubio, T. K. Hollis, M. E. Salcido, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4847-4849.
- [40] H.-Y. Gong, B. M. Rambo, E. Karnas, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 406-409.
- [41] A. Raba, M. R. Anneser, D. Jantke, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Tetrahedron Letters* **2013**, *54*, 3384-3387.
- [42] P. Rajakumar, M. Dhanasekaran, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1355-1359.
- [43] A. P. Shaw, B. L. Ryland, J. R. Norton, D. Buccella, A. Moscatelli, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5805-5812.
- [44] J. M. Lynam, C. E. Welby, A. C. Whitwood, *Organometallics* **2009**, *28*, 1320-1328.
- [45] M. O. Albers, T. V. Ashworth, H. E. Oosthuizen, E. Songleton, *Inorganic Syntheses* **1989**, *26*, 68-77.
- [46] P. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 89-92.
- [47] E. Hodson, S. J. Simpson, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2695-2707.
- [48] M. Myahkostupov, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9714-9727.
- [49] N. Vriamont, B. Govaerts, P. Grenouillet, C. de Bellefon, O. Riant, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6267-6278.
- [50] H. Werner, K. Zenkert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 151-166.
- [51] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorganic Syntheses* **1992**, *29*, 228-234.
- [52] 6-Ringe und NMR
- [53] T. Scherg, S. K. Schneider, G. D. Frey, J. Schwarz, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Synlett* **2006**, *18*, 2894-2907.

- [54] J. B. Mann, T. L. Meek, E. T. Knight, J. F. Capitani, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5132-5137.
- [55] R. Cariou, C. Fischmeister, L. Toupet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **2006**, *25*, 2126-2128.
- [56] I. Nieto, M. S. Livings, J. B. Sacci III, L. E. Reuther, M. Zeller, E. T. Papish, *Organometallics*, **2011**, *30*, 6339-6342.

## Kapitel 2

# Hydrierung von sauerstoffhaltigen Aromaten in Wasser mit einem Ru(II) bis-NHC-Komplex als Prekatalysator

Teile dieses Kapitels wurden publiziert als:

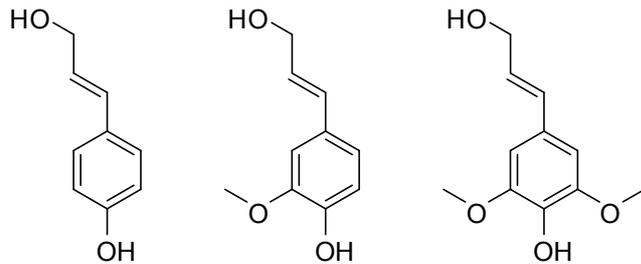
- *Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Oxygen-Functionalized Aromatic Compounds in Water* D. Jantke, M. Cokoja, M. Drees, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *ChemCatChem* **2013**, 5, 3241-3248.

## 2.1 Einleitung und Motivation

Die Verknappung fossiler Brennstoffe sowie die steigenden wirtschaftlichen Möglichkeiten und die damit einhergehende Erhöhung des Lebensstandards in vielen aufstrebenden Ländern der Erde, allen voran den BRIC-Staaten (Brasilien, Russland, Indien, China), erhöht zudem die Notwendigkeit alternativer Energiequellen.<sup>[1]</sup> Der Einsatz fossiler Brennstoffe für eine Vielzahl von Anwendungen, etwa als Quelle für Treibstoffe, Roh- oder Feinchemikalien, ist ohne aufwändige Aufarbeitung möglich. Um nachwachsende Rohstoffe als einen Ersatz für fossile Brennstoffe einzusetzen ist jedoch eine Raffination der Rohprodukte notwendig.<sup>[2]</sup> Biomasse ist unter einigen Alternativen eine mögliche Energiequelle, die bereits heute und auch für die Zukunft von großer Bedeutung ist.<sup>[3]</sup> Unter zahlreichen Möglichkeiten und verschiedenen Produkten, die Biomasse bietet, stellt besonders Lignin eine für die Energiegewinnung und chemischen Rohstofferzeugung hervorragend geeignete Substanz dar. Aufgrund ihres hohen Energieinhalts und der strukturellen Eigenschaften, wie den hohen Anteil an aromatischen Gruppen in dem Biopolymer, wird Lignin sehr häufig als Alternative zu fossilen Rohstoffen diskutiert.<sup>[4]</sup> Lignin ist zudem sehr preiswert, da es als Nebenprodukt in der Papierindustrie anfällt. Einige Eigenschaften von Lignin, sowie die Gewinnung und Möglichkeiten zur katalytischen Depolymerisation werden im Folgenden aufgezeigt.

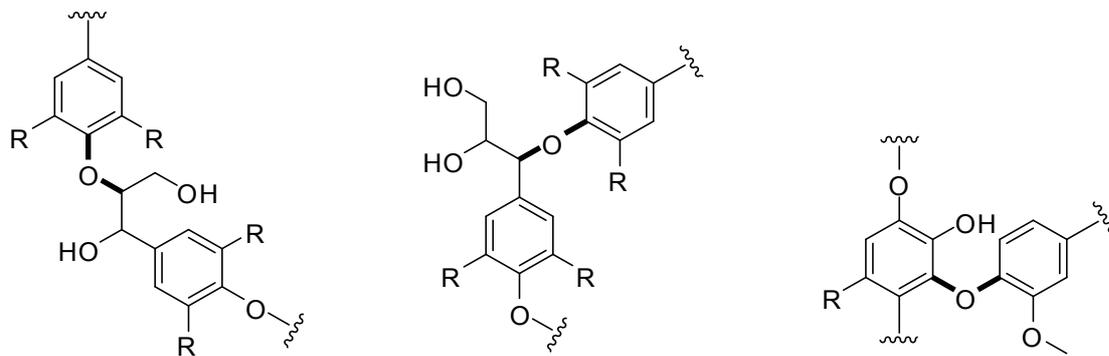
### 2.1.1 Lignin – Struktur und Depolymerisationsprodukte

Lignin ist neben Cellulose und Hemicellulose die dritte große Komponente in lignocellulöser Biomasse.<sup>[5]</sup> Aufgebaut ist es aus einem komplexen Polyphenolatnetzwerk, welches besser als dreidimensionales amorphes Polymer aus methoxylierten Phenylpropan-Einheiten beschrieben werden kann. Die drei häufigsten Monomereinheiten sind *p*-Coumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol, welche in Abbildung 2.1 dargestellt sind.



**Abbildung 2.1** Die Ligninmonomere *p*-Coumaryl- (links), Coniferyl- (mitte) und Sinapylalkohol (rechts).

Die am häufigsten auftretende (46% in weichen Hölzern, 60% in harten Hölzern) Verknüpfung zwischen den einzelnen Untereinheiten ist die  $\beta$ -O-4 Etherbindung, welche neben der  $\alpha$ -O-4 und der 4-O-5 Etherbindung, die ebenfalls sehr häufig auftreten, in Abbildung 2.2 dargestellt ist.

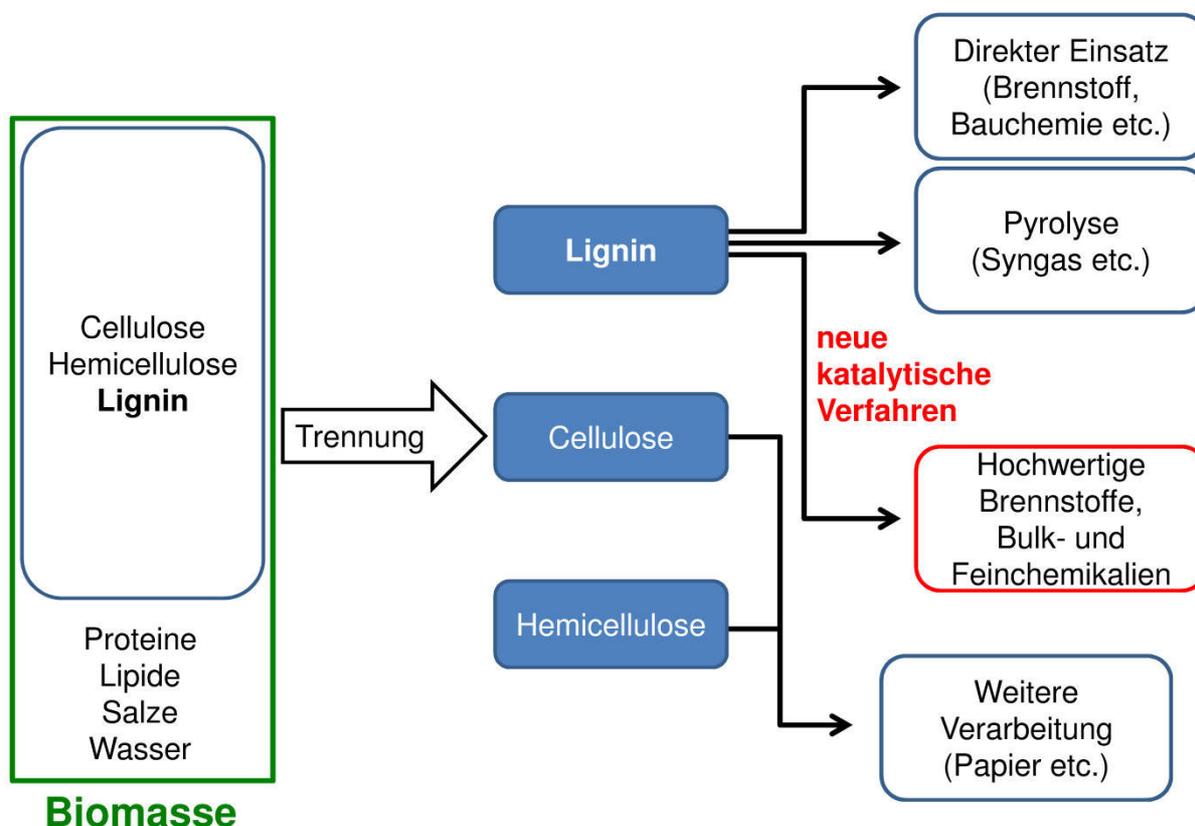


**Abbildung 2.2** Ausschnitt aus der Ligninstruktur mit der  $\beta$ -O-4 (links), der  $\alpha$ -O-4 und der 4-O-5 Etherbindung, welche unter Anderem die häufigsten Bindungsmotive in der Polyphenolatstruktur darstellen.

Lignin kann aus der komplexen Biomasse Mischung über verschiedene Verfahren gewonnen werden. Die beiden vorherrschenden Prozesse sind der Kraft-Lignin-Prozess<sup>[6]</sup> und der Sulfitprozess<sup>[7]</sup>. Im Erstgenannten Prozess wird die rohe lignocellulose Biomasse mit großen Mengen Natriumhydroxid, Natriumsulfid und Natriumsulfat versetzt, um die Bindungen zwischen Lignin und Cellulose zu spalten. Nach Erhitzen kann man dann durch Filtration die sogenannte Schwarzlauge, lösliches Alkalilignin, gewinnen. Dieser Prozess wird zwar sehr häufig eingesetzt, ist jedoch äußerst energieintensiv. Beim Sulfitprozess wird Holz mit Sulfiten der Alkali- oder Erdalkalimetallen aufgeschlossen. Dabei findet eine erste teilweise Depolymerisation statt. Als Nebenreaktion wird das Lignin durch den Einsatz von Sulfid sulfoniert und geht in das lösliche Lignosulfonat über. Das so gewonnene

Lignosulfonat findet beispielsweise in der Bauchemie als Fließmittel für Zement Verwendung. Ebenso kann es direkt als Brennstoff eingesetzt werden.

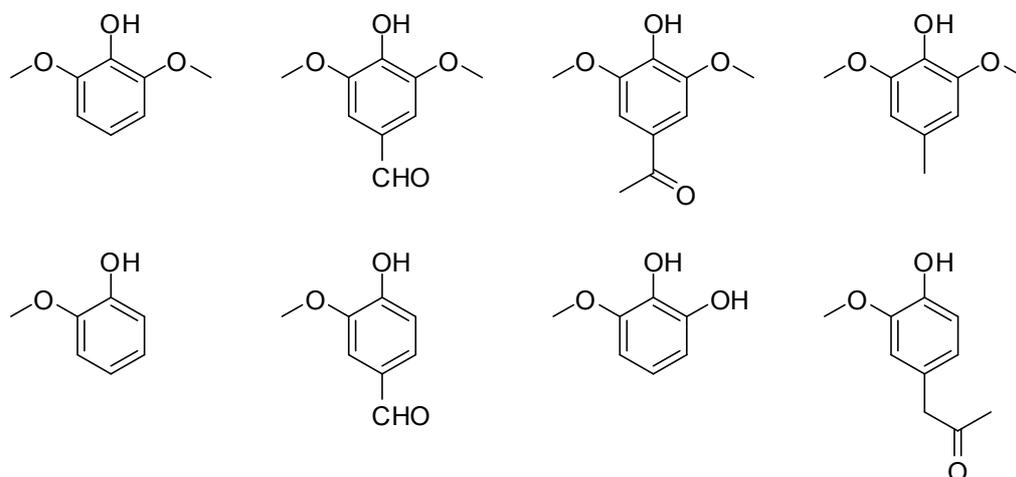
Ausgehend von isoliertem Lignin sind zwei Abbauschritte denkbar, zum Ersten die sehr energieaufwändige Pyrolyse, welche neben anderen Rohchemikalien zur Gewinnung von Syngas ( $H_2$  und  $CO$ ) dient. Dieses kann dann in folgenden katalytischen Verfahren, etwa durch den Fischer-Tropsch-Prozess oder die Methanolsynthese, in hochwertigere Brennstoffe oder Chemikalien transformiert werden.



**Abbildung 2.3** Biomassetrennung und hauptsächliche Verwendung von Lignin, entweder direkt, durch Pyrolyse oder nach Veredelung durch neue katalytische Verfahren.

Die Depolymerisation des gewonnenen Lignins ist die am häufigsten diskutierte Lösung, um aus Rohlignin nutzbare Verbindungen für die Herstellung von Brennstoffen und Bulk- oder Feinchemikalien zu erzeugen.<sup>[9]</sup> Generell sind hier zwei Wege denkbar. Einerseits kann die Depolymerisation unter gleichzeitiger Entfernung der meisten funktionellen Gruppen durchgeführt werden. Gewonnen werden können so direkt Aromaten wie Benzol oder Toluol. Andererseits ist eine Depolymerisation mit Erhalt der funktionellen Gruppen leichter durchzuführen und liefert bereits die

Grundgerüste für weitere Anwendungen. Dabei kann die zweite Methode über mehrere alternative Wege durchgeführt werden. Eine sehr einfache Methode der Depolymerisation ist basenkatalysiert und liefert eine Reihe an substituierten Produkten, wie von Roberts *et al.* im Jahre 2012 beschrieben.<sup>[10]</sup> Hier wurde Natriumhydroxid als Katalysator eingesetzt um Rohlignin in seine Monomere zu überführen. Die so gewonnen Verbindungen, welche eine breite Palette an sauerstoffhaltigen Substituenten (Alkohole, Aldehyde, Ketone, Ether) tragen, sind in Abbildung 2.4 dargestellt.

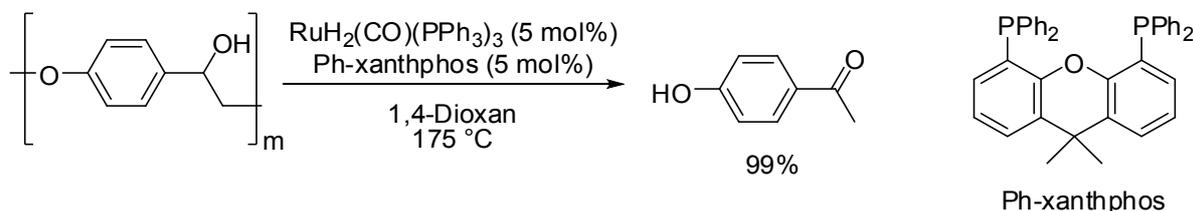


**Abbildung 2.4** Depolymerisationsprodukte, die durch Reaktion von Lignin mit Natriumhydroxid bei 300 °C und 250 bar gewonnen wurden.<sup>[10]</sup> Obere Reihe von links nach rechts: Syringol, Syringaldehyd, 3,5-Dimethoxy-4-hydroxyacetophenon, 4-Methylsyringol, Untere Reihe von links nach rechts; Guajakol, Vanillin, o-Methoxycatechol, 4-Hydroxy-3-methoxyphenylacetone.

Die Analyse der komplexen Mischungen, welche durch Depolymerisation entstehen, ist sehr aufwändig. Aus diesem Grund geht man in aktuellen Forschungsarbeiten von Modellverbindungen aus, um die am häufigsten Vorkommenden Bindungen in Lignin strukturell abzubilden. In den vergangenen Jahren wurden einige sehr interessante Transformationen an Modellverbindungen des Lignins realisiert, welche metallkatalysiert unter vergleichsweise schonenden Bedingungen die jeweiligen Bindungen sauber spalten können. Vier Beispiele, welche die unterschiedlichen Möglichkeiten widerspiegeln, werden im Folgenden dargestellt.

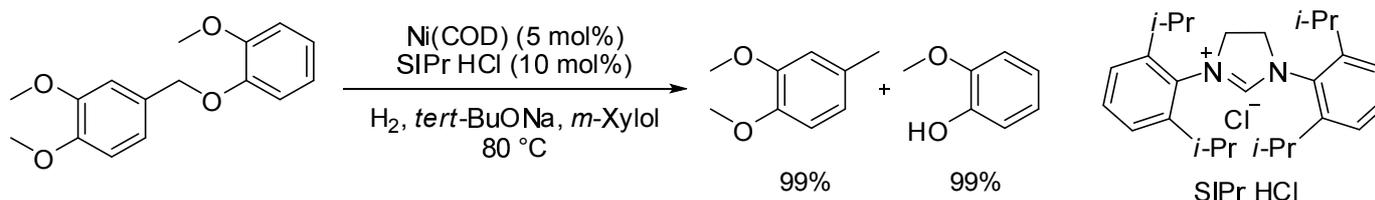
Nichols *et al.* haben 2010 eine Ruthenium katalysierte Methode vorgestellt, mit welcher man die Etherbindungen in 2-Aryloxy-1-ethanol und seinen Polymeren sehr effektiv spalten kann.<sup>[11]</sup> Die so gewonnen Produkte waren Acetophenon und dessen Derivate sowie Phenol, falls die Reaktion an einem Monomer durchgeführt wird.

Nach Spaltung der Bindung an Polymeren, wie in Schema 2.1 dargestellt, erhält man 4-Hydroxyacetophenon in quantitativer Ausbeute.



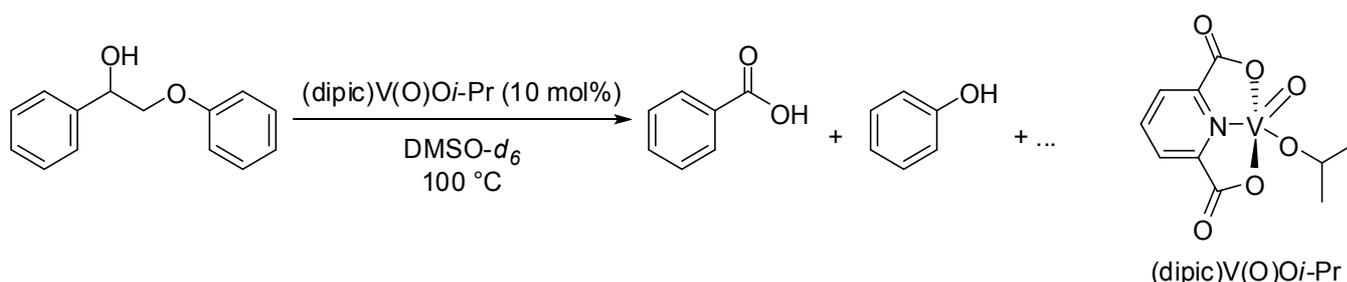
**Schema 2.1** Ruthenium-katalysierte Depolymerisation von Lignin-Modellverbindungen wie von Nichols *et al.* beschrieben.<sup>[11]</sup>

Sergeev und Hartwig haben eine Methode zur Hydrogenolyse vorgestellt, welche durch einen Ni-NHC-Komplex katalysiert wird.<sup>[12]</sup> Dazu wurde Ni(cod)<sub>2</sub> mit einem Imidazoliumsalz und Base zur hydrogenolytischen Spaltung von Modellverbindungen verwendet. Die dabei ablaufende Reaktion liefert die entsprechenden Phenole in ausgezeichneten Ausbeuten. Die Reaktion ist in Schema 2.2 gezeigt.



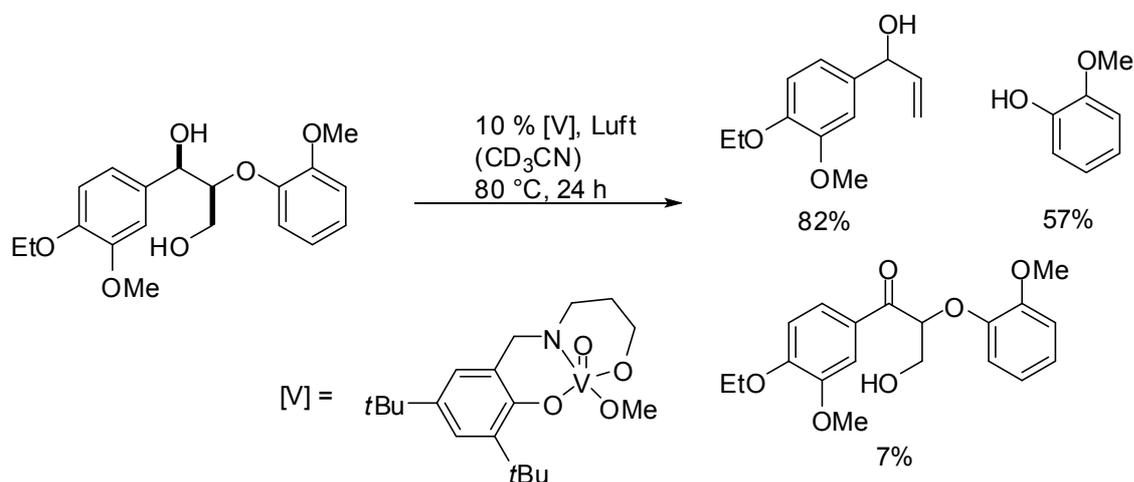
**Schema 2.2** Hydrogenolytische Spaltung von Lignin-Modellverbindungen nach Sergeev und Hartwig.<sup>[12]</sup>

Eine weitere bemerkenswerte Entdeckung machten Hanson *et al.*, welche mit Vanadat-Komplexen eine Spaltung der Modellverbindungen realisieren konnten.<sup>[13]</sup> Diese Methode ist im Gegensatz zu den oben gezeigten Methoden eine oxidative Spaltung, weshalb unter anderem auch Benzoesäure als Spaltprodukt gebildet wird. Die Reaktionsführung ist in Schema 2.3 gezeigt.



**Schema 2.3** Oxidative Spaltung der Etherbindung in Ligninmodellen nach Hanson *et al.*<sup>[13]</sup>

Im Gegensatz zu der oxidativen Spaltung mit Vanadat-Komplexen gelang es Son *et al.* unter Verwendung von Vanadat-Komplexen eine nicht-oxidative Spaltung an Luft durchzuführen.<sup>[14]</sup> Die Reaktionsführung dieses bemerkenswerten Beispiels ist in Schema 2.4 gezeigt.



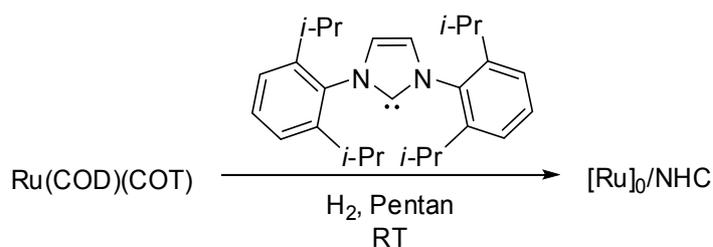
**Schema 2.4** Spaltung einer Lignin-Modellverbindung mittels nicht-oxidativer Vanadat-Katalyse nach Son *et al.*<sup>[14]</sup>

Wie gezeigt entstehen durch katalytische Depolymerisation von Lignin hauptsächlich hoch substituierte aromatische Verbindungen. Ein anschließender Einsatz, etwa als hochwertiger Brennstoff, macht weitere Transformationen notwendig. Eine Möglichkeit ist die Hydrierung der aromatischen Ringe um die jeweiligen Cycloalkane zu erhalten. Dennoch benötigt man Katalysatoren, welche effektiv und leicht eine vollständige Hydrierung des aromatischen Gerüsts ermöglichen und auch die funktionellen Gruppen tolerieren. Im Folgenden werden einige Methoden zur Hydrierung von Aromaten aufgezeigt.

### 2.1.2 Vollständige Hydrierung von Aromaten

Die Hydrierung von Aromaten durch Übergangsmetalle ist bereits seit langer Zeit bekannt. Frühe Beispiele zeigten, dass man mit Platinmetallen und Wasserstoff Benzolderivate zu den jeweiligen Cyclohexanen reduzieren konnte. Es gibt eine Reihe an Beispielen, in denen die Hydrierung durch heterogene Katalysatoren vollzogen wird. Der Katalysator ist dabei als feste Phase auf einer Oberfläche

immobilisiert. Dies birgt den Vorteil einer leichten Abtrennung des Produkts, man benötigt in der Regel jedoch höhere Temperaturen und Drücke als mit homogen katalysierten Reaktionen.<sup>[15]</sup> Ebenso ist bei heterogenen Katalysatoren die Bildung von unterschiedlichen Strukturen um die aktiven Zentren ein Problem. Ein moderner Ansatz ist die Verwendung von Nanopartikeln zur Hydrierung von Aromaten in Lösungen.<sup>[16]</sup> Dabei ist, abhängig vom Stabilisator, eine Reaktionsführung in wässrigen, organischen oder lösungsmittelfreien Bedingungen möglich. Als Stabilisatoren finden dabei Polyelektrolyte oder langkettige Salze Einsatz. Beispiele hierfür sind etwa Ammonium- oder Phosphoniumsalze sowie Polymere wie etwa Polyvinylpyrrolidon (PVP). In organischen Lösungen können auch neutrale Donoren, wie etwa Phosphane, verwendet werden.<sup>[17]</sup> Ein sehr interessantes Beispiel wurde von Gonzalez-Galvez *et al.* präsentiert.<sup>[18]</sup> Hier finden *N*-heterocyclische Carbene (NHCs) Einsatz als Stabilisator für kolloidale Rutheniumpartikel, einem aktiven Katalysator zur Hydrierung von funktionalisierten Aromaten in organischen Lösungsmitteln. Die Partikel werden dabei durch Hydrierung einer Ru(0) Vorstufe, Ru(cod)(cot), unter Zugabe des freien Carbens hergestellt (siehe Schema 2.5). Abhängig vom Liganden können die katalytischen Aktivitäten der Partikel gesteuert werden.<sup>[19]</sup> Dies ist vor allem auf den sterischen Anspruch und somit die Bedeckung der Oberfläche zurückzuführen.

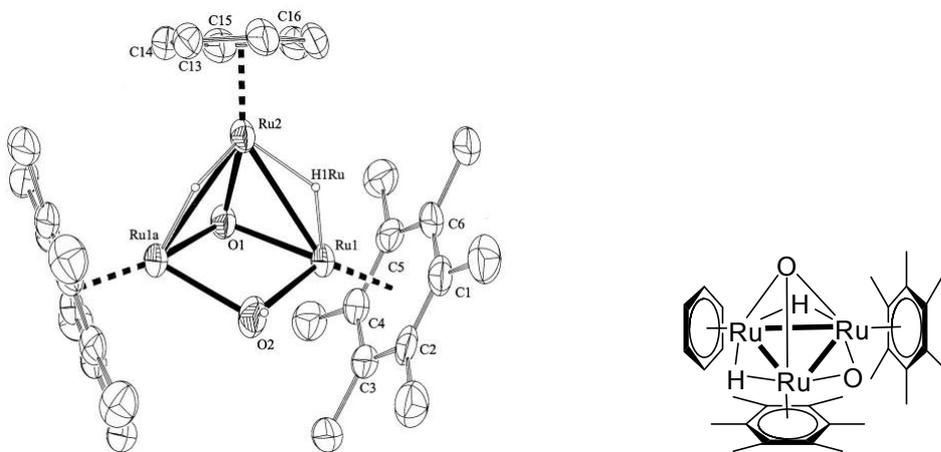


**Schema 2.5** Synthese der NHC-stabilisierten Ru(0) Partikel nach Gonzalez-Galvez *et al.*<sup>[18]</sup>

Die Bedeckung der Oberfläche ist generell von großer Bedeutung für die Aktivität von Nanopartikel. Der Einsatz eines Stabilisators ist jedoch unablässig um eine Agglomeration der Partikel zu verhindern. Ebenso ist eine wirtschaftliche Nutzung nur von kleinen Partikeln mit einem hohen Anteil an Oberflächenatomen denkbar, da ansonsten ein zu hoher Anteil der Edelmetallatome im Inneren des Partikels begraben ist und lediglich strukturelle, jedoch keine katalytische, Wirkung aufweisen. Eine Möglichkeit letzteren Effekt zu Überwinden wäre der Einsatz von Templaten

(Partikel auf Basis von etwa Metalloxiden), welche dann mit dem Edelmetallkatalysator gezielt beschichtet werden können. Den Einsatz von stabilisierenden Agentien, welche die Aktivität herabsetzen, wird jedoch nur sehr schwer zu überwinden sein. Die Suche nach niedermolekularen, bevorzugt monometallischen Katalysatoren zur Hydrierung von Aromaten ist daher von großem Interesse, sowohl akademisch als auch für spätere industrielle Anwendungen.

Suess-Fink *et al.* haben die Hydrierung von Aromaten in wässrigen Lösungen mit einem dreikernigen Rutheniumkomplex beschrieben.<sup>[20]</sup> Dieser bildet sich *in situ*, kann jedoch auch gezielt dargestellt und isoliert werden. Eine Röntgenkristallstruktur des aktiven Katalysators ist in Abbildung 2.5 gezeigt.<sup>[21]</sup> Die Autoren beschreiben ihre aktiven Verbindungen als supramolekulare Katalysatoren. Obwohl auch die Hydrierung von verschiedenen funktionalisierten Verbindungen, wie etwa Anisol, möglich war, ist die Hydrierung von weiteren sauerstoffhaltigen Verbindungen nicht beschrieben.



**Abbildung 2.5** Röntgenkristallstruktur eines dreikernigen Ru-Komplexes, welcher die Hydrierung von Aromaten katalysiert. Die Struktur ist aus Faure *et al.* entnommen.<sup>[22]</sup>

Die Autoren nehmen einen outer-sphere Mechanismus an, da der Katalysator nach der Hydrierung in seiner ursprünglichen Form wieder isoliert werden konnte.<sup>[22]</sup> Ein Austausch der aromatischen Liganden wurde nicht beobachtet, somit kann ein Mechanismus, welcher diesen Schritt beinhaltet, ausgeschlossen werden. Vielmehr wird ein direkter Transfer eines aktivierten Moleküls Wasserstoff aus der äußeren Koordinationssphäre des Komplexes auf das Substrat postuliert. Diesen konzertierten Transfer von Wasserstoff können die Autoren durch den Einsatz von D<sub>2</sub> bestätigen, da in der Hydrierung von Cyclohexen ausschließlich 1,2-Dideutero-

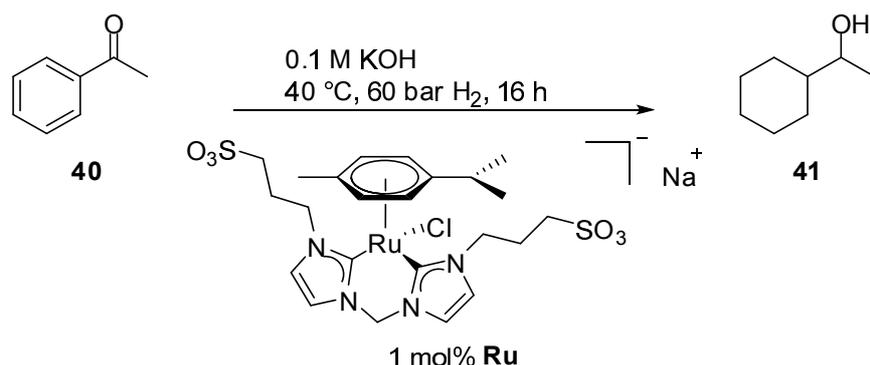
cyclohexan erhalten wurde. Der Transfer eines Hydrids und anschließende Protonierung durch Wasser konnte somit ausgeschlossen werden. Die Arbeiten aus der Gruppe um Suess-Fink sind ein hervorragendes Beispiel eines niedermolekularen Katalysators zur Hydrierung von Aromaten, an dem auch mechanistische Details studiert werden konnten.

### **2.1.3 Zielsetzung**

Im Zentrum unserer Bemühungen liegt die Entwicklung eines grünen Protokolls, welches die katalytische Hydrierung von sauerstoffhaltigen, aromatischen Verbindungen, wie man sie aus der Depolymerisation von Lignin erhalten kann, in wässriger Phase erlaubt. Es gibt jedoch in der Literatur keine Berichte zur Hydrierung von diesen Aromaten, in denen monometallische, molekulare Komplexe eingesetzt werden. Dieser Einsatz würde einen umweltfreundlicheren und somit grüneren Weg hin zu einer Aufwertung von Biomasse und deren Abbauprodukten ermöglichen.

## 2.2 Anfängliche Experimente

In ersten Experimenten zur Hydrierung wurde Acetophenon **40** als Substrat eingesetzt, da es sowohl den gewünschten aromatischen Ring als auch ein Keton, welches sehr häufig in Abbauprodukten des Lignins vorkommt, trägt. Als einfachsten Kandidaten unter den zuvor dargestellten Ruthenium-Komplexen wurde **32**, welcher als aromatischen Liganden *p*-Cymol und neben dem Chlorid auch das chelatisierende bis-NHC trägt, als Katalysator eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass bei der Hydrierung von Acetophenon in reinem Wasser bei 60 °C und 40 bar H<sub>2</sub> Druck auch nach 16 Stunden keine Reaktion zu beobachten war. Das eingesetzte Acetophenon konnte komplett zurückgewonnen werden. Wurde die gleiche Reaktion in basischer Lösung durchgeführt, so war nach 16 Stunden quantitativer Umsatz zu 1-Cyclohexylethanol **41** zu beobachten. Die Reaktion ist in Schema 2.6 gezeigt.



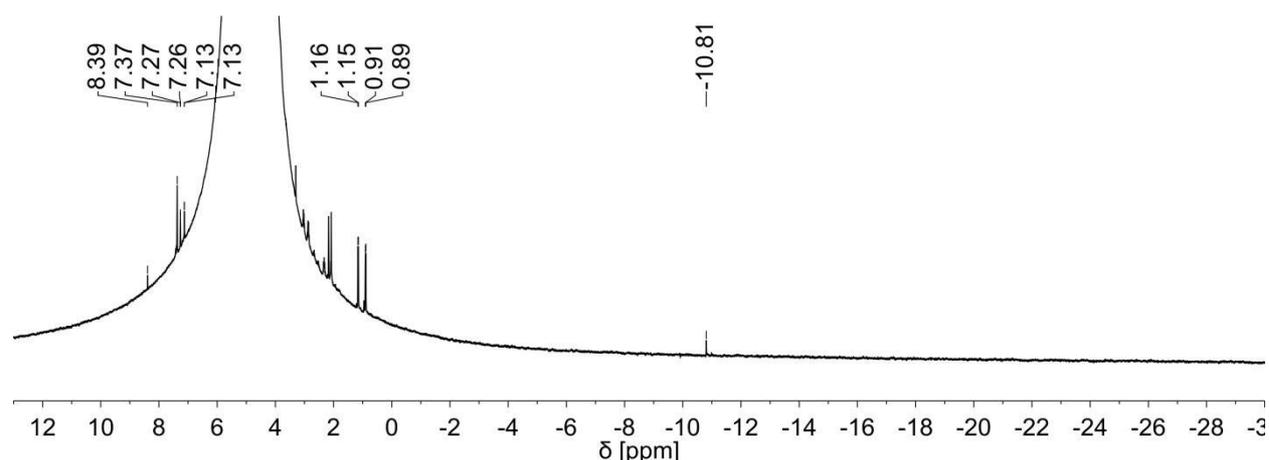
**Schema 2.6** Hydrierung von Acetophenon zu 1-Cyclohexylethanol in basischer Lösung bei erhöhter Temperatur und Wasserstoffdruck unter Verwendung von **32** als Prekatalysator.

Unter den beschriebenen Bedingungen wird von einer Substitution des Chlorid-Liganden durch Wasser oder Hydroxid ausgegangen, welches den Komplex dann zur Aufnahme von Wasserstoff aktiviert. Dieser Prozess dauert sehr lange, was sich in einer Induktionsperiode von mehr als 8 Stunden widerspiegelt. Ein Quecksilbertest wurde durchgeführt, welcher zu einer starken Abnahme des Umsatzes führt. Dies ist ein Indiz für das Auftreten von Ru(0) im Katalysezyklus, entweder als Komplex oder Partikel, welches durch Amalgambildung mit Quecksilber aus der Lösung entfernt wird.<sup>[23]</sup>

## 2.3 Analyse der Reaktionslösung vor der Katalyse

Um die Ursache für die lange Induktionsperiode zu ergründen sowie die Umwandlung von Komplex **32** in die aktive Spezies zu identifizieren, wurde dieser unter den oben beschriebenen Bedingungen, jedoch ohne die Zugabe eines Substrates, hydriert. Dies führte zu einer Farbänderung der Lösung von hellgelb nach orange. Die so erhaltene Lösung war unter Schutzgas für einige Tage stabil und die Bildung eines Niederschlags konnte auch nach längerer Zeit nicht beobachtet werden. Falls die Lösung jedoch an Luft gelagert wurde, setzte schnell eine Verfärbung von orange nach grün und dann schwarz ein, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildete. Dies ist ein starkes Indiz für die Bildung von Rutheniumoxid, welches durch Oxidation der in der Lösung enthaltenen Spezies entstehen kann.

Um die Zusammensetzung der Lösung besser erklären zu können, wurde ein  $^1\text{H}$  NMR Spektrum angefertigt. Dabei ist sehr gut zu erkennen, dass sich zwei verschiedene Spezies gebildet haben, die sich beide von Komplex **32** unterscheiden. Dies kann anhand der beiden Signalsätze für gebundenes *p*-Cymol sowie die beiden Signalsätze für die Protonen des NHC-Liganden, welche im Vergleich zum Eduktkomplex verschoben sind, erkannt werden. Auch ein Hydridsignal wird beobachtet. Das erhaltene  $^1\text{H}$  NMR Spektrum ist in Abbildung 2.6 dargestellt.

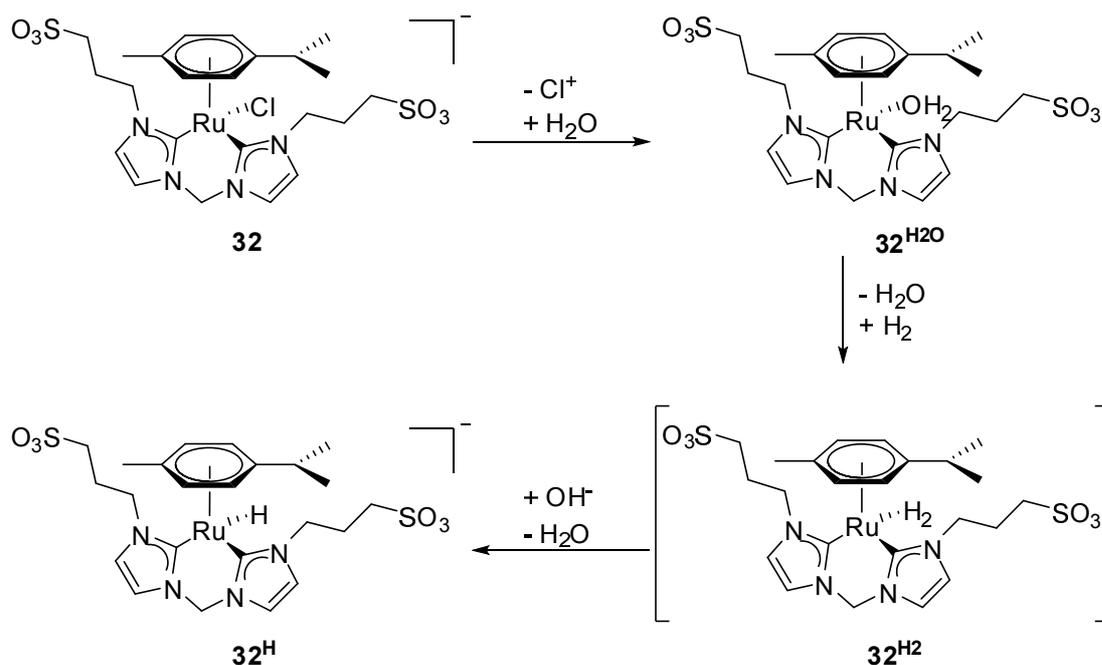


**Abbildung 2.6**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum in  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  Mischung einer Reaktionslösung nach 16 h, das die beiden Signalsätze für die NHC-Liganden und *p*-Cymol, sowie das Hydridsignal zeigt.

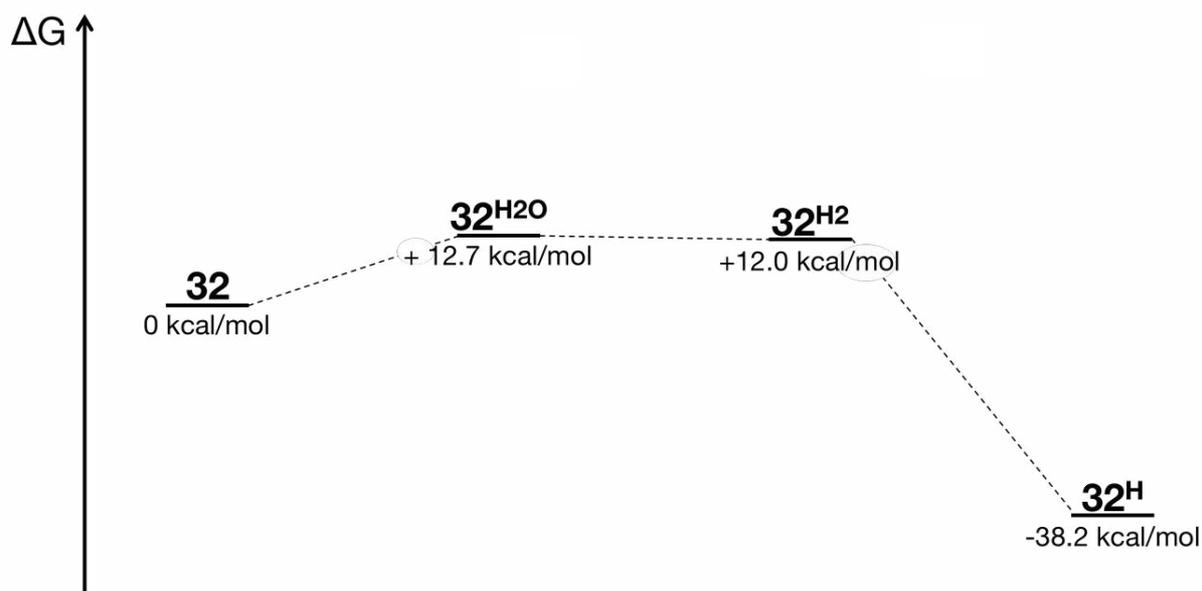
Die Signale der charakteristischen Dubletts der Isopropylgruppe in *p*-Cymol sind im Vergleich zum Ausgangskomplex verschoben (1.16 und 0.90 ppm für die beiden Spezies, vgl. 1.04 ppm für **32**). Das Hydrid-Signal, das bei -10.81 ppm beobachtet

wird, deutet auf einen Hydridkomplex hin, in dem die restlichen Liganden erhalten bleiben. Die Verschiebung des Hydrids ist im Vergleich zu bekannten Verbindungen zwar etwas hochfeldverschoben, jedoch immer noch in einem typischen Bereich (vgl. -7.45 ppm in D<sub>2</sub>O für  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{bpy})\text{H}]^{[24]}$ ). Das Integralverhältnis der beiden Dubletts des *p*-Cymols sowie des Hydrids ist etwa 6:6:1, was die sehr geordnete Bildung einer zweiten Spezies, welche wahrscheinlich von Wasser koordiniert ist, bestätigt. Im aromatischen Bereich werden auch zwei neue Signalsätze, ein Singulett bei 7.37 ppm sowie zwei Dubletts bei 7.26 und 7.13 ppm beobachtet. Auch hier ist das Integralverhältnis etwa 2:1:1, was die zuvor beschriebenen Beobachtungen bestätigt. Auch ein kleines Signal mit einer Intensität von etwa 10% der koordinierten NHC-Liganden wird bei 8.39 ppm beobachtet. Dies könnte eine freie Imidazolium-Gruppe sein, die durch partielle Dekoordination entweder während der Reaktion oder der Probenvorbereitung entstanden ist. Trotzdem werden keine bedeutenden Mengen an freien Liganden, weder NHC-Ligand noch *p*-Cymol, durch NMR Spektroskopie beobachtet, was für eine hohe Stabilität der Komplexe unter den katalytischen Bedingungen spricht. Es ist erwähnenswert, dass die erhaltenen <sup>1</sup>H NMR Spektren nach 16 oder 48 Stunden Reaktionszeit des Komplexes identisch sind.

Aufgrund der gemachten Beobachtungen ist es möglich, einen Mechanismus zur Bildung der beiden neuen Spezies zu formulieren. In einem ersten Schritt wird der Chlorid-Ligand durch Wasser ersetzt und bildet Komplex **32**<sup>H<sub>2</sub>O</sup>, was durch die basischen Bedingungen beschleunigt wird. In einem zweiten Schritt wird der Ligand durch molekularen Wasserstoff verdrängt, welcher nach Deprotonierung durch die basische Lösung die Hydridspezies **32**<sup>H</sup> bildet. Der postulierte Mechanismus ist in Schema 2.7 dargestellt. DFT Rechnungen in einem PCM Lösungsmittelfeld für Wasser bestätigen durch Bestimmung der Gibbs Energie den hier beschriebenen Reaktionsweg. Der Verlauf ist in Abbildung 2.7 dargestellt.



**Schema 2.7** Postulierter Mechanismus der Bildung des Hydrid Komplexes  $\text{32}^{\text{H}}$  unter katalytisch relevanten Bedingungen.



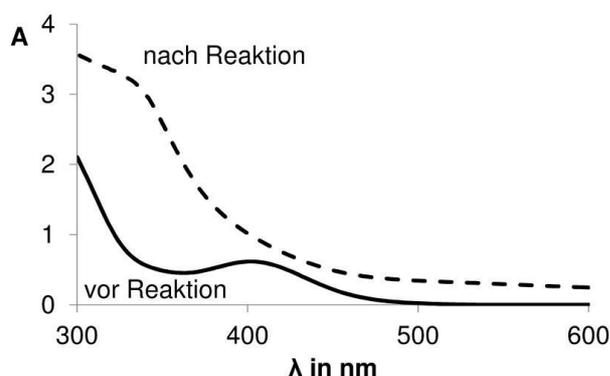
**Abbildung 2.7** Gibbs Energie  $\Delta G$  für den postulierten Mechanismus der Bildung des Hydrid Komplexes  $\text{32}^{\text{H}}$ .

Während zur Hydrolyse des Chlorids noch Energie aufgewendet werden muss, ist die Substitution des gebundenen Wassers durch molekularen Wasserstoff bereits leicht exergonisch. Die Deprotonierung und somit Bildung des Hydrids ist dann stark exergonisch und sollte schnell ablaufen. Dieses Modell gibt allerdings nur einen

Anhaltspunkt für die Bestätigung des postulierten Mechanismus, welcher experimentell noch bestätigt werden muss.

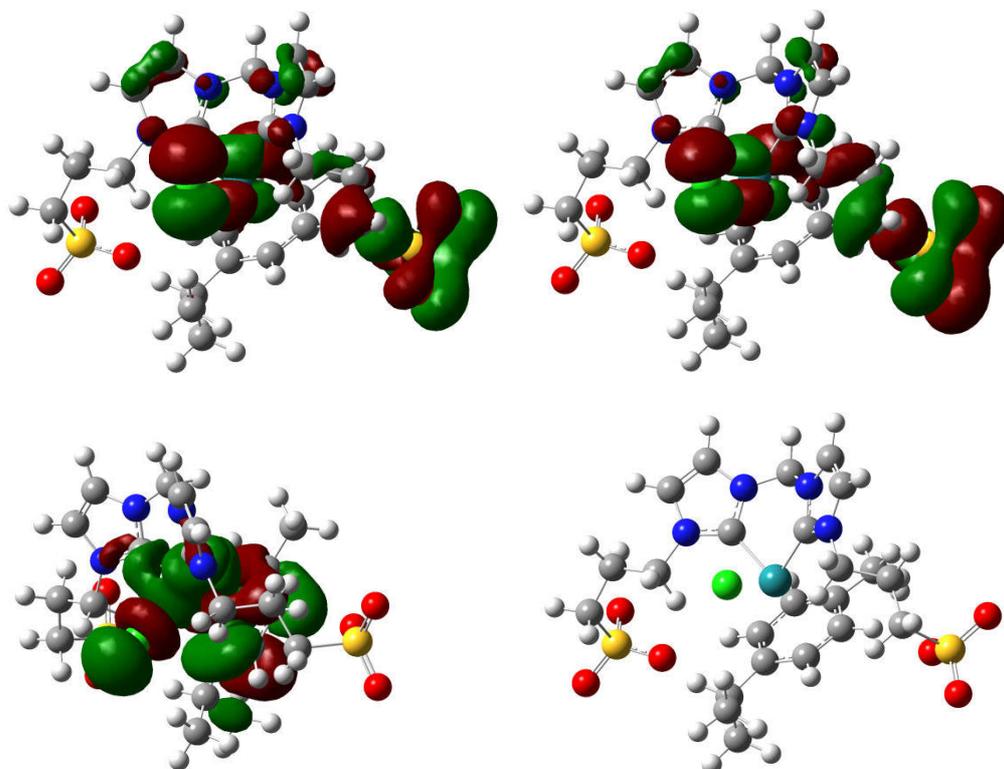
Zur Überprüfung des Reaktionspfades wurde nach Hydrierung von **32** ein ESI MS angefertigt. Im positiven Modus wurde das intensivste Signal bei  $m/z = 704.8$  gefunden und der Verbindung  $[32^H+2K]^+$  zugeordnet. Signale, die von  $[32^H+Na+K]^+$  und  $[32^H+H+K]^+$  herrühren, konnten auch identifiziert werden. Ein Signal bei  $m/z = 682.7$  wurde als  $[32^{H2O}+K]^+$  eingeordnet. Das intensivste Signal im negativen Modus wurde bei  $m/z = 627.0$  beobachtet, was dem monoanionischen Komplex  $[32^H]^-$  zugeordnet werden kann. Der Ausgangskomplex **32** konnte nicht beobachtet werden. Es ist ebenso bemerkenswert, dass im negativen Modus kein Signal für eine Spezies, welche von Hydroxid koordiniert ist, gefunden werden konnte. Dies bestätigt den zuvor postulierten Mechanismus, welcher von der Substitution des Chlorid-Liganden durch Wasser ausgeht. Weder im negativen noch im positiven Modus konnten Verbindungen mit mehr als einem Ruthenium-Atom gefunden werden, was durch die erhaltenen Isotopenmuster bestätigt wurde. Auch hier waren die Spektren nach 16 und 48 Stunden praktisch identisch, wobei nach 48 Stunden im negativen Modus ein Signal bei  $m/z = 493.3$  auftritt, welches der Spezies  $[32^H-p-Cymol]^-$  zugeordnet werden konnte. Dieser Verlust des aromatischen Liganden kann jedoch auch durch Sauerstoffeintrag in die Probe während der Präparation oder Messung hervorgerufen werden.

UV-Vis Messungen bestätigen die komplette Umsetzung von **32** durch das Verschwinden der Absorptionsbande bei  $\lambda = 402$  nm, welche durch einen d-d Übergang hervorgerufen wird (siehe Abbildung 2.8).



**Abbildung 2.8** UV-Vis Spektren von **32** (2  $\mu$ M) vor und nach Reaktion unter katalytisch relevanten Bedingungen (40 bar  $H_2$ , 60 °C, 0.1 M KOH Lösung).

Um die experimentell erhaltenen Daten zu bestätigen, wurden zeitabhängige DFT-Rechnungen (TD-DFT) auf dem Level B3LYP/6-31G\* durchgeführt und die UV-Vis Spektren der jeweiligen Komplexspezies **32** und **32<sup>H</sup>** simuliert. Für **32** gibt die quantenchemische Auswertung tatsächlich eine Absorption mit geringer Intensität bei 467 nm. Diese kann innerhalb der Fehlergrenzen dem d-d-Übergang am Ruthenium zugeordnet werden. Laut TD-DFT wird diese Absorption von einem Elektronenübergang aus dem HOMO-4 und HOMO-3 in das LUMO hervorgerufen. Alle diese Orbitale haben eine nicht zu vernachlässigende d-Orbital-Beteiligung des Metalls, aber ebenso von Orbitalen des Chlorid-Substituenten. Die beteiligten Orbitale sind in Abbildung 2.9 dargestellt.

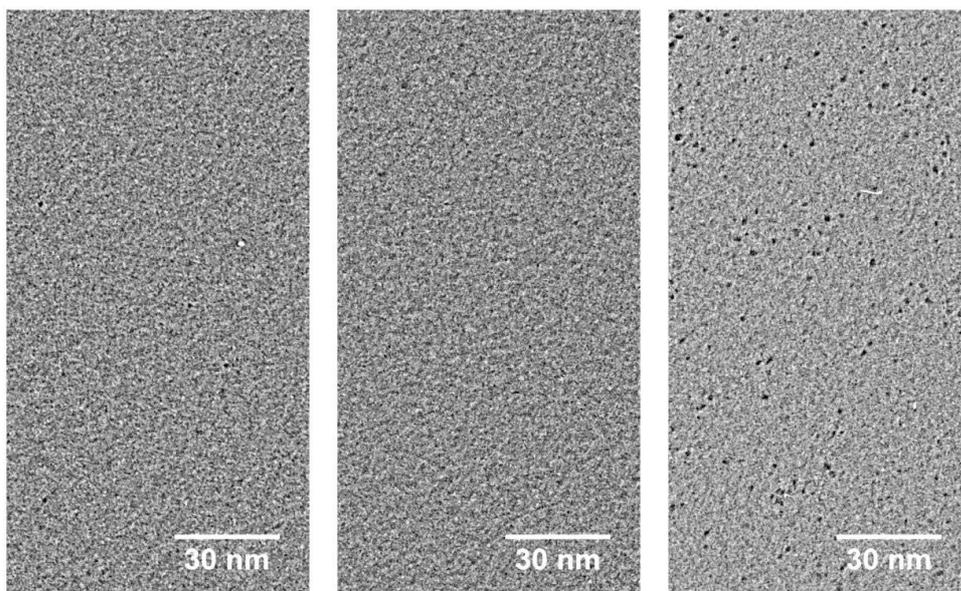


**Abbildung 2.9** HOMO-4 (oben links) und HOMO-3 (oben rechts) als Ursprung des Elektrons sowie LUMO (unten links) und struktureller Plot von **32** (unten rechts).

Im Gegensatz hierzu findet man auf diesem Theorielevel für den Hydridkomplex **32<sup>H</sup>** keine Absorptionen im Bereich zwischen 400 und 500 nm. Ein Elektronentransfer führt zu einer simulierten Bande bei 352 nm, welche im Bereich des Fehlers bei etwa 320 nm sehr intensiv auftreten sollte und somit Teil der Schulter im UV-Vis Spektrum nach der Reaktion ist. Obwohl der postulierte Aqua-Komplex laut TD-DFT eine schwache Absorption bei ~450 nm und ein möglicher Hydroxid-Komplex bei ~395 nm

aufweist, ist es sehr unwahrscheinlich, dass diese experimentell nachgewiesen werden können, da diese durch die hohe Intensität der Absorption des Hydrid-Komplexes überlagert werden. Bezugnehmend auf die vorherigen Beobachtungen kann auch hier durch das UV-Vis und die zugehörigen Rechnungen ein Mechanismus, welcher von einer Hydrolyse des Chlorids in **32** zu **32<sup>H<sub>2</sub>O</sup>** und darauffolgender Bildung des Hydrid-Komplexes **32<sup>H</sup>** ausgeht, bestätigt werden.

Um das Vorhandensein von eventuell gebildeten Nanopartikeln auszuschließen, wurden Messungen an einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt. Es konnten jedoch keine Partikel, die größer als die Detektionsgrenze des TEM sind (~0.6 nm), nachgewiesen. Der Hintergrund, ein 2 nm dicker Kohlefilm auf einem Kupferträger, ist deutlich zu erkennen (Abbildung 2.10, linkes und mittleres Bild). Dies untermauert erneut die oben vorgeschlagene Verbindung **32<sup>H</sup>** als aktive Katalysatorspezies. Falls sich Partikel gebildet hätten, hätte man zuvor schon durch NMR und ESI-MS Messungen größere Mengen an freien Liganden beobachten müssen. Nach längerer Exposition an Luft bildet sich, wie bereits oben beschrieben, ein schwarzer Niederschlag. Dieser Niederschlag kann dann durch TEM Messungen charakterisiert werden. Es bilden sich Partikel mit einer Größe von etwa 0.6 bis 2 nm (Abbildung 2.10, rechtes Bild).

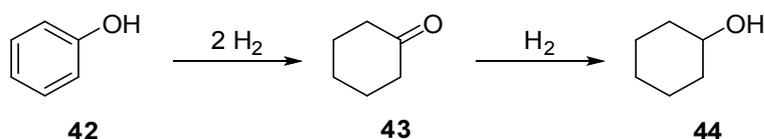


**Abbildung 2.10** TEM Aufnahmen (100000fache Vergrößerung) von aktiven Ru Lösungen nach 16 h Reaktionszeit (links), 48 h Reaktionszeit (Mitte) und 16 h Reaktionszeit und 4 h an Luft (rechts).

## 2.4 Hydrierung von Phenol

Vor dem Hintergrund der Aufbereitung von Phenolaten und anderen O-funktionalisierten aromatischen Verbindungen, welche aus Lignin gewonnen werden können, stellt die komplette Hydrierung von Acetophenon zu 1-Cyclohexylethanol mit **32** als Prekatalysator eine interessante Entdeckung dar. Industriell relevante Vertreter der Klasse der O-funktionalisierten Aromaten sind dabei entweder Verbindungen mit *endo*-CO Bindungen, das heißt der Sauerstoff ist direkt an den Ring gebunden, oder Verbindungen mit *exo*-CO Bindungen, bei denen der Sauerstoff in der Peripherie des Ringes zu finden ist. Daher wird hier versucht, einfache Vertreter dieser Klassen als Modellsubstrate einzusetzen. Für die Klasse der Verbindungen mit *endo*-CO Bindungen wird Phenol verwendet, für die Klasse der *exo*-CO Bindungen wird die Optimierung des katalytischen Protokolls mit Acetophenon verfolgt. Diese beiden Verbindungen stellen mit die einfachsten Vertreter der jeweiligen Klasse dar.

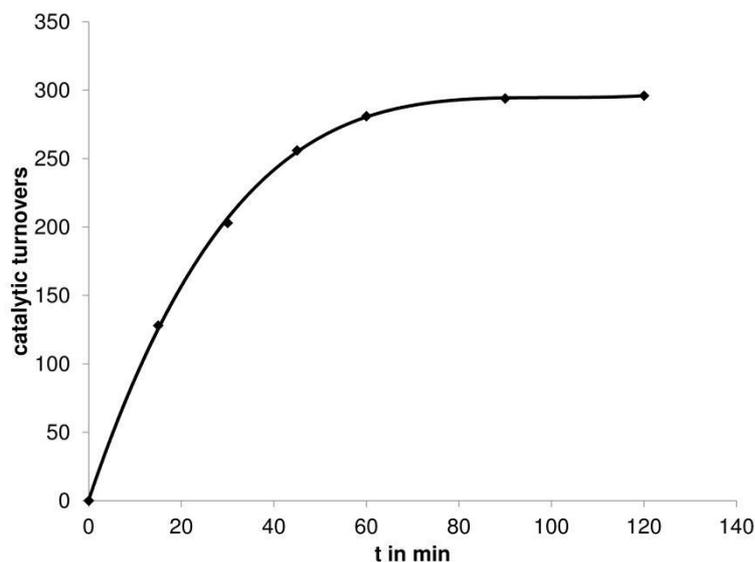
Die Hydrierung von Phenol verläuft über zwei Schritte, wobei die Zwischenstufe ebenso wie das Produkt eindeutig mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie und GC-MS nachgewiesen und quantifiziert werden können. In einem ersten Schritt wird Phenol mit zwei Molekülen Wasserstoff schnell zu Cyclohexanon **43**, welches durch Isomerisierung aus Cyclohexenol entsteht, hydriert. In einem zweiten Schritt wird dann das Keton zum Alkohol reduziert und man erhält Cyclohexanol **44**. Die Hydrierung ist in Schema 2.8 dargestellt.



**Schema 2.8** Hydrierung von Phenol zu Cyclohexanol über die Zwischenstufe Cyclohexanon.

Interessanterweise fällt die Induktionsperiode durch den Einsatz der hydrierten Lösung des Prekatalysators, komplett weg, was erneut bestätigt, dass die aktive Katalysatorspezies bereits in Lösung vorhanden ist. Ebenso beobachtet man keinen sigmoidalen Kurvenverlauf in der Reaktion, der darauf hindeuten könnte, dass der Katalysator durch das Substrat weiter aktiviert wird oder die aktive Spezies noch nicht vollständig ausgebildet ist. Ein typischer zeitlicher Verlauf der Umsatzzahlen ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Wenn Phenol als Substrat unter den

Standardbedingungen eingesetzt wird, erhält man bereits nach 2 Stunden nahezu quantitativen Umsatz zu Cyclohexanol. Der Katalysator vollzieht dabei 296 Umsetzungen.



**Abbildung 2.11** Umsetzungen von Phenol gegen Zeit.

Eine Erhöhung der Substratkonzentration führt dabei zu einer erhöhten Aktivität des Katalysators mit 413 Umsätzen bei 0.5 M Phenol und 440 Umsätzen bei 1.0 M Phenol. Der etwas geringere Anstieg der Umsätze bei sehr hoher Substratkonzentration ist vermutlich auf die hohe Alkoholkonzentration in Lösung zurückzuführen, welche den Katalysator leicht inhibiert.

Anschließend wurde der Einfluss des Wasserstoffdruckes auf die Aktivität untersucht. Man erhält immer noch gute Aktivitäten bei Drücken von 10 oder 20 bar. Dasselbe gilt für Veränderungen der Temperatur. Bei 80 °C wurde der gleiche Umsatz wie bei 60 °C erzielt, eine Verringerung der Temperatur auf 40 °C reduzierte die Anzahl der Umsätze jedoch auf 179. Eine genügend hohe Temperatur von >40 °C ist wohl notwendig um eventuell gebildete stabile Spezies wieder in den Katalysezyklus eingreifen zu lassen.

Auch hier ist die Dauer der Hydrierung des Katalysators ohne Substratzugabe nicht von Bedeutung. Nach 16 und 48 Stunden Reaktion werden gleiche Umsatzzahlen beobachtet. Bei 60 °C und 40 bar erhält man nach 1 Stunde bereits 178 und 182 Umsätze, was erneut zeigt, dass die Dauer der Vorbehandlung des Katalysators von 16 Stunden ausreichend ist.

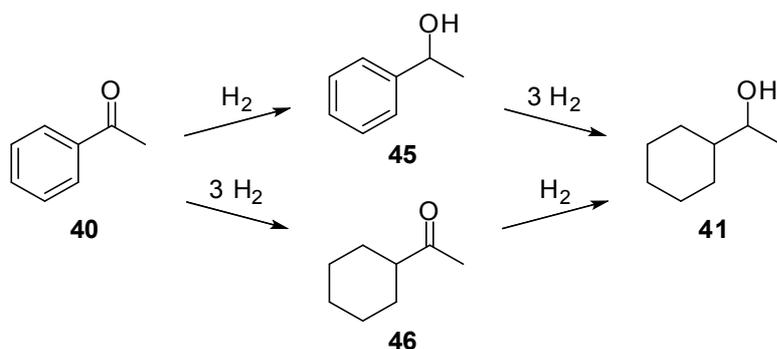
**Tabelle 2.1** Hydrierung von Phenol **42** unter verschiedenen Bedingungen.<sup>[a]</sup>

Nr.	c (Ph) [M]	mol % cat.	p (H <sub>2</sub> ) [bar]	T [°C]	t [h]	<b>43 / 44</b>	Umsätze <sup>[b]</sup>
1	0.2	1.0	40	60	2	1 / 98	286
2	0.5	0.4	40	60	2	6 / 51	413
3	1.0	0.2	40	60	2	8 / 24	440
4	0.2	1.0	20	60	2	8 / 71	229
5	0.2	1.0	10	60	2	10 / 67	221
6	0.2	1.0	40	80	2	1 / 98	296
7	0.2	1.0	40	40	2	7 / 55	179
8 <sup>[c]</sup>	0.2	1.0	40	60	1	10 / 56	178
9 <sup>[d]</sup>	0.2	1.0	40	60	1	8 / 58	182
10 <sup>[e]</sup>	0.2	1.0	40	60	2	5 / 7	26

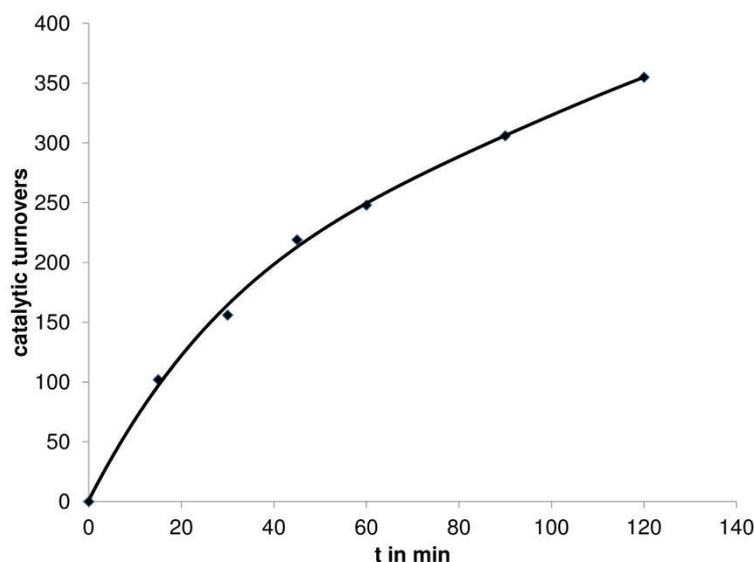
[a] Umsätze und Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H NMR und GC-MS bestimmt. [b] Umsätze = mol H<sub>2</sub> umgesetzt / mol Ru total. [c] 16 h Vorbehandlung von **32**. [d] 48 h Vorbehandlung von **32**. [e] 200 Äquivalente Quecksilber zugegeben.

## 2.5 Hydrierung von Acetophenon

Die Hydrierung von Acetophenon **40** zu 1-Cyclohexylethanol **41** kann über zwei verschiedene Wege verlaufen, welche beide das gleiche Endprodukt liefern, sich jedoch in Bezug auf die Zwischenprodukte und somit den ersten Reaktionsschritt unterscheiden. Im ersten Fall wird zunächst das Keton reduziert und man erhält 1-Phenylethanol **45**, welches anschließend mit drei Molekülen Wasserstoff zu **41** reduziert wird. Im zweiten Fall wird zuerst der aromatische Ring reduziert und man erhält Cyclohexylmethylketon **46**. Dieses wird durch Reduktion des Ketons in das Endprodukt überführt. Auch hier können beide Intermediate zweifelsfrei durch <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie und GC-MS identifiziert und quantifiziert werden. Die beiden beschriebenen Reaktionspfade sind in Schema 2.9 dargestellt.

**Schema 2.9** Hydrierung von Acetophenon nach den beiden beschriebenen Reaktionspfaden.

Analog zu der zuvor beschriebenen Hydrierung von Phenol entfällt auch bei der Hydrierung von Acetophenon die Induktionsperiode, falls eine zuvor aktivierte Lösung von **32** verwendet wird. Ein beispielhafter Verlauf der Umsätze gegen die Zeit ist in Abbildung 2.12 gezeigt.



**Abbildung 2.12** Umsetzungen von Acetophenon gegen Zeit.

Bei Standardbedingungen erhält man nach 2 Stunden 355 Umsätze. Wenn die Substratkonzentration erhöht wird, sind auch hier die Umsatzzahlen mit 523 bei einer Konzentration von 0.5 M Acetophenon und 475 bei 1.0 M Acetophenon höher. Der Rückgang der Aktivität bei hohen Substratkonzentrationen kann auch hier wieder mit der hohen Konzentration von Alkohol in Lösung begründet werden. Ebenso kann jedoch auch die limitierte Löslichkeit von Acetophenon in Wasser und die damit verbundene Bildung einer zweiten Phase für diesen Effekt verantwortlich zeichnen. Sie verringert die Verfügbarkeit des Substrates für den Katalysator.

Wie zuvor bei Phenol beobachtet, hat auch hier eine Änderung des Wasserstoffdruckes nur geringen Einfluss auf die Aktivität, wohingegen eine Verringerung der Temperatur auf 40 °C mit einem starken Rückgang der Aktivität einhergeht. Verschiedene Reaktionszeiten zur Bildung des aktiven Katalysators haben analog zu oben keinen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators. Alle Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 zusammengefasst.

**Tabelle 2.2** Hydrierung von Acetophenon unter verschiedenen Bedingungen.<sup>[a]</sup>

Nr.	c (Ac) [M]	mol % cat.	p (H <sub>2</sub> ) [bar]	T [°C]	t [h]	<b>45 / 46 / 41</b>	Umsätze <sup>[b]</sup>
1	0.2	1.0	40	60	2	11 / 12 / 77	355
2	0.5	0.4	40	60	2	46 / 29 / 19	523
3	1.0	0.2	40	60	2	27 / 16 / 5	475
4	0.2	1.0	20	60	2	18 / 13 / 68	329
5	0.2	1.0	10	60	2	32 / 13 / 55	291
6	0.2	1.0	40	80	2	16 / 12 / 71	336
7	0.2	1.0	40	40	2	45 / 18 / 35	239
8 <sup>[c]</sup>	0.2	1.0	40	60	1	40 / 24 / 34	248
9 <sup>[d]</sup>	0.2	1.0	40	60	1	41 / 18 / 40	255
10 <sup>[e]</sup>	0.2	1.0	40	60	2	36 / 6 / 2	62

[a] Umsätze und Ausbeuten wurden mittels <sup>1</sup>H NMR und GC-MS bestimmt. [b] Umsätze = mol H<sub>2</sub> umgesetzt / mol Ru total. [c] 16 h Vorbehandlung von **32**. [d] 48 h Vorbehandlung von **32**. [e] 200 Äquivalente Quecksilber zugegeben.

## 2.6 Hydrierung weiterer aromatischer Substrate

Nachdem optimierte Bedingungen, unter welchen der Katalysator stabil und aktiv ist, für Phenol und Acetophenon gefunden wurden, wurde die Hydrierung von verschiedenen Substraten mit *endo*-CO oder *exo*-CO Bindung bei diesen Bedingungen untersucht. Dabei wurde stets bei 60 °C, 40 bar H<sub>2</sub>, 0.2 M Substrat und 1 mol% Katalysator, welcher durch 16 Stunden Aktivierung generiert wurde, gearbeitet. Es wurden entweder phenolische Substrate mit *endo*-CO Bindung (Anisol oder Guajakol), die die ubiquitär vorhanden Methoxygruppe tragen, benzyliche oder homobenzyliche Alkohole, sowohl primär als auch sekundär, Aldehyde oder substituierte Acetophenone verwendet (*exo*-CO). Diese Substratpalette zeigt in der Breite ihrer funktionellen Gruppen die höchste Ähnlichkeit mit Lignin und dessen Depolymerisationsprodukten.

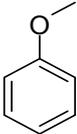
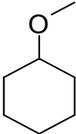
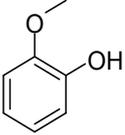
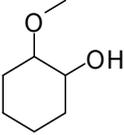
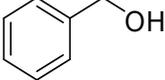
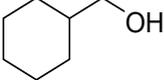
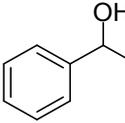
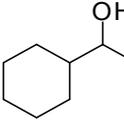
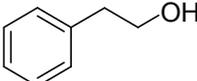
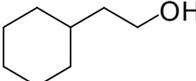
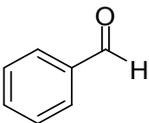
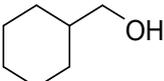
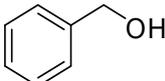
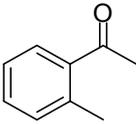
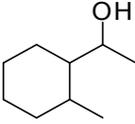
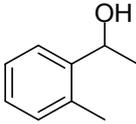
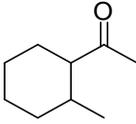
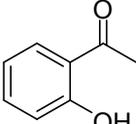
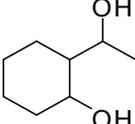
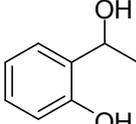
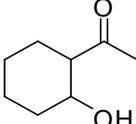
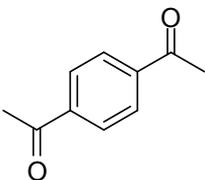
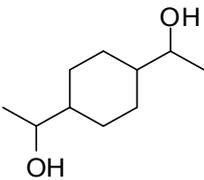
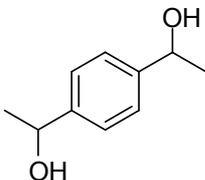
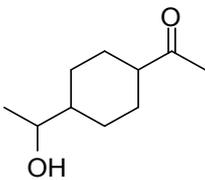
Die Aktivität ist dabei für Anisol und Guajakol geringer als für Phenol. Dies ist nicht nur mit der geringeren Reaktivität der Substrate zu erklären. Auch die geringere Löslichkeit in Wasser kann für die verringerte Aktivität verantwortlich sein. Phenol als relativ saure Verbindung ist in Wasser, besonders unter basischen Bedingungen, hervorragend löslich. Die beiden hier getesteten Substrate bilden jedoch eine zweite Phase aus. Aus Anisol werden im Reaktionsverlauf zudem geringe Mengen an Cyclohexanon und Cyclohexanol gebildet, welche durch eine hydrolytische Spaltung der Methoxygruppe gefolgt von der Reduktion des entstehenden Phenols gebildet werden. Diese Beobachtung wurde in der Literatur bereits eingehend diskutiert.<sup>[25]</sup>

Bei der Hydrierung von alkoholischen Substraten zeigt sich derselbe Effekt. Der Katalysator verringert seine Aktivität durch partielle Inhibition. Speziell bei der Hydrierung von 1-Phenylethanol, einer Zwischenstufe in der Hydrierung von Acetophenon, findet man eine stark verringerte Aktivität im Vergleich zu Acetophenon. Das liegt an der durchgehend hohen Alkohol-Konzentration in der Reaktionslösung. Die Hemmung des Katalysators ist stärker ausgeprägt, wenn stark nukleophile Alkohole eingesetzt werden. Sobald die Acidität des Alkohols genügend hoch ist, wie etwa bei Phenol, findet die Hydrierung dennoch in guten Ausbeuten statt. Bei der Hydrierung von Acetophenon ist die Konzentration dieses Zwischenproduktes durchgehend relativ gering, somit ist der Einfluss auf die Katalysatoraktivität in diesem Fall auch nicht so stark ausgeprägt. Die entstandenen Produkte tragen ebenfalls alkoholische Funktionalitäten, die jedoch nur sehr schwer

zu deprotonieren sind und für eine Bindung am Komplex kaum zu Verfügung stehen. Die oben angeführten Beobachten lassen die Vermutung zu, dass der Alkohol während der Katalyse über den Sauerstoff an den Komplex bindet und die Freisetzung des Produktes der limitierende Schritt sein könnte. Mechanistische Aspekte werden im folgenden Unterkapitel jedoch ausführlicher diskutiert. Die ebenfalls eingesetzten Substrate Benzylalkohol und 2-Phenylethanol sind selbst bedeutend weniger aktiviert als 1-Phenylethanol. Somit ist die Hydrierung hier auch bedeutend langsamer mit nur 15 und 36 Umsätzen nach 4 Stunden verglichen mit 240 Umsätzen für 1-Phenylethanol. Die Hydrierung von Benzaldehyd mit 118 Umsätzen nach 4 Stunden hingegen verläuft durch die einfache Reduktion des Aldehyds relativ gut. Die Möglichkeit, in einem ersten Schritt den Ring zu hydrieren und somit die hohe Konzentration an Benzylalkohol zu umgehend, wirkt sich ebenfalls positiv auf den Verlauf der Katalyse aus.

2'- und 4'-substituierte Acetophenone wurden ebenfalls in der Hydrierung getestet. Die Aktivität war dabei mit 71 – 298 Umsätzen nach 4 Stunden generell höher als bei den oben beschriebenen Substraten, da die Hydrierung über die beiden für Acetophenon beschriebenen Pfade verlaufen kann. Beide Intermediate konnten für diese Substrate eindeutig identifiziert und quantifiziert werden. Die vollständig reduzierten Produkte treten im Fall der 2'-substituierten Acetophenone als komplexe Mischung aus Diastereomeren auf (*cis*- und *trans*-Produkte sowie (*R*)- und (*S*)-Produkte am sekundären Alkohol). Alle Möglichkeiten wurden durch Analyse der Produkte mittels GC-MS gefunden. Im Falle von 2'-Hydroxyacetophenon werden einige Nebenprodukte beobachtet, die durch Reduktions-Eliminierungsprozesse gebildet werden können. So findet man etwa 2-Ethylphenol und 2-Ethylcyclohexanol. Interessanterweise findet man auch Ethylcyclohexan, welches das Produkt einer vollständigen Hydrodeoxygenierung ist. Alle Nebenprodukte sind nur in geringen Mengen vorhanden (Gesamtanteil < 3%). Bei der Hydrierung 1,4-Diacetylbenzol war die Aktivität mit 298 Umsätzen nach 4 Stunden sehr hoch, das quantitativ reduzierte Produkt wird jedoch auch nach 24 Stunden nicht isoliert. Dies kann durch die geringe Löslichkeit der Intermediate in Wasser oder die hohe Konzentration an Alkohol in der Reaktionslösung (2 Gruppen pro Molekül) hervorgerufen werden.

Tabelle 2.3 Hydrierung verschiedener Substrate unter Standardbedingungen.<sup>[a]</sup>

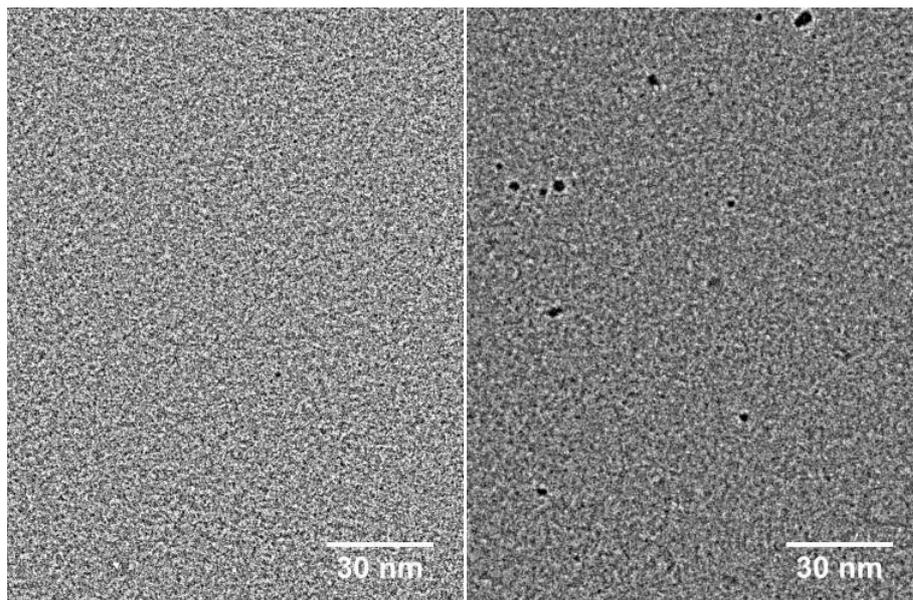
Nr.	Substrat	Produkt <sup>[b]</sup>	Zwischenprodukt(e) <sup>[b]</sup>	Zeit	Umsätze <sup>[c]</sup>	
1 <sup>[d]</sup>				4	78	
				24	291	
2				4	39	
				24	114	
3				4	15	
				24	39	
4				4	240	
				24	300	
5				4	36	
				24	72	
6				4	118	
				24	178	
7 <sup>[e]</sup>					4	187
					24	339
8 <sup>[f]</sup>					4	71
					24	224
9					4	298
					24	390

[a] Reaktionsbedingungen: 40 bar H<sub>2</sub>, 60 °C und 1.0 mol% **32**. [b] Ausbeuten in Klammern sind in % nach 4 und 24 h und wurden durch NMR und GC-MS bestimmt. [c] Umsätze = mol H<sub>2</sub> umgesetzt/mol Ru total. [d] Spuren von Cyclohexanon und Cyclohexanol wurden detektiert. [e] Mischung aus *cis*- und *trans*-Produkten und Diastereomeren (4 Produkte) bei 2'-substituierten Acetophenonen (Nr. 7 und 8). [f] Cyclohexanol, 2-Ethylcyclohexanol und Ethylcyclohexan wurden als Nebenprodukte gefunden.

## 2.7 Charakterisierung des Katalysators nach der Katalyse und Diskussion möglicher mechanistischer Aspekte

Um die aktive Spezies in der Katalyse genauer zu untersuchen, wurde ein Quecksilbertest mit der zuvor hydrierten Katalysatorlösung (16 h, 60 °C, 40 bar H<sub>2</sub>) sowie <sup>1</sup>H NMR, ESI-MS und TEM Messungen nach einer katalytischen Hydrierung durchgeführt. Dazu wurden sowohl Phenol als auch Acetophenon unter den zuvor beschriebenen Standardbedingungen (1.0 mol% Ru, 60 °C, 40 bar H<sub>2</sub>, 0.2 M Substrat) hydriert.

Die Zugabe von Quecksilber verringert die Aktivität des Katalysators enorm (siehe Tabelle 2.1 und 2.2). Dies deutet auf die Bildung von Ru(0), welche als aktive Spezies vorhanden ist, hin. Dabei kann Ru(0) entweder als molekularer Komplex oder als Nanopartikel vorliegen, denn beides kann durch Amalgambildung aus der Reaktionslösung entfernt werden. Um Cluster oder (kolloidale) Nanopartikel als aktive Spezies auszuschließen, wurden TEM Messungen direkt nach einer katalytischen Reaktion durchgeführt. Bei der Hydrierung von Phenol findet man, wie vor der Katalyse, keine Anzeichen für die Bildung von Partikeln. Wenn jedoch Acetophenon hydriert wird, sind kleine Partikel zu erkennen. Dies bestätigt die zu Beginn getroffene Annahme, dass die aktive Spezies ein sehr luftempfindlicher, jedoch monometallischer Komplex ist, der sogar durch das schwache Oxidationsmittel Acetophenon abgebaut, wobei sich oxidische Partikel bilden können. Die TEM Messungen sind in Abbildung 2.13 dargestellt.



**Abbildung 2.13** TEM Messungen der Reaktionslösung nach der Katalyse. Links: Phenol; rechts: Acetophenon.

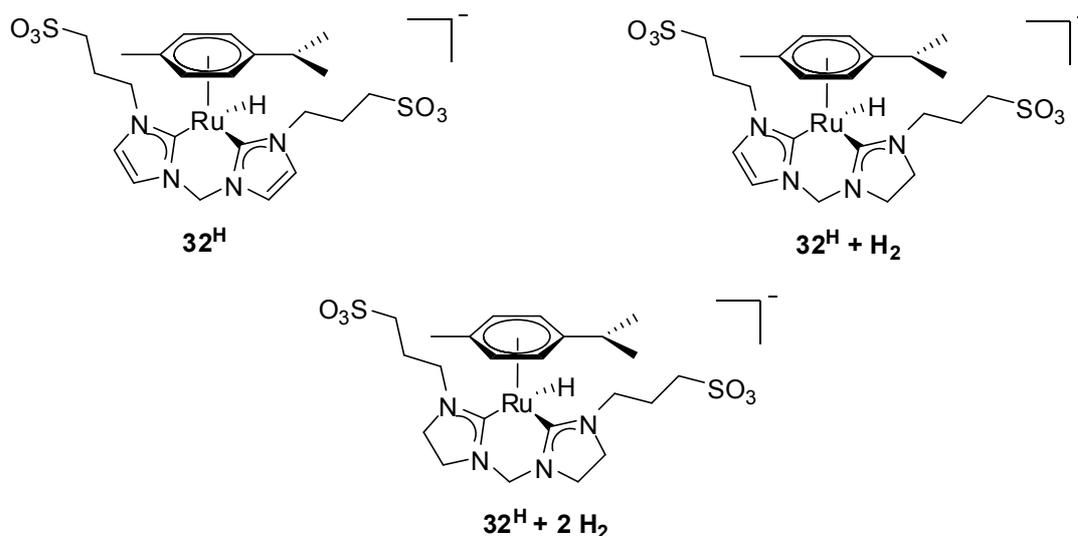
Eine Analyse der Reaktionslösung mittels ESI-MS zeigt in beiden Fällen, dass in Lösung der mononukleare Ruthenium-Komplex **32<sup>H</sup>** vorliegt. Die Spektren zeigen jedoch auch verschobene Signale von  $m/z = +2$  und  $+4$ . Beide Signale sind Verbindungen mit einem hydrierten NHC-Rückgrat zuzuordnen. Die intensivsten Signale sind im negativen Modus bei  $m/z = 627.0$  und im positiven Modus bei  $m/z = 706.8$  zu finden, welche den Spezies mit einem einfach hydrierten Rückgrat zugeordnet werden können. Weiterhin findet man Addukte mit Kaliumformiat. Es werden auch Signale geringer Intensität bei niedrigeren Massenzahlen gefunden, welche Spezies nach Verlust diverser Liganden zugeordnet werden können. In beiden Fällen sind keine Signale, welche auf die Bildung von Clustern oder Partikeln mit mehr als einem Ruthenium-Atom hindeuten, vorhanden. Die ESI-MS Spektren sehen nahezu identisch aus, was zeigt, dass kein großer Substrateinfluss auf das katalytische System vorhanden sein sollte und der Reaktionsmechanismus unabhängig von dem eingesetzten Substrat ist.

Interessanterweise findet eine Hydrierung des Rückgrats des NHC-Liganden nur während der Katalyse statt, was zu der Annahme verleitet, dass während der Katalyse eine Seite des chelatisierenden Liganden vom Metall abgespalten werden kann und so eine freie Koordinationsstelle, etwa für die Anbindung des Substrates, generiert wird. Das nicht koordinierte Imidazolium-Gerüst ist dann für eine Hydrierung zugänglich. Die Möglichkeit, dass beide Seitenarme des Liganden hydriert werden,

schlägt sich in den gefundenen Massen bei  $m/z = +2$  und  $+4$  nieder. Wenn kein Substrat eingesetzt wird, dann findet diese Hydrierung nicht statt. In vorherigen Studien konnte gezeigt werden, dass mit analogen Monocarbenkomplexen die Hydrierung von Aromaten eine Nebenrolle spielt und nur geringe Mengen der komplett hydrierten Moleküle gefunden werden können. In dem hier beschriebenen Fall ist jedoch die Stabilität durch den Einsatz des chelatisierenden Liganden sehr hoch, so dass die nicht koordinierende Seite nach Substrateliminierung wieder an das Metallzentrum binden kann, um den ursprünglichen Komplex zurückzubilden. Im Falle der Monocarbene ist diese erneute Bildung des aktiven Katalysators nach Abspaltung des Liganden sehr unwahrscheinlich.<sup>[26]</sup>

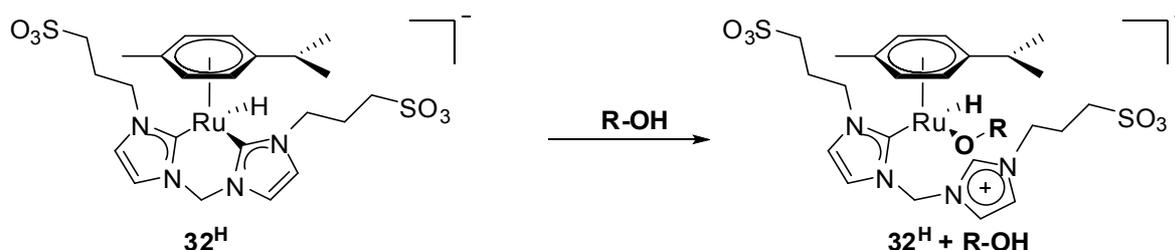
$^1\text{H}$  NMR Messungen von der Reaktionslösung nach der Hydrierung von Phenol zeigen drei verschiedene Signale im für Hydride typischen Bereich bei  $\delta = -10.77$ ,  $-10.96$  und  $-12.06$  ppm. Bei der Hydrierung von Acetophenon findet man hier nur die ersten beiden Signale. Das Signal bei  $8.39$  ppm, das vermutlich von einer nicht koordinierenden Imidazolium-Gruppe herrührt, wird für beide Fälle intensiver. Das Hydridsignal bei  $\delta = -10.77$  ppm ist schon vor der Katalyse vorhanden und kann der Spezies  $\mathbf{32^H}$  zugeordnet werden. Die anderen beiden Spezies bei  $\delta = -10.96$  und  $-12.06$  ppm sind in der Verschiebung sehr ähnlich zu dem Signal für  $\mathbf{32^H}$ , weshalb diese auf die beiden oben beschriebenen Spezies mit teilweise oder komplett hydrierten Rückgrat zurückgeführt werden können. Das Fehlen des dritten Signals bei Acetophenon kann durch die geringe Konzentration der verschiedenen Komplexe oder die Probenvorbereitung, bei der es unter Umständen zu einem Eintrag von Luft gekommen ist, erklärt werden.

Die hier gezeigten Ergebnisse bestätigen die aus den ESI-MS Messungen gezogenen Schlussfolgerungen, dass sich während der Katalyse durch Substratanlagerung eine nicht koordinierende Imidazolium-Seitenkette bilden kann. Ein Komplex dieser Art wurde im vorherigen Kapitel mit Komplex  $\mathbf{39}$ , in dem ebenso eine freie Imidazolium-Gruppe im Komplex vorliegt, beschrieben. Das Rückgrat dieses nicht koordinierenden Liganden kann dann in Lösung hydriert werden, was nach Koordination des Liganden zu dem zweiten Hydrid-Signal führt. Das dritte Hydrid-Signal, welches auch in der Hydrierung von Phenol das Signal der geringsten Intensität ist, kann durch ein zweites Durchlaufen des oben beschriebenen Pfades erklärt werden. Die in der Reaktionslösung nach Katalyse gefundenen Spezies sind in Abbildung 2.14 dargestellt.



**Abbildung 2.14** In der Reaktionslösung nach Katalyse identifizierte Spezies.

Die Koordination des Substrates an das Metallzentrum findet wahrscheinlich durch den Sauerstoff statt, welcher bei genügend hoher Affinität und somit hoher Basizität eine stärkere Bindung zu diesem ausbilden kann und somit die Reaktionsgeschwindigkeit stark herabsetzt (siehe Schema 2.14). Dieser Effekt wurde bereits im vorhergehenden Unterkapitel für alkoholische Substrate beobachtet und ist in Einklang mit den hier gezeigten Schlussfolgerungen. In einem Komplex, in dem das Substrat und das Hydrid eine Bindung an den Metallkomplex eingehen und anschließend über komplexe Wege eine reduktive Eliminierung stattfinden kann, bildet sich eine Ru(0) Spezies, welche durch Amalgambildung aus der Reaktionslösung entfernt werden kann. Dies würde erklärt die stark herabgesetzte Aktivität bei Zugabe von Quecksilber. Der Effekt, dass trotz Beibehaltung eines mononuklearen Komplexes ein Vergiftungstest die Aktivität stark verringert, wurde in der Literatur bereits an einer Pd-katalysierten Kupplung in Wasser beschrieben.<sup>[27]</sup>



**Schema 2.14** Postulierte Koordination des Substrates nach Dekoordination eines Imidazols.

Trotz der hier präsentierten Ergebnisse ist zu sagen, dass eine Unterscheidung zwischen homogenem und heterogenem Reaktionsmechanismus äußerst schwierig erscheint.<sup>[28]</sup> Aus diesem Grund sind die oben angeführten Annahmen und Schlussfolgerungen durchwegs als Vorschläge, die sich jedoch auf experimentelle Arbeiten stützen, zu werten. Obwohl die ersten Experimente klar auf einen partikelbasierten Mechanismus hingedeutet haben, muss durch die durchgeführten Messungen eine Bildung solcher katalytisch aktiven Partikel ausgeschlossen. Anhand der Messungen im ESI-MS und <sup>1</sup>H NMR liegt die Schlussfolgerung nahe, tatsächlich einen homogenen, durch einen mononuklearen Komplex katalysierten, Mechanismus vorliegen zu haben. Trotzdem konnte der Vergiftungstest mit Quecksilber die Aktivität stark verringern.

## 2.8 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass der wasserlösliche Ruthenium bis-NHC-Komplex als Prekatalysator zur vollständigen Hydrierung von Aromaten eingesetzt werden kann. Dabei waren die eingesetzten Substrate mit sauerstoffhaltigen Gruppen funktionalisiert. Die Reaktion konnten in Wasser durchgeführt werden. Durch eine der Katalyse vorgelagerte Hydrierung des Komplexes ohne Substratzugabe konnte die anfänglich beobachtete Induktionsperiode umgangen werden. Während dieser Hydrierung bildeten sich zwei neue Spezies, welche sich beide von dem eingesetzten Komplex durch den labilen Liganden unterschieden. In einer Spezies wurde das Chlorid durch Wasser, in der zweiten Spezies durch ein Hydrid ersetzt. Beide neue Komplexe konnten durch ESI-MS,  $^1\text{H}$  NMR und UV-Vis charakterisiert und durch DFT-Rechnungen bestätigt werden. Bildung von Partikeln, wie ursprünglich durch den Quecksilber-Test vermutet, konnte durch TEM Messungen nicht nachgewiesen werden. Diese konnte nur nach verlängerter Exposition des aktiven Katalysators an Luft durch Oxidation zu Partikeln festgestellt werden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die aktive Spezies ein in homogener Lösung vorhandener monometallischer Komplex ist.

Das Katalyseprotokoll wurde mit Phenol und Acetophenon optimiert. Es wurde gezeigt, dass sowohl Substratkonzentration, Druck und vor allem die Temperatur Einfluss auf die Aktivität des Katalysators haben. An einem breiteren Substratspektrum wurden dann die Grenzen des Protokolls ausgelotet. Dabei zeigte sich, dass eine hohe Konzentration an nukleophilen Alkoholen die aktive Spezies leicht inhibitiert und zu langsameren Reaktionen führt. Ebenso haben der Aktivierungsgrad und die Löslichkeit der Substrate großen Einfluss auf das Ergebnis der Katalyse.

Nach einer katalytischen Hydrierung wurde die Reaktionslösung erneut charakterisiert. Auch hier konnte für Phenol keine Partikelbildung nachgewiesen werden, für Acetophenon konnte man jedoch Partikel finden, welche vermutlich durch Oxidation durch das Substrat aus dem aktiven Katalysator generiert wurden. Im ESI-MS konnten Massen bei  $m/z = +2$  und  $+4$  gefunden werden, was für eine Hydrierung des Rückgrats der NHC-Liganden spricht. Ebenso konnten durch  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie die neuen Spezies beobachtet werden. Mechanistisch lässt sich daraus ableiten, dass a) die Bindung des Substrates bevorzugt über eine

alkoholische Funktionalität stattfindet und b) durch die Substratkoordination eine Dekoordination eines Seitenarmes des chelatisierenden NHC-Liganden stattfindet, welche diesen Seitenarm zur Hydrierung aktiviert. Generell wurde in diesem Kapitel ein einfaches und effektives Protokoll zur Hydrierung von sauerstoffhaltigen Aromaten, welche eine Relevanz in der weiteren Veredelung von Biomasse haben, erarbeitet werden. Dabei ist dies das erste Beispiel für eine solche Hydrierung durch einen in homogener Lösung vorliegenden monometallischen Katalysator.

Zukünftige Arbeiten könnten hier auf eine genaue Untersuchung des Mechanismus abzielen. Ein eindeutiges Verständnis des Zusammenspiels des aktiven Katalysators, des Substrates und des Lösungsmittels, welches sehr großen Einfluss zu besitzen scheint, könnte für eine Optimierung des Katalysators und auch für die Optimierung des katalytischen Protokolls von sehr großem Nutzen sein.

Des Weiteren ist ein Recycling des Katalysators von sehr großem Interesse, insbesondere für einen Einsatz im großtechnischen Maßstab. Hierzu könnte, durch genaueres Verständnis der aktiven Spezies und des Mechanismus, entweder der Katalysator zu einer erhöhten Luftstabilität getrimmt werden, welche eine Extraktion der Produkte mit organischen Lösungsmitteln ermöglichen würde. Der Katalysator könnte allerdings auch auf einer Oberfläche immobilisiert werden, was eine Abtrennung des Katalysators sehr vereinfacht und sogar eine kontinuierliche Reaktionsführung erlauben könnte.

## 2.9 Literatur

- [1] C. Wolfram, O. Shelef, P. Gertler, *How will Energy Demand develop in the Developing World?*, Energy Institute at Haas, Berkeley, **2012**.
- [2] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, H. Hofbauer, *Energie aus Biomasse. Grundlagen, Techniken, Verfahren*, Springer Verlag, **2009**.
- [3] B. Pieprzyk, *Globale Energienutzung – Potenziale und Nutzungspfade*, Agentur für Eneuerbare Energien, Berlin, **2009**.
- [4] a) J. O. Metzger, A. Hüttermann, *Naturwissenschaften* **2009**, *96*, 279-288; b) J. Zakzeski, P. C. A. Bruijninx, A. L. Jongerius, B. M. Weckhuysen, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552-3599.
- [5] C. Hill, *Wood Modification. Chemical, Thermal, and Other Processes*; John Wiley & Sons: Chichester, U.K., **2006**; b) Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J. *Ind. Crops Prod.* **2004**, *20*, 131.
- [6] J. J. Bozell, J. E. Holladay, D. Johnson, J. F. White, *Top Value Added Candidates from Biomass, Volume II: Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*; Pacific Northwest National Laboratory, Richland, WA, **2007**.
- [7] S. Y. Lin, I. S. Lin, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; 5th ed., Vol. 15, p 305; VCH, Weinheim, Germany, **1990**.
- [8] a) G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044-4098; b) T. Barth, M. Kleinert, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, *31*, 773.
- [9] M. P. Pandey, C. S. Kim, *Chem. Eng. Technol.* **2011**, *34*, 29-41.
- [10] V. M. Roberts, V. Stein, T. Reiner, A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5939-5948.
- [11] J. M. Nichols, L. M. Bishop, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12554-12555.
- [12] A. G. Sergeev, J. F. Hartwig, *Science* **2011**, *332*, 439-443.
- [13] S. K. Hanson, R. T. Baker, J. C. Gordon, B. L. Scott, D. L. Thorn, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5611-5618.
- [14] S. Son, F. D. Toste, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3791-3794.
- [15] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, VCH, New York, **1993**.

- [16] A. Gual, C. Godard, S. Castellón, C. Claver, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 11499-11512.
- [17] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3757-3778.
- [18] D. Gonzalez-Galvez, P. Lara, O. Rivada-Wheelaghan, S. Conejero, B. Chaudret, K. Philippot, P. W. N. M. van Leeuwen *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 99-105.
- [19] P. Lara, K. Philippot, B. Chaudret, *ChemCatChem* **2013**, 5, 28-45.
- [20] L. Plasseraud, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 539, 163-170.
- [21] M. Faure, A. Tesouro Vallina, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 621, 103-108.
- [22] a) G. Süss-Fink, M. Faure, T. R. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 99-101; b) G. Laurency, M. Faure, L. Vieille-Petit, G. Süss-Fink, T. R. Ward, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 1073-1077.
- [23] P. Foley, R. Dicosimo, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6713.
- [24] S. Ogo, T. Abura, Y. Watanabe, *Organometallics* **2002**, 21, 2964–2969.
- [25] A. Denicourt-Nowicki, B. L\_ger, A. Roucoux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 13510-13517.
- [26] H. Syska, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 703, 56-62.
- [27] Beispiele für homogene Reaktionen, die durch Hg inhibiert wurden: a) J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3693-3703; b) A. N. Marziale, D. Jantke, S. H. Faul, T. Reiner, E. Herdtweck, J. Eppinger, *Green Chem.* **2011**, 13, 169-177.
- [28] a) J. A. Widegren, R. Finke, *J. Mol. Catal. A* **2003**, 198, 317-341; b) P. J. Dyson, *Dalton Trans.* **2003**, 2964-2974; c) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1536–1554.

## **Kapitel 3**

Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff  
anhand einer Ameisensäure / Hydrogencarbonat –  
Plattform durch wasserlösliche bis-NHC-Komplexe

## 3.1 Einleitung und Motivation

### 3.1.1 Wasserstoff als Energieträger der Zukunft

Wasserstoff ist das häufigste Element des Universums und auch auf der Erde ubiquitär vorhanden. Dabei ist Wasserstoff jedoch größtenteils in Verbindungen, wie etwa in Wasser oder Kohlenwasserstoffen, gespeichert. Aufgrund seines hohen Energieinhalts in elementarer Form wird Wasserstoff als einer der vielversprechendsten Energieträger der Zukunft gehandelt.<sup>[1]</sup> Die Erzeugung von Wasserstoff hat in den letzten Jahren viel Beachtung gefunden. So wurden bereits sehr innovative und nachhaltige Wege entwickelt, um Wasserstoff mittels solarchemischen oder elektrolytischen Methoden aus seinen Verbindungen freizusetzen. Einige zentrale, jedoch noch offene Punkte in einer Wasserstoff-basierten Technologie sind die effiziente Speicherung, der Transport sowie die sichere Handhabung. Gasförmiger Wasserstoff besitzt nur eine geringe volumetrische Energiedichte (0.003 kWh/l bei Normaldruck, 0.53 kWh bei 200 bar und 1.855 kWh bei 700 bar).<sup>[2]</sup> Es wird daher ersichtlich, dass die Nutzung von gasförmigem Wasserstoff ökonomisch begrenzt ist. Es gab bisher einige Ansätze, um diese Limitierung zu umgehen. Dabei werden bis heute Tanksysteme für gasförmigen oder auch flüssigen Wasserstoff bevorzugt, obwohl diese einige Nachteile, wie die Notwendigkeit von Druckgasflaschen oder den hohen Energieaufwand für kryogene Speicherung, mit sich bringen. Viel diskutiert sind neben der Speicherung als Wasserstoffgas oder verflüssigter Wasserstoff auch verschiedene physikalische und chemische Speichermethoden.

Die physikalische Wasserstoffspeicherung beruht hauptsächlich auf der Adsorption von Wasserstoff auf Materialien mit sehr großen Oberflächen oder Hohlräumen.<sup>[3]</sup> Gut erforscht sind Metallhydride als Speichermedium. Dabei kann bei geeigneten Systemen ein Kubikmeter Metallhydrid mehr Wasserstoff, als in einem Kubikmeter verflüssigtem Wasserstoff vorhanden ist, aufnehmen. Diese Form der Speicherung ist jedoch kostenintensiv und mit den gängigen Metallhydriden auch zu aufwändig, um wirtschaftlich eingesetzt zu werden.<sup>[4]</sup> Weitere aktuell diskutierte Speichermöglichkeiten sind etwa MOFs, Polymere oder Clathrate.<sup>[5]</sup>

Die chemische Wasserstoffspeicherung unterscheidet sich von der physikalischen insbesondere darin, dass der Wasserstoff in der gespeicherten Form nicht mehr

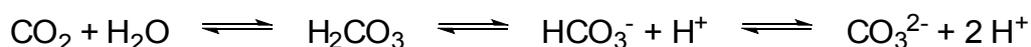
elementar vorliegt, sondern in einer Verbindung, aus der bei Bedarf der Wasserstoff wieder freigesetzt oder welche direkt als Energiequelle oder Ressource genutzt werden kann. Im weiteren Sinne sind somit auch Verfahren, durch die Wasserstoff etwa zu Ammoniak oder Methan umgesetzt werden kann, Methoden zur chemischen Wasserstoffspeicherung. Wasserstoff, welcher in elementarer Form wieder verwertbar ist, chemisch zu speichern, wird aktuell über verschiedene Methoden diskutiert, so etwa die Speicherung als Aminoboran, Methanol oder auch Ameisensäure.<sup>[6]</sup>

### 3.1.2 Chemische Speicherung von Wasserstoff in Form von Ameisensäure

Wie oben erwähnt ist eine durchaus vielversprechende Möglichkeit zur Wasserstoffspeicherung der Einsatz von Ameisensäure, welche 4,4 wt% und 53 g/L Wasserstoff enthält.<sup>[7]</sup> Dabei ist CO<sub>2</sub>, welches ebenfalls sehr gut verfügbar ist, der Wasserstoffträger. Die Ameisensäure kann in Gegenwart eines entsprechenden Katalysators durch die Hydrierung von CO<sub>2</sub> mit molekularem Wasserstoff gebildet werden. Bei Bedarf kann Wasserstoff durch katalytische Zersetzung wieder freigesetzt werden. Die Bildung von Ameisensäure aus CO<sub>2</sub> und Wasserstoff ist mit einer Enthalpie von  $\Delta H_{298} = -31.6 \text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm.<sup>[8]</sup> Die Thermodynamik kann weiter auf die Seite der Ameisensäure verschoben werden, indem diese durch Zugabe einer Base als Formiat aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Eine Zugabe von Aminen, durch welche die Ameisensäure zu Formamiden umgesetzt wird, ist ebenfalls bekannt.<sup>[9]</sup>

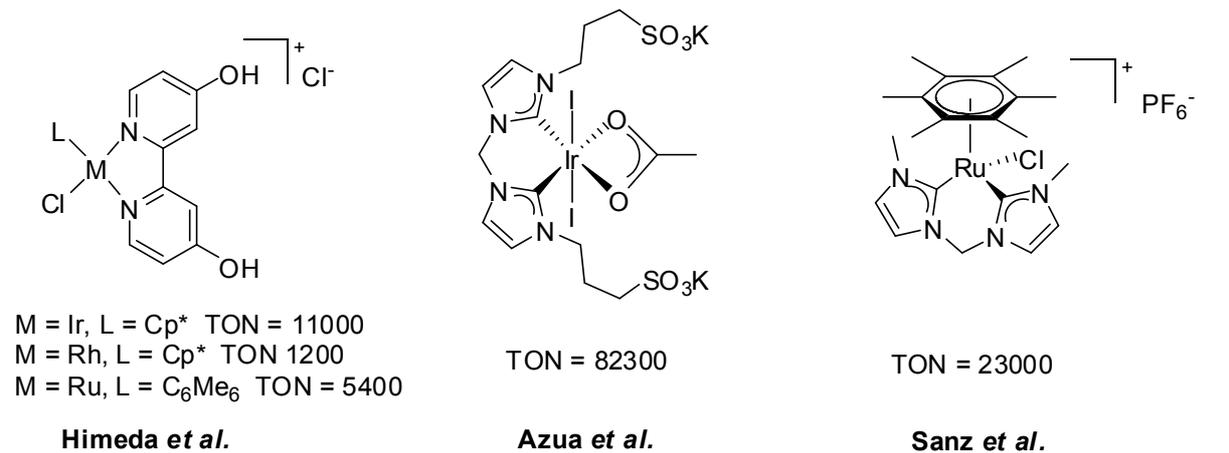
Inoue *et al.* waren die Ersten, die bereits 1976 berichteten, dass in Gegenwart einer Base (z. B. NaOH, NaHCO<sub>3</sub> oder NMe<sub>3</sub>) Übergangsmetallkomplexe aus 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) und PPh<sub>3</sub>, wie beispielsweise [Pd(dppe)<sub>2</sub>], [Ni(dppe)<sub>2</sub>], [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], [RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], [RuH<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] und [IrH<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], die Bildung von Ameisensäure aus CO<sub>2</sub> und Wasserstoff katalysieren. Dabei wurde bei einem Druck von 25 bar und bei Raumtemperatur in Benzol gearbeitet und nach 20 h Umsatzzahlen von 12 bis 87 erhalten. Die Zugabe von bereits sehr geringen Mengen an Wasser führte zu einer Beschleunigung der Reaktion.<sup>[10]</sup>

Bereits ab 1999 konnten Ferenc Joó und Mitarbeiter in einigen Publikationen zeigen, dass Hydrogencarbonate eine hervorragende Alternative zu gasförmigem CO<sub>2</sub> darstellen.<sup>[11-14]</sup> So konnte mit wasserlöslichen Rutheniumkomplexen als Katalysatoren die Reduktion zu Formiat realisiert werden. Auch Beller *et al.* konnten im Jahre 2011 zeigen, dass diese Reaktionsführung für eine Speicherung von Wasserstoff hervorragend geeignet ist.<sup>[15]</sup> Eine Betrachtung des CO<sub>2</sub>/Carbonat-Gleichgewichts in wässriger Lösung (Schema 3.1) führt vor Augen, dass die Verteilung der verschiedenen Spezies in Lösung stark von pH und Druck abhängig ist.



**Schema 3.1** Verteilung der verschiedenen Spezies im CO<sub>2</sub>/Carbonat-Gleichgewicht in wässriger Lösung.

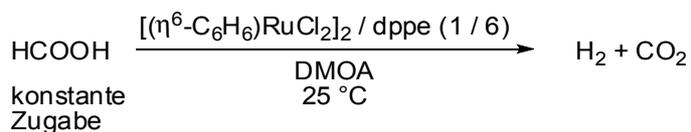
Dieses Konzept hat den Vorteil, dass feste Hydrogencarbonate sehr leicht zu handhaben sind und außerdem eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen. Die gebildete Hydrogencarbonatlösung kann dann durch einfache Hydrierung in eine Formiatlösung umgewandelt werden. In den letzten Jahren wurden einige Katalysatoren entwickelt, die diese Reaktion beschleunigend unterstützen. Darunter sind beispielsweise Halbsandwichkomplexe von Rhodium, Ruthenium und Iridium mit 4,4'-Dihydroxy-2,2'-Bipyridin von Himeda *et al.*<sup>[16]</sup>, oder ein von Tanaka *et al.* vorgestellter Iridium-Pincer-Trihydrid Katalysator<sup>[17]</sup>. Von Katalysatoren mit *N*-heterocyclischen Carbenliganden wurden bis heute nur zwei Beispiele von der Gruppe um Peris publiziert. Beschrieben sind Komplexe mit Ruthenium und Iridium, welche die (Transfer-) Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Formiat, allerdings nur unter extremen Bedingungen, katalysieren.<sup>[18,19]</sup> Exemplarisch sind einige aktive Katalysatoren in Abbildung 3.1 dargestellt.



**Abbildung 3.1** Von Himeda *et al.*, Azua *et al.* und Sanz *et al.* vorgestellte Katalysatoren zur Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure.

### 3.1.3 Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure

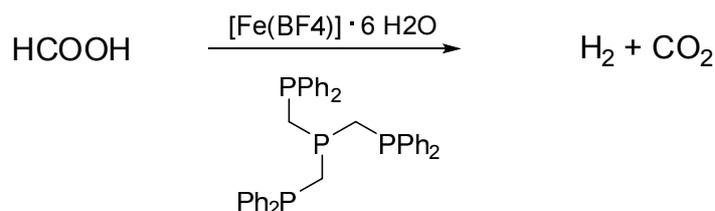
Katalysatoren, welche die Rückreaktion und damit Freisetzung von Wasserstoff aus Ameisensäure katalysieren, wurden maßgeblich von den Gruppen um Beller<sup>[20]</sup> und Laurency<sup>[21]</sup> entwickelt. Als sehr innovativ hat sich dabei der Einsatz von Rutheniumkatalysatoren, welche unter bestimmten Bedingungen ebenfalls die Hydrierung katalysieren, gezeigt. Ebenso wurde von einem Rhodiumkatalysator, welcher mit den Liganden Cp\* und 2,2'-Bipyridin koordiniert ist, berichtet.<sup>[22]</sup> Beller konnte zeigen, dass auch ein langfristiger Einsatz eines Katalysators, der *in situ* aus einer Ruthenium-Vorstufe und dem dppe-Liganden gebildet wird, möglich ist. Dabei wurde eine TON von über einer Million nach 45 Tagen bei Reaktion in Dimethyloctylamin (DMOA) und Raumtemperatur erhalten. Nach dieser Zeit wurde die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionsführung ist in Schema 3.2 dargestellt.<sup>[23]</sup>



**Schema 3.2** Zersetzung von Ameisensäure zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> wie von der Gruppe um Beller vorgestellt.<sup>[19]</sup>

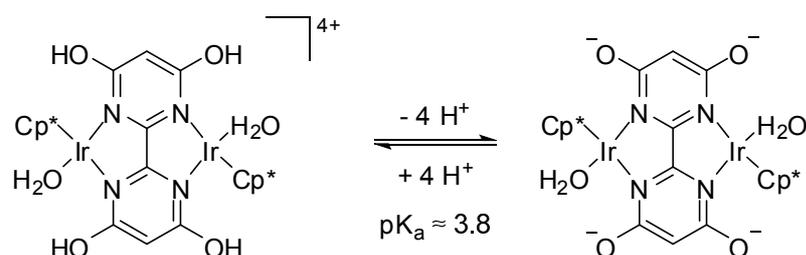
Ebenso konnte Beller zeigen, dass der Einsatz von Eisenkatalysatoren zur Zersetzung von Ameisensäure in polaren Lösungsmitteln wie Propylencarbonat (PC)

möglich ist. Hierzu wurde die Eisenvorstufe mit einem vierzähligen Phosphanliganden umgesetzt und dann für die Zersetzung von Ameisensäure verwendet (siehe Schema 3.3).<sup>[24]</sup> Es ist bemerkenswert, dass die Reaktion auch ohne Zugabe eines aktivierenden Amins abläuft. Der Katalysator ist jedoch sehr sensitiv. Es zeigte sich eine reduzierte Aktivität bei Zugabe von Wasser und eine komplette Unterdrückung der Aktivität bei Zugabe von Natriumchlorid.



**Schema 3.3** Zersetzung von Ameisensäure zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  mit einem Eisenkatalysator.<sup>[24]</sup>

Erst kürzlich wurde ein, durch reversible Protonierung steuerbarer, Iridiumkatalysator von Hull *et al.* beschrieben.<sup>[25]</sup> Dieser Katalysator ist sowohl in der Hydrierung von  $\text{CO}_2$  als auch in der Zersetzung von  $\text{HCOOH}$  äußerst aktiv. Auch hier ist die Zugabe von Aminen nicht notwendig. Die Reaktionen können zudem in wässrigen Lösungen durchgeführt werden. Es konnten außerdem zwei sukzessive Zyklen in der Hydrierung und Zersetzung durchlaufen werden und somit ein erster Ansatz zu einem Recycling des Katalysators gezeigt werden. Dieser ist in seiner protonierten und deprotonierten Form in Schema 3.4 dargestellt.



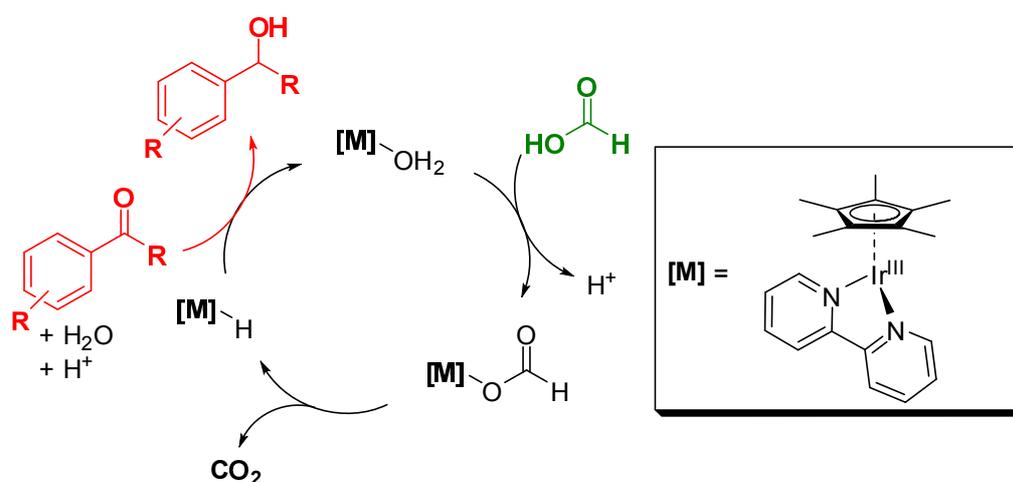
**Schema 3.4** Reversible Protonierung des von Hull *et al.* vorgestellten zweikernigen Iridiumkatalysators.<sup>[25]</sup>

### **3.1.4 Zielsetzung**

Ziel dieser Arbeit ist es, basierend auf den in Kapitel 1 beschriebenen Komplexen, welche den von Himeda oder Hull verwendeten Komplexen mit dem bpy-Liganden stark ähneln, ein Protokoll zur katalytischen Zersetzung von Ameisensäure, sowie zur Hydrierung von Hydrogencarbonat zu entwickeln. Dabei soll das Protokoll in wässriger Lösung ohne Zusatz von Hilfsstoffen wie etwa Aminen, durchführbar sein und das katalytische System durch den Einsatz des stabilisierenden Liganden zudem eine sehr gute Stabilität aufweisen. Dadurch wird ein Einsatz dieser Systeme in einem breiten Spektrum ermöglicht.

### 3.2 Erste Experimente in der Transferhydrierung

Die strukturelle Ähnlichkeit der hier dargestellten Komplexe mit den von Ogo *et al.* beschriebenen Komplexen des Typs  $[(\eta^5\text{- oder } \eta^6\text{-Aren})\text{M}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]$  und die Aktivität der Komplexe in der Transferhydrierung von Ketonen in Wasser mit Formiat als Wasserstoffquelle ließ vermuten, dass die hier entwickelten bis-NHC-Komplexe ähnliche Aktivitäten aufweisen.<sup>[26-28]</sup> Der von Ogo *et al.* postulierte Mechanismus ist für den Komplex  $[\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{SO}_4)$  in Schema 3.5 gezeigt.

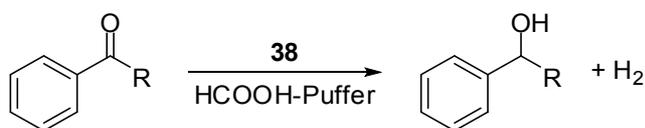


**Schema 3.5** Von Ogo *et al.* vorgeschlagener, vereinfachter Mechanismus zur Transferhydrierung von Ketonen durch einen Komplex mit dem  $[\eta^5\text{-Cp}^*\text{Ir}(\text{bpy})]$  Motiv.

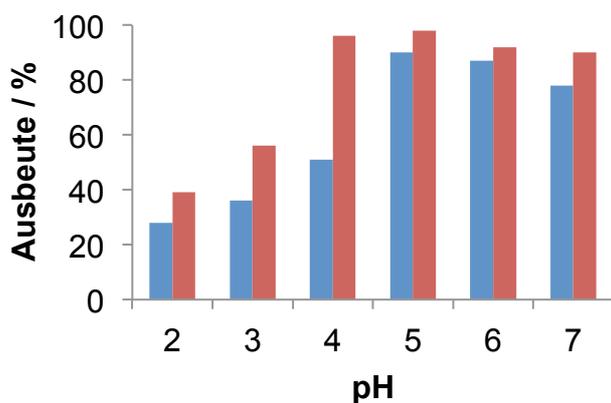
Dabei bildet sich als Intermediat eine Hydrid-Spezies, welche in Wasser stabil ist und durch die Gruppe um Ogo sowohl kristallographisch als auch durch  $^1\text{H}$ - und  $^2\text{D}$ -NMR Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden konnte. Der hier beschriebene Mechanismus verläuft nur bei niedrigen pH-Werten in zufriedenstellendem Maße. Bei höheren pH-Werten findet die Bildung einer sehr stabilen Hydroxid-Spezies, welche den Zyklus unterbricht, statt.

Erste Versuche in der Transferhydrierung von Acetophenon mit Formiat als Wasserstoffquelle liefen erfolglos. Nach Extraktion der Reaktionslösung konnte lediglich Acetophenon selbst isoliert werden. Ein Signal bei etwa 4.5 ppm deutete jedoch stark auf die Bildung von elementarem Wasserstoff hin. Ein Wechsel des Substrates zu dem sowohl besser löslichen als auch stark aktivierten  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoroacetophenon lieferte dann jedoch, in Abhängigkeit vom pH, durchaus gute Umsätze (siehe Schema 3.6). In allen hier durchgeführten Experimenten konnte die

Bildung von Wasserstoff eindeutig nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Transferhydrierung sind in Abbildung 3.2 gezeigt.

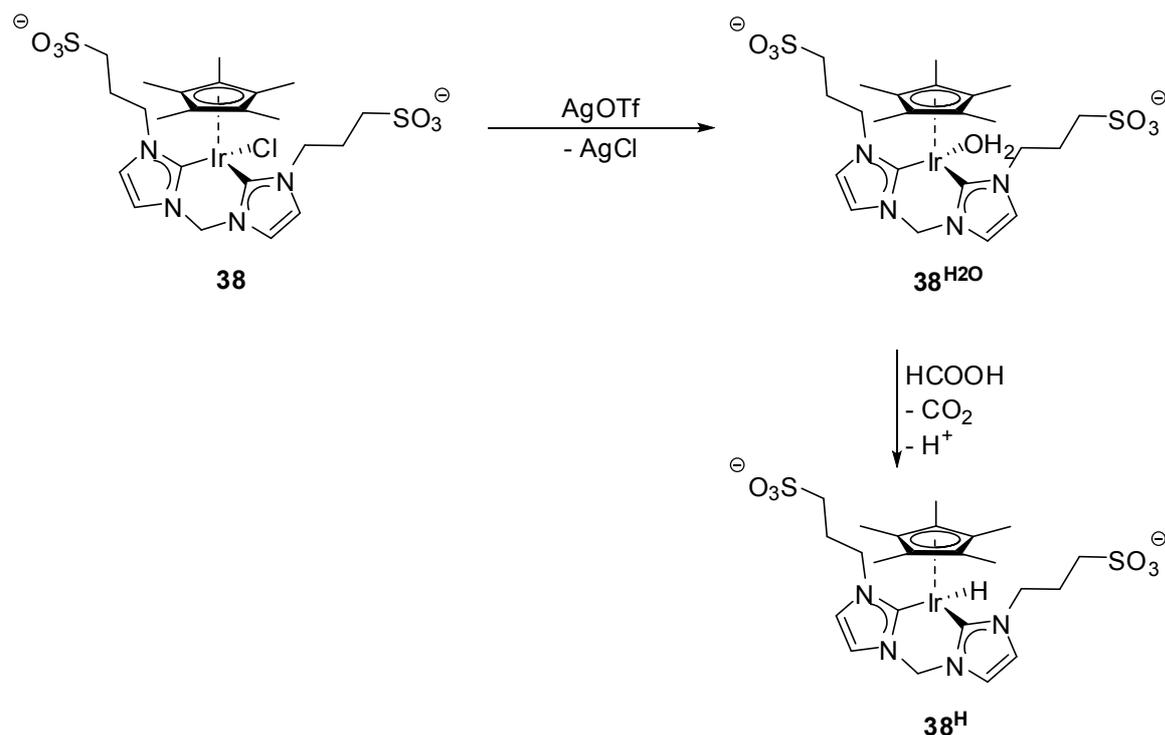


**Schema 3.6** Transferhydrierung von Acetophenon ( $R = \text{CH}_3$ , kein Umsatz) und  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoroacetophenon ( $R = \text{CF}_3$ , gute Aktivität) mittels **38** in wässrigem Formiat-Puffer.



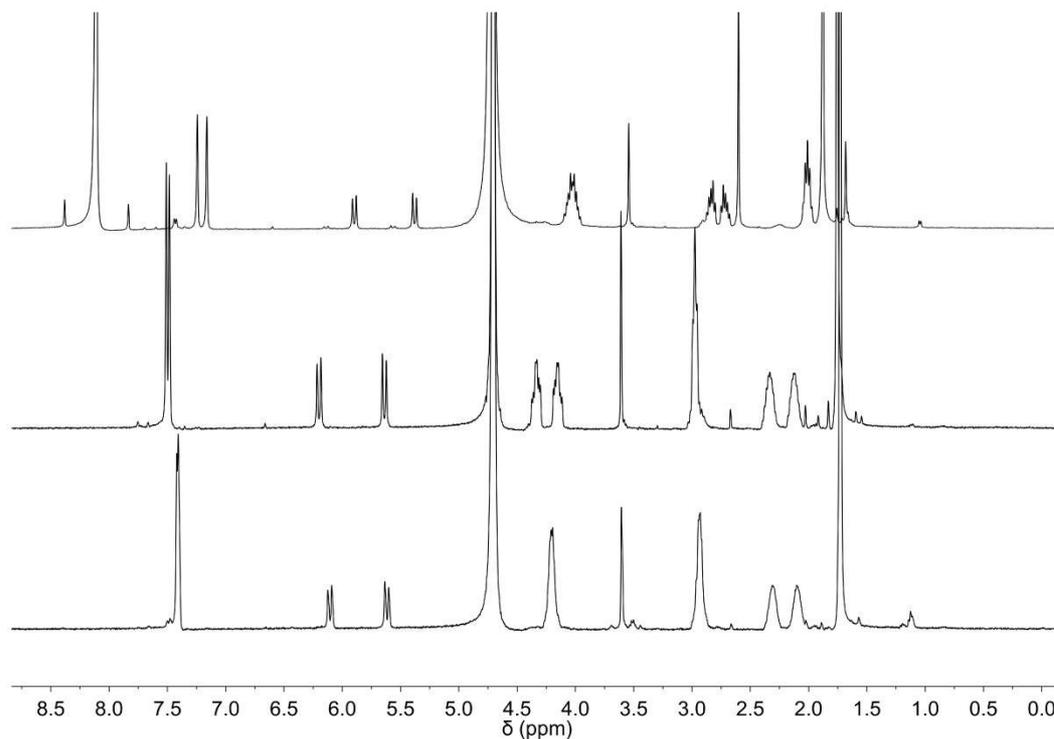
**Abbildung 3.2** Ergebnisse der Transferhydrierung von  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoroacetophenon mit **38** (blau: 0.5 mol%, rot: 1.0 mol%) in Wasser in Abhängigkeit des pH-Wertes.

Ebenso konnte die Bildung eines Hydrids mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie und ESI-MS in einem Experiment nachgewiesen werden, in welchem **38** zuerst mit AgOTf zur Abstraktion des Chlorids zur Spezies  $\mathbf{38}^{\text{H}_2\text{O}}$  umgesetzt wurde. Anschließend wird Ameisensäure zur Bildung des Hydridkomplexes  $\mathbf{38}^{\text{H}}$  zugegeben (siehe Schema 3.7).

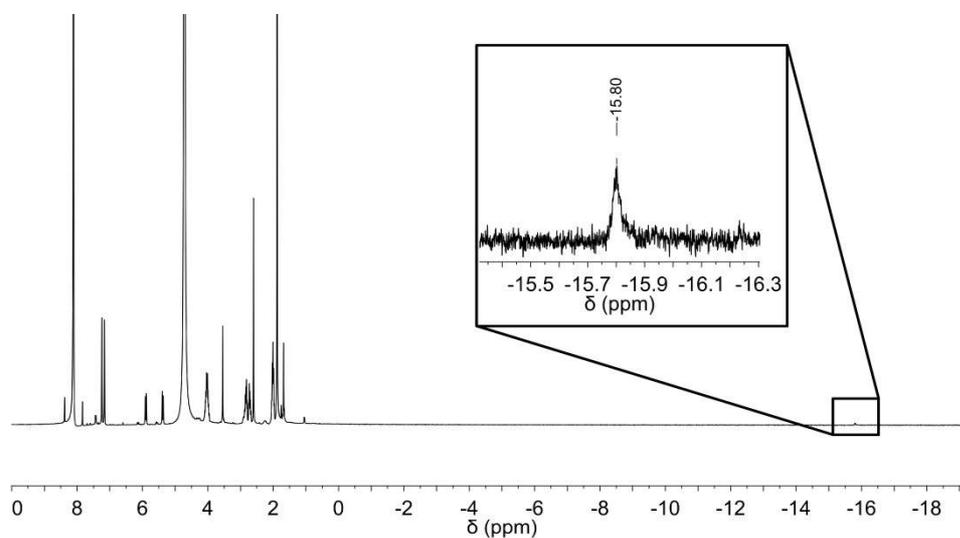


**Schema 3.7** Reaktion von **38** mit AgOTf zur Bildung von **38<sup>H<sub>2</sub>O</sup>** und Ameisensäure zur Bildung von **38<sup>H</sup>**.

Anhand der  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie ist zu erkennen, dass **38** quantitativ mit AgOTf unter Abstraktion des Chlorid-Liganden zur Bildung der Spezies **38<sup>H<sub>2</sub>O</sup>** reagiert. Die charakteristischen Signale erfahren eine Verschiebung im Vergleich zum Ausgangskomplex, was zusammen mit der unterschiedlichen Aufspaltung der alkyliischen Signalgruppen, ein eindeutiger Hinweis auf die Reaktion ist. Im ESI-MS ist im positiven Modus durch das intensive Signal bei  $m/z = 719.3$  ( $[\mathbf{38}\text{-Cl-Na+H}]^+$ ) und  $m/z = 741.2$  ( $[\mathbf{38}\text{-Cl}]^+$ ) zu erkennen, dass entweder eine freie Koordinationsstelle generiert wurde oder der dort gebundene Ligand, entweder Wasser oder das sehr schwach gebundene Triflat-Anion, sehr leicht dissoziiert. Durch die Umsetzung mit Ameisensäure erfahren die Signale erneut eine deutliche Verschiebung, wobei auch hier die Reaktion quantitativ verläuft. Im ESI-MS ist im negativen Modus eindeutig die Bildung des Hydrids durch das Auftreten eines sehr intensiven Signals bei  $m/z = 719.4$  für  $[\mathbf{38}\text{-Cl-Na+H}]^-$  zu erkennen. Im  $^1\text{H}$  NMR ist das Hydrid bei  $\delta = -15.80$  ppm zu beobachten. Dieses Signal ist jedoch von geringerer Intensität als die anderen Signale, da das Hydrid einem Austausch mit dem Lösungsmittel  $\text{D}_2\text{O}$  unterliegt (siehe Abbildungen 3.3 und 3.4).

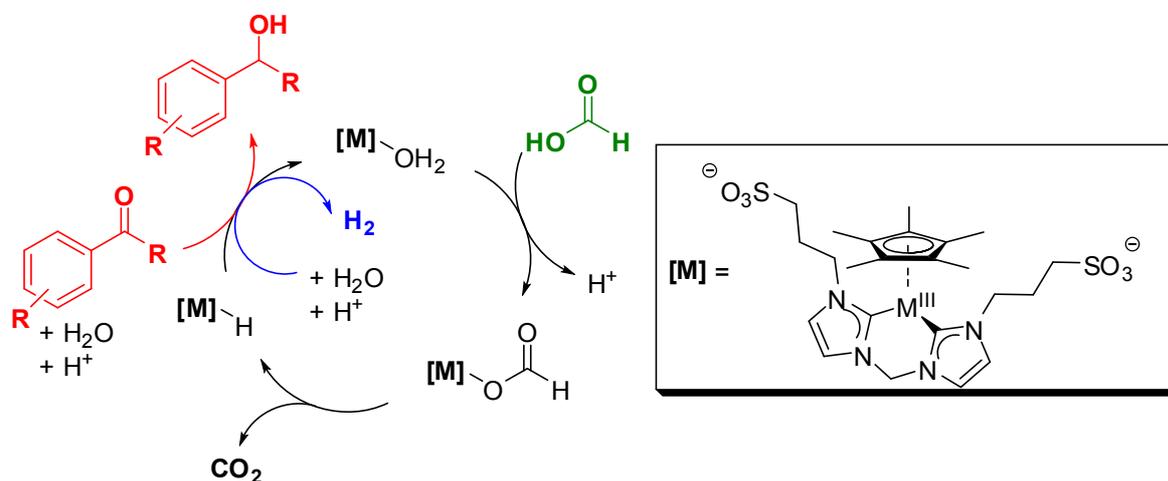


**Abbildung 3.3** Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der gebildeten Iridium-Spezies, von unten nach oben:  $38$ ,  $38^{\text{H}_2\text{O}}$  und  $38^{\text{H}}$ .



**Abbildung 3.4**  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von  $38^{\text{H}}$ , das Hydrid-Signal bei  $\delta = -15.80$  ppm ist vergrößert dargestellt.

Aufgrund der hier erhaltenen Ergebnisse muss der angenommene Mechanismus zur Hydrierung von Ketonen mit dem NHC-Katalysator um eine Nebenreaktion, nämlich die Bildung von  $H_2$ , erweitert werden. Der postulierte Mechanismus ist in Schema 3.8 gezeigt.



**Schema 3.8** Erweiterter Mechanismus zur Transferhydrierung (rot) und Wasserstoffbildung (blau) mit den hier eingesetzten bis-NHC-Komplexen.

Die Bildung des Hydrids verläuft analog zu den literaturbekannten Systemen durch die Decarboxylierung des Formiats, welches am Komplex gebunden ist. Dieser Hydridkomplex hat nun jedoch zwei alternative Wege um abzureagieren. Einerseits kann, wie von Ogo *et al.* beschrieben, das Hydrid auf das Carbonyl-C Atom eines Ketons übertragen werden und somit das Keton nach Protonierung zum Alkohol reduziert werden. Andererseits kann eine Protonierung des Komplexes selbst erfolgen, welche zur Bildung von molekularem Wasserstoff führt. In beiden Fällen bildet sich am Komplex eine freie Koordinationsstelle. Dort kann erneut Formiat angelagert werden und der Komplex wieder in den Zyklus eintreten. Wenn das Substrat in Wasser nicht sehr gut löslich und obendrein wenig aktiviert ist, ist die Bildung von Wasserstoff sehr stark bevorzugt. Diese Route wird zudem durch einen niedrigen pH-Wert unterstützt. Hierbei wird selbst die Hydrierung des aktivierten Ketons  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoroacetophenon stark unterdrückt. Aufgrund dieser Ergebnisse erscheint es sehr plausibel, die im Zuge dieser Arbeit entwickelten bis-NHC-Komplexe auf ihre Eignung als Katalysatoren in der Erzeugung von Wasserstoff aus Ameisensäure, hin zu untersuchen und geeignete Protokolle für diese Reaktion zu entwickeln.

### 3.3 Zersetzung von Ameisensäure zu Wasserstoff und Kohlendioxid

#### 3.3.1 Allgemeine Bemerkungen und experimentelle Details

Die Zersetzung von Ameisensäure zu Wasserstoff und Kohlendioxid kann durch die Entstehung von gasförmigen Produkten über zwei Wege analysiert und quantifiziert werden. Dabei kann man durch einen Anstieg des Drucks in einem geschlossenen System bei gegebener Temperatur das entstandene Gasvolumen und somit die Stoffmenge berechnen. Die Reaktionen werden für diesen Typ der Umsatzbestimmung in einer *Fischer-Porter-Bottle* mit einem Gesamtvolumen von 100 ml in 10 ml Lösung durchgeführt. Der Gasraum hat somit ein Volumen von 90 ml. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass man zwar mit realen Gasen arbeitet, man jedoch eine Berechnung in sinnvollem Umfang lediglich für ideale Gase vornehmen kann. Bei den hier eingesetzten Temperaturen, die größer als 298 K sind, und den dabei durchwegs niedrigen Drücken von <10 bar ist die Berechnung der Stoffmenge für ideale Gase nicht mit einem zu großen Fehler behaftet. Da bei der Zersetzung eines Moleküls Ameisensäure zwei Moleküle Gas, nämlich CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>, entstehen muss die so erhaltene Stoffmenge für Wasserstoff, was exakt der zersetzten Stoffmenge Ameisensäure entspricht, noch durch den Faktor 2 geteilt werden. Somit kann für die Berechnung der erzeugten Stoffmenge Wasserstoff die folgende Formel verwendet werden.

$$n_{H_2} = \frac{p_{gesamt} * V}{R * T * 2} \quad (1)$$

Dabei ist  $p_{gesamt}$  der Druckanstieg im Reaktionsgefäß,  $V$  das Volumen des Gasraums im Reaktionsgefäß,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Aus der so erhaltenen generierten Stoffmenge Wasserstoff kann dann bei bekannter Katalysatorkonzentration und somit Katalysatorstoffmenge nach einer bestimmten Zeit die Umsatzfrequenz nach der folgenden Formel bestimmt werden.

$$TOF = \frac{n_{H_2}}{n_{Katalysator} * t} \quad (2)$$

Die zweite Möglichkeit den Umsatz und somit die TOF zu bestimmen, ist die Reaktion in einem offenen Gefäß durchzuführen und durch Messung des Gasstroms das Gasvolumen zu bestimmen. Hierzu kann man in einem Aufbau bestehend aus einem Mehrhalskolben, welcher mit einem Rückflusskühler mit Gasflussmesser bestückt ist, den Gasfluss einfach ablesen. Die Berechnung des Umsatzes und der TOF kann hierbei leicht für reale Gase durchgeführt werden. Dabei wird die von Boddien *et al.* publizierte folgende Formel eingesetzt.<sup>[20]</sup>

$$TON = \frac{V_{gesamt}}{(V_{m,H_2} + V_{m,CO_2}) \cdot n_{Katalysator}} \quad (3)$$

Dabei ist  $V_{gesamt}$  das gesamte generierte Gasvolumen,  $V_{m,H_2} = 24.49$  l/mol und  $V_{m,CO_2} = 24.42$  l/mol die molaren Volumina für die realen Gase und  $n_{Katalysator}$  die Stoffmenge des Katalysators. Dividiert man das Ergebnis durch die Zeit erhält man die TOF.

### 3.3.2 Test der verschiedenen Katalysatoren

In einem ersten Experiment werden die Katalysatoren **32**, **37** und **38** bei 80 °C und einer Katalysatorkonzentration von 1 mM in 3 M Formiatpuffer bei pH 2 verglichen (siehe Abbildung 3.5). Dabei ist sehr leicht ersichtlich, dass **37** bei weitem die höchste Aktivität aufweist. Die weitere Optimierung wird daher mit diesem Katalysator durchgeführt.

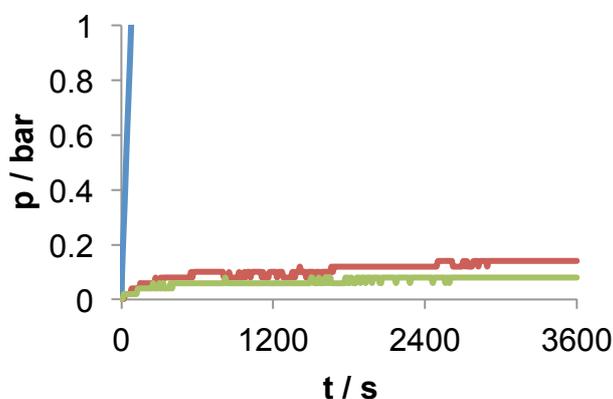
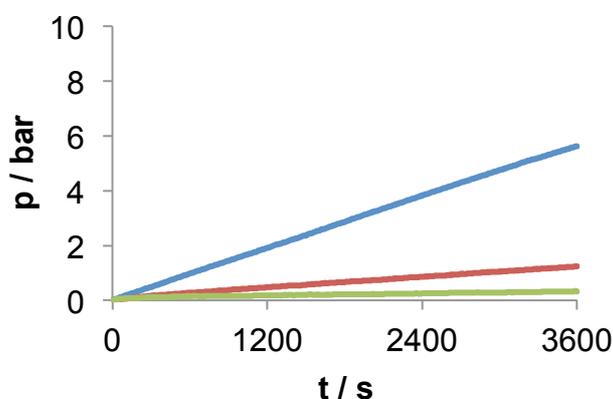


Abbildung 3.5 Zersetzung von Ameisensäure mit **37** (blau), **38** (rot) und **32** (grün).

### 3.3.3 Optimierung der Bedingungen anhand des Rh-NHC-Katalysators 37

Nachdem man durch das vorhergehende Experiment als aktivsten Katalysator den Rh-NHC-Komplexes **37** bestimmt hat, können die experimentellen Bedingungen für diesen Katalysator optimiert werden. Hierzu wird in dem in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Aufbau, dem geschlossenen System der *Fischer-Porter-Bottle*, die Zersetzung von Formiat bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt. Um optimierte Bedingungen zu erhalten, werden die Rahmenbedingungen sukzessive verändert um für jeden Parameter das Optimum zu bestimmen. Hierzu wird zuerst der Einfluss des pH Wertes untersucht. Das Standardexperiment wird bei einem pH Wert von 2 durchgeführt. Der Einfluss eines höheren pH Wertes und der damit einhergehenden verringerten Protonenkonzentration wird bei 80 °C, einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mM in 3 M Formiatpuffer durchgeführt. Der Druckanstieg für die Experimente bei pH 2, 3 und 4 ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

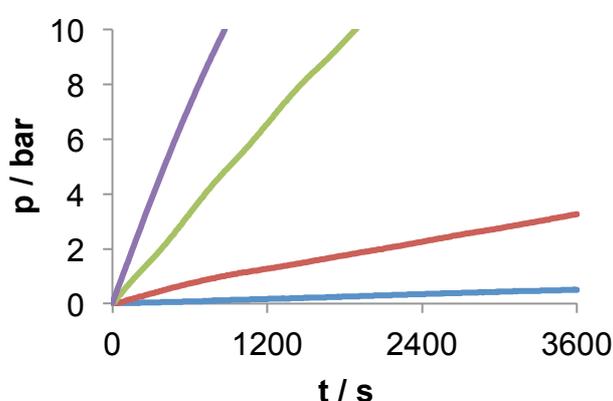


**Abbildung 3.6** Zersetzung von Ameisensäure bei 80 °C in 3 M Formiatpuffer mit einer Katalysatorkonzentration von 0.1 mM in Abhängigkeit des pH-Wertes bei 80 °C (pH 2: blau, pH 3: rot, pH 4: grün).

Während man bei pH 2 noch eine TOF von 8893 h<sup>-1</sup> erhält, wird diese bei steigendem pH-Wert mit 2300 h<sup>-1</sup> bei pH 3 und 981 h<sup>-1</sup> bei pH 4 deutlich niedriger. Dafür können zwei unterschiedliche Effekte verantwortlich zeichnen. Die verringerte Protonenkonzentration kann die Protonierung des intermediär gebildeten Metallhydrids deutlich verlangsamen und somit einen langsameren Druckanstieg bedingen. Bei höherem pH-Wert könnte auch die Bildung einer stabilen Wasser- oder

Hydroxid-koordinierten Komplexspezies vermutet werden. Diese würde dann, je nach Gleichgewichtslage, aus dem Katalysezyklus entfernt werden und somit die Konzentration an aktivem Katalysator verringern. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass der erstgenannte Effekt überwiegt.

Als nächster Faktor, der großen Einfluss auf die Aktivität des Systems besitzen sollte, wird die Temperatur untersucht. Hierzu wird bei einer Katalysatorkonzentration von 1 mM in 3 M Formiatlösung bei pH 2 der Druckverlauf der einzelnen Reaktionen zwischen 25 und 80 °C untersucht (siehe Abbildung 3.7).

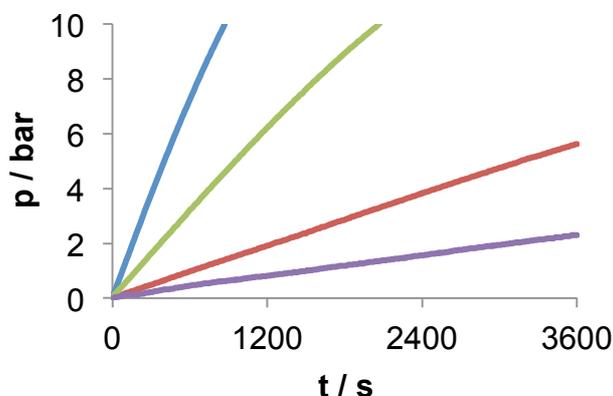


**Abbildung 3.7** Zersetzung von Ameisensäure in 3 M Formiat Puffer bei pH 2 mit 1 mM Rh Komplex **37** bei verschiedenen Temperaturen (25 °C: blau, 40 °C: rot, 60 °C: grün, 80 °C: violett).

Dabei erhält man für die unterschiedlichen Temperaturen stark unterschiedliche TOFs. Wobei man bei 25 °C nur eine TOF von 91 h<sup>-1</sup> erhält, steigt diese stetig an. Bei 40 °C erhält man 688 h<sup>-1</sup>, bei 60 °C 3166 h<sup>-1</sup> und bei 80 °C bereits 6661 h<sup>-1</sup>. Dabei wird deutlich, dass eine erhöhte Temperatur stark zu einer Steigerung der Aktivität beiträgt. Dies liegt wohl an der Stabilität von Zwischenstufen im Katalysezyklus, welche durch die erhöhte Temperatur aktiviert werden und den Zyklus somit bedeutend schneller durchlaufen können. Ebenso wird durch die erhöhte Temperatur die Eliminierung von Wasserstoff entropisch begünstigt.

Eine Untersuchung bei 100 °C bei gleichbleibender Katalysatorkonzentration stellt sich hier schwierig dar, da das experimentelle Maximum von 10 bar bereits nach wenigen Minuten erreicht ist. Deshalb wird um den Einfluss der Temperatur weiter zu

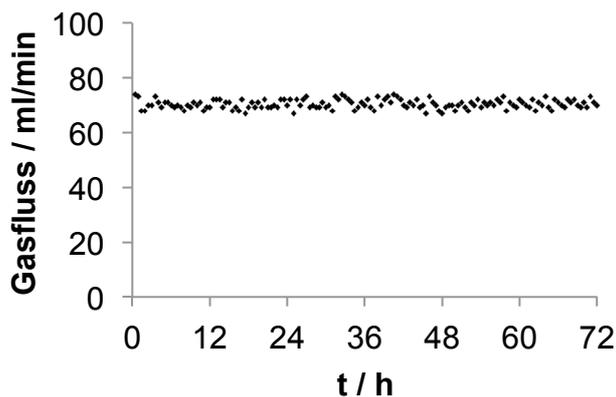
untersuchen, die Katalysatorkonzentration auf 0.1 mM und 0.01 mM verringert (siehe Abbildung 3.8).



**Abbildung 3.8** Zersetzung von Ameisensäure in 3 M Formiat-Puffer bei pH 2 bei erhöhter Temperatur und verringerter Katalysatorkonzentration (1 mM **37** 80 °C: blau, 0.1 mM **37** 80 °C: rot, 0.1 mM **37** 100 °C: grün, 0.01 mM **37** 100 °C: violett).

Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass sowohl ein Anstieg der Temperatur auf 100 °C als auch eine Verringerung der Katalysatorbeladung zu deutlich erhöhten Umsatzraten führen. Bei 80 °C und 1 mM **37** erhält man, wie oben bereits erwähnt, 6691 h<sup>-1</sup>, bei gleicher Temperatur und 0.1 mM **37** bereits 8893 h<sup>-1</sup>. Erhöht man die Temperatur auf 100 °C, erhält man bei 0.1 mM **37** 26990 h<sup>-1</sup> und bei 0.01 mM **37** sogar eine Umsatzfrequenz von 37148 h<sup>-1</sup>. Die erhaltene maximale TOF bei 100 °C und 0.01 mM **37** stellt einen exzellenten Wert für die Umsatzfrequenz dar und ist unter den publizierten Werten mit am höchsten einzuschätzen. Der große Vorteil dieses Protokolls ist der komplette Verzicht auf aktivierende Substanzen wie etwa Amine.

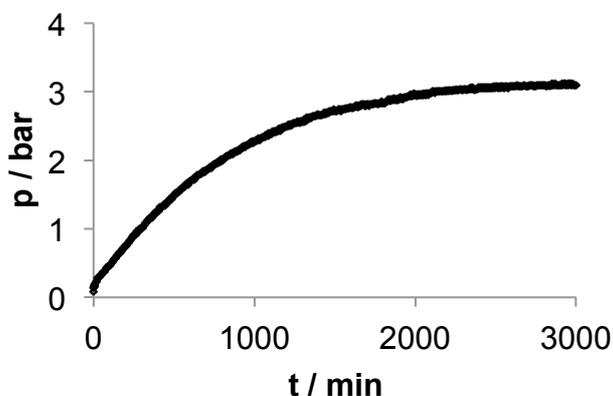
Um die Langzeitstabilität des Katalysators zu testen, wird ein Experiment in offenem Gefäß durchgeführt. Hierzu wird der Katalysator in Formiatpuffer gelöst und kontinuierlich Ameisensäure zur Aufrechterhaltung der anfänglichen Konzentration über eine Spritzenpumpe zugegeben. Der Gasfluss wird, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, zu bestimmten Zeiten gemessen und daraus die TOF bestimmt. Die Katalysatorkonzentration von 2 mM wird dabei eingesetzt, um einen genügend hohen Gasfluss zu erhalten und damit Fehler bei der Messung zu verringern. Der erhaltene Gasfluss ist in Abbildung 3.9 dargestellt.



**Abbildung 3.9** Kontinuierliche Zersetzung von Ameisensäure in 3 M Formiatpuffer bei pH 2 und 80 °C und einer Katalysatorkonzentration von 2 mM.

Es ist deutlich zu erkennen, dass auch nach 72 h keine Abnahme der Aktivität des Katalysators beobachtet wird. Der durchschnittliche Gasfluss von 70.2 ml/min entspricht einer TOF von  $4307 \text{ h}^{-1}$ . Nach 72 h sind somit 310159 Umsetzungen erfolgt. Dies stellt einen sehr hohen Wert in einem kontinuierlichen Experiment dar, der nur durch eine Publikation von Beller übertroffen wird.<sup>[19]</sup> Allerdings wird hier bei Raumtemperatur gearbeitet und die dort erhaltene Umsatzzahl nach 45 Tagen zu mehr als 1000000 bestimmt. Die Reaktion wird allerdings in Dimethyloctylamin durchgeführt, was zu einer Aktivierung des Substrates führt. Die Aktivität des hier beschriebenen Systems ist somit als deutlich besser anzusehen.

Um die Langzeitstabilität des Katalysators bei 100 °C zu bestimmen, wird ein Experiment in der *Fischer-Porter-Bottle* bei einer Katalysatorkonzentration von 0.001 mM durchgeführt. Der erhaltene Druckanstieg ist in Abbildung 3.10 dargestellt.



**Abbildung 3.10** Reaktion mit 0.001 mM **37** bei 100 °C und pH 2 in 3 M Formiatpuffer.

Die Zersetzung bei der sehr geringen Katalysatorbeladung resultiert in einem maximalen Druck von 3.1 bar nach etwa 50 Stunden. Die anfängliche Steigung resultiert in einer TOF von  $39179 \text{ h}^{-1}$  (gemittelt nach 1, 3 und 6 Stunden). Man erhält eine exzellente TON von 449000. Eine Zusammenfassung aller mit dem Rh Katalysator **37** erhaltenen Ergebnisse ist in Tabelle 3.1 wiedergegeben.

**Tabelle 3.1** Zersetzung von Ameisensäure zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  mit dem Rhodiumkatalysator **37**.

Eintrag	c (Kat.)	pH	T [°C]	p [bar] <sup>[a]</sup>	TOF [ $\text{h}^{-1}$ ] <sup>[b]</sup>
1	1 mM	2	25	0.50	91
2	1 mM	2	40	3.26	688
3	1 mM	2	60	10 (1880 s)	3166
4	1 mM	2	80	10 (870 s)	6661
5	0.1 mM	2	80	5.62	8893
6	0.1 mM	3	80	1.24	2300
7	0.1 mM	4	80	0.32	981
8	0.1 mM	2	90	10 (3480 s)	17326
9	0.1 mM	2	100	10 (2060 s)	26990
10	0.01 mM	2	100	2.30	37148
11	0.001 mM	2	100	$3 \cdot 10^{\text{[c]}}$	$39179^{\text{[d]}}$

[a]: Druck nach 1 h oder Zeit, bis der Druck 10 bar erreicht; [b]: TOF = mol Formiat / (mol Katalysator x Zeit) und ist gemittelt nach 10 und 30 min. Die verbrauchte Menge Formiat wird aus dem Druckanstieg errechnet; [c]: Druck nach 50 h; [d] TOF ist gemittelt nach 1, 3 und 6 Stunden.

### 3.3.4 Experimente zur Zersetzung von Ameisensäure mit Ir-NHC-Katalysator **38**

Die katalytische Aktivität von **38** sollte ebenfalls untersucht und optimiert werden. Es wurden verschiedene Ansätze in 3 M Formiatpuffer bei pH 2 und 1 mM **38** über eine Reaktionszeit von 20 h durchgeführt. Zunächst sollte der Einfluss der Temperatur auf die Aktivität untersucht werden. Diese wurde zwischen 60 und 100 °C variiert. Dabei zeigt sich, dass mit steigender Temperatur die Aktivität ansteigt, was an dem Anstieg der TOF von 60 h<sup>-1</sup> bei 60 °C, 61 h<sup>-1</sup> bei 80 °C, 107 h<sup>-1</sup> bei 90 °C bis 119 h<sup>-1</sup> bei 100 °C zu erkennen ist. Allerdings fällt auf, dass die TOFs im Vergleich zu den Reaktionen mit **37** insgesamt sehr gering sind.

Um die Aktivität von **38** zu erhöhen, wurden Reaktionen mit der zusätzlichen Zugabe von Silbersalzen mit schwachkoordinierenden Anionen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Diese haben die Aufgabe, das am Komplex koordinierende Chlorid in Form von AgCl zu entfernen und damit die Koordination von Formiat am Metall zu beschleunigen und eine Rückbindung von Chlorid an den Komplex nach dem katalytischen Zyklus zu verhindern. Es zeigte sich, dass bei 100 °C die Zugabe von Silber(I)-hexafluorophosphat die Aktivität mit einer TOF von 204 h<sup>-1</sup> am stärksten im Vergleich zu Silbertriflat (TOF = 179 h<sup>-1</sup>) und Silbertrifluoracetat (TOF = 132 h<sup>-1</sup>) erhöht. Dies liegt vermutlich an der Koordinationsfähigkeit der einzelnen Anionen. Hexafluorophosphat ist am schwächsten koordinierend, weshalb dieses Anion zum stärksten Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit beiträgt. Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C ist die Aktivität nach Zugabe von Silberhexafluorophosphat mit einer TOF von 85 h<sup>-1</sup> und Silbertrifluoracetat mit einer TOF von 86 h<sup>-1</sup> vergleichbar, was von der generell niedrigen Aktivität dieses Katalysators bei geringerer Temperatur herzurühren scheint.

Anschließend wurde die Konzentration der Formiatpufferlösung variiert, um ihren Einfluss auf die Aktivität bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C zu untersuchen. Die TOF stieg bei Zunahme der Formiatkonzentration von 110 h<sup>-1</sup> (1.5 M), über 119 h<sup>-1</sup> (3 M) auf 150 h<sup>-1</sup> (6 M) an. Dieser Unterschied kann dadurch begründet werden, dass bei hoher Substratkonzentration eine Bindung des Formiats an das Metallzentrum sehr schnell abläuft und die Reaktion damit beschleunigt wird. Die

hohe Konzentration umgeht eine eventuelle Diffusionslimitierung. Alle erhaltenen Ergebnisse mit **38** sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

**Tabelle 3.2** Zersetzung von Ameisensäure zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> mit dem Iridiumkatalysator **38**.

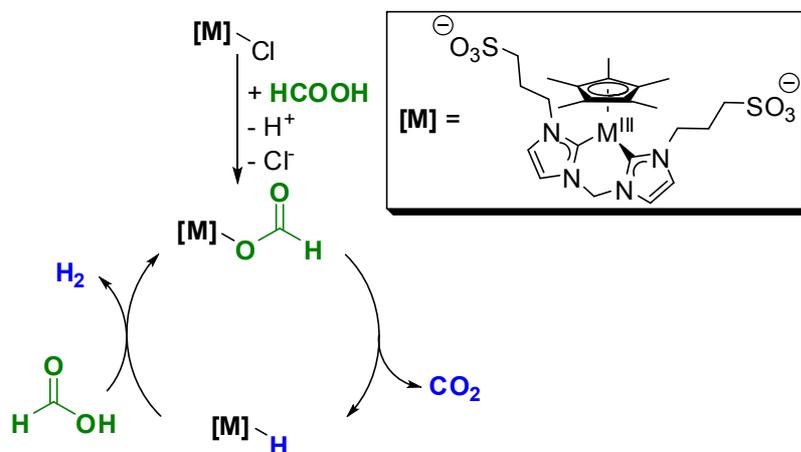
Eintrag	c (Kat.)	Additiv	c (Formiat)	T [°C]	p [bar] <sup>[a]</sup>	TOF [h <sup>-1</sup> ] <sup>[b]</sup>
1	1 mM	-	3	60	0.30	60
2	1 mM	-	3	80	0.42	61
3	1 mM	-	3	90	0.66	107
4	1 mM	-	3	100	2.16	119
5	1 mM	-	1.5	100	1.50	110
6	1 mM	-	6	100	2.86	150
7	1 mM	AgPF <sub>6</sub>	3	80	0.84	85
8	1 mM	AgPF <sub>6</sub>	3	100	5.48	204
9	1 mM	AgOCOCF <sub>3</sub>	3	80	0.64	86
10	1 mM	AgOCOCF <sub>3</sub>	3	100	5.58	132
11	1 mM	AgOTf	3	100	6.63	179

[a]: Druck nach 20 h; [b]: TOF = mol Formiat / (mol Katalysator x Zeit) und ist gemittelt nach 10, 30 und 60 min. Die verbrauchte Menge Formiat wird aus dem Druckanstieg errechnet.

### 3.3.5 Postulierter Mechanismus für die Ameisensäurezersetzung

Der Mechanismus für die Zersetzung von Ameisensäure zu Wasserstoff und Kohlendioxid an Übergangsmetallkatalysatoren wurde bereits sehr gut untersucht. Er verläuft über die Bildung eines Formiatkomplexes, aus welchem CO<sub>2</sub> eliminiert wird und ein Hydridkomplex gebildet wird. Dabei ist der Formiatkomplex häufig sehr wenig stabil und reagiert schnell weiter. Charakterisieren konnten einen Komplex dieser Art Ogo *et al.*, die in der erhaltenen Kristallstruktur eindeutig die Koordination des Formiats an den Metallkomplexen nachweisen konnten.<sup>[23]</sup> Ebenso konnte diese Gruppe die Existenz des Hydrids in Wasser zum ersten Mal eindeutig durch Kristallographie und NMR Spektroskopie nachweisen.<sup>[24]</sup> NMR-Spektroskopie liefert in diesem Fall jedoch nur für den Iridiumkomplex die eindeutige Aussage der Bildung eines Hydridkomplexes. Im Falle des Rhodiumkomplexes ist auch das Hydrid zu kurzlebig um mittels <sup>1</sup>H NMR nachgewiesen zu werden. Bei der Durchführung des Experiments, Zugabe von Ameisensäure zu einer wässrigen Lösung des Katalysators, beobachtet man stattdessen starke Gasentwicklung im Falle des Rh

Komplexes. Im ESI-MS hingegen können für beide Metalle die Hydrid-Spezies eindeutig nachgewiesen werden. Somit kann angenommen werden, dass der Mechanismus analog zu den in der Literatur beschriebenen verläuft. In einem ersten Schritt findet eine Substitution des Chlorids durch Formiat statt. In einem zweiten Schritt wird dann unter Eliminierung von Kohlendioxid der Hydridkomplex gebildet. Wenn dieser Komplex unter den sauren Bedingungen mit einem Proton reagiert bildet sich elementarer Wasserstoff, welcher den Komplex als Gas verlässt. Dadurch wird entweder eine freie Koordinationsstelle generiert, an welche wieder Formiat koordinieren kann, oder es findet eine konzertierte Substitution des Wasserstoffs mit Formiat statt. Im gesamten Zyklus wird lediglich eine freie Koordinationsstelle an einem Metallkomplex benötigt. Diese ist durch das labil gebundene Chlorid vorhanden. Die anderen am Komplex vorhandenen Liganden hingegen stabilisieren den Komplex bedeutend. Außerdem wird durch die Donorliganden auch die Elektronendichte am Metall erhöht, was der Aktivität des Systems sehr zugute kommt. Der Katalysezyklus kann somit wie in Schema 3.8 formuliert werden.



**Schema 3.8** Postulierter Katalysezyklus für die Zersetzung von Ameisensäure mittels wasserlöslicher bis-NHC-Komplexe von Rh und Ir.

Anhand der hervorragenden Eigenschaften in der Zersetzung von Ameisensäure soll nun geklärt werden, inwiefern sich die hier dargestellten Katalysatoren eignen, die Rückreaktion, die Hydrierung von Kohlendioxid beziehungsweise Hydrogencarbonat zu Ameisensäure, zu katalysieren. Dies würde den Einsatz der Katalysatoren in Wasserstoffspeichern basierend auf einem Formiat / CO<sub>2</sub> Zyklus ermöglichen.

## 3.4 Hydrierung von Hydrogencarbonaten

### 3.4.1 Allgemeine Vorbemerkungen und Bestimmung der Umsatzzahlen

Die Möglichkeit, Hydrogencarbonat zu Ameisensäure zu hydrieren würde, wie oben beschrieben, den Einsatz der Katalysatoren in der Wasserstoffspeicherung ermöglichen. Die experimentelle Durchführung der Hydrierung wird in einem Autoklaven bei erhöhtem Wasserstoffdruck anhand von Lösungen von Hydrogencarbonaten in Wasser untersucht. Nach Ende der Hydrierung wird ein Aliquot der Lösung (200  $\mu\text{l}$ ) direkt im  $^1\text{H}$  NMR untersucht. Dabei wird 20  $\mu\text{l}$  DMSO als interner Standard zugegeben und die Integralverhältnisse des Signals bei  $\sim 8.9$  ppm, welches von dem nicht aciden Proton des Formiats herrührt, und des Signals bei 2.5 ppm untersucht. Dadurch lässt sich die Konzentration des gebildeten Formiats sehr leicht bestimmen. Bei bekannter Konzentration des Katalysators lässt sich daraus die Umsatzzahl TON durch die folgende Formel bestimmen.

$$TON = \frac{c_{\text{Formiat}}}{c_{\text{Katalysator}}} \quad (4)$$

Da keine zeitlich aufgelösten Experimente durchgeführt werden erscheint es wenig sinnvoll in diesen Experimenten die Umsatzfrequenzen TOF zu bestimmen. Daher wird im Folgenden rein durch die TON argumentiert.

### 3.4.2 Experimentelle Ergebnisse

Experimentell wurden auch hier die Einflüsse verschiedener Parameter auf die Aktivität der Katalysatoren untersucht. Hierzu wurden zuerst die drei Katalysatoren bei 100 °C und einer Konzentration von 1 mM verglichen. Anschließend wurden sowohl die optimale Temperatur als auch die Katalysatorkonzentration untersucht. In einem letzten Schritt wurde der Einfluss der Hydrogencarbonatquelle untersucht. Hierzu wurde statt dem sehr gut löslichen Kaliumhydrogencarbonat  $\text{KHCO}_3$  das weniger lösliche Natriumhydrogencarbonat  $\text{NaHCO}_3$  eingesetzt. Die Lösungen waren stets 2.0 M in Wasser. Alle erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

**Tabelle 2.2** Hydrierung von Hydrogencarbonaten anhand der wasserlöslichen bis-NHC-Katalysatoren

Eintrag	Katalysator	T [°C]	t [h]	TON
1	<b>37</b> (1 mM)	100	24	1265
2	<b>38</b> (1 mM)	100	24	1069
3	<b>32</b> (1 mM)	100	24	1219
4	<b>37</b> (1 mM)	80	24	203
5	<b>37</b> (0.2 mM)	100	24	2350
6	<b>37</b> (0.02 mM)	100	24	487
7	<b>37</b> (0.2 mM) <sup>[a]</sup>	100	24	1026
8	<b>37</b> (0.2 mM)	120	24	1308
9	<b>37</b> (1 mM)	100	72	1556
10	<b>37</b> (0.2 mM)	100	72	3645
11	<b>37</b> (0.02 mM)	100	72	711

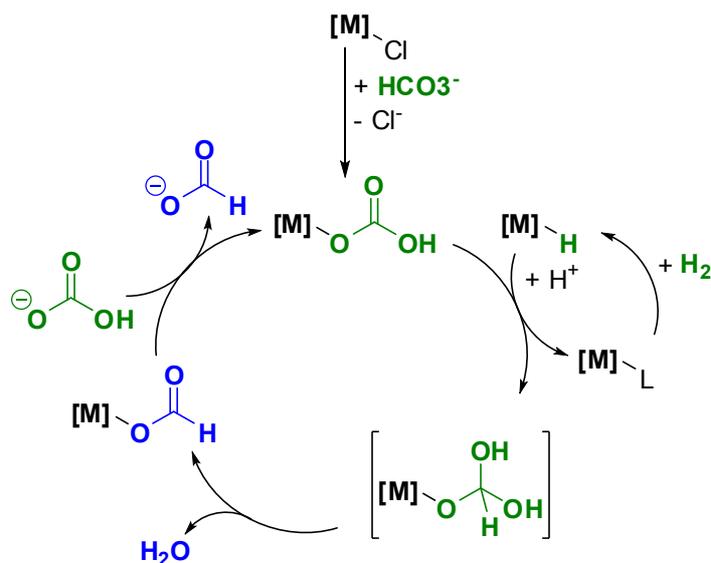
2.0 M  $\text{KHCO}_3$ -Lösung (1 oder 5 ml) mit der gewünschten Menge Katalysator werden in ein Autoklavensystem überführt und zu der gewünschten Temperatur erhitzt. Das System wird dann mit Wasserstoff gespült und der Druck auf 50 bar eingestellt. Nach Ende der Reaktion wird das System auf Raumtemperatur abgekühlt und der Druck abgelassen. Der Umsatz wird wie in Kapitel 3.4.1 ermittelt. [a]:  $\text{NaHCO}_3$  wurde als Hydrogencarbonatquelle eingesetzt.

In ersten Experimenten zu der Hydrierung wurden erneut die drei Katalysatormotive miteinander verglichen. Dabei zeigte sich, dass alle drei Katalysatoren sehr ähnliche Aktivität aufweisen. Allerdings ist der Rhodiumkatalysator **37** bei 100 °C und 1 mM Katalysatorkonzentration mit einer TON von 1265 am aktivsten. Die anderen beiden Katalysatoren liefern TONs von 1069 (**38**) und 1219 (**32**). Eine weitere Optimierung der experimentellen Bedingungen wird daher mit dem Rhodiumkatalysator

durchgeführt. Eine Verringerung der Temperatur auf 80 °C liefert dabei eine sehr viel niedrigere TON von 203 nach 24 Stunden. Eine Verringerung der Katalysatorkonzentration auf 0.2 mM liefert bei 100 °C die erhöhte TON von 2350 nach 24 h und 3645 nach 72 h. Bei der höheren Katalysatorkonzentration von 1 mM hingegen stellt eine längere Reaktionszeit von 72 h kaum eine Verbesserung des Umsatzes dar. Man erhält eine TON von 1556. Es wird daher vermutet, dass die Reaktion durch den Umsatz limitiert ist. Bei einer Konzentration von 1 mM Katalysator ist die maximal mögliche TON bei 100% Umsatz 2000. Sobald man zu hohen Umsätzen kommt ist die Verfügbarkeit des Hydrogencarbonats sehr niedrig. Ebenso kann eine Zersetzung von Formiat, welche bei den hohen pH-Werten zwar fast zu vernachlässigen sein sollte, die Reaktion verlangsamen. Allerdings kann bei einer hohen Formiatkonzentration eine bevorzugte Bildung eines, im Vergleich mit dem Hydrogencarbonatkomplex, stabileren Formiatkomplexes eintreten und somit die Verfügbarkeit des Katalysators verringern. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 120 °C liefert geringere Umsatzzahlen mit 1308 nach 24 Stunden. Dies deutet auf eine limitierte Stabilität des Katalysators bei hohen Temperaturen hin. Eine weitere Verringerung der Katalysatorkonzentration auf 0.02 mM bei 100 °C resultiert in der bedeutend geringeren TON von 487 nach 24 Stunden und 711 nach 72 h. Dies ist im ersten Moment überraschend, bei genauerer Betrachtung des postulierten Mechanismus jedoch plausibel. So ist für die Hydrierung von Hydrogencarbonat an einem Metallkomplex mindestens eine zweite freie Koordinationsstelle erforderlich, welche in den eingesetzten Komplexen jedoch nicht vorhanden ist. Daher wird angenommen, dass die Hydrierung über einen bimolekularen Mechanismus verläuft, in dem ein Hydridkomplex einen zweiten Komplex, welcher Hydrogencarbonat als Ligand trägt, reduziert (siehe folgendes Kapitel für mehr Details). Ein Wechsel auf die schlechter lösliche Vorstufe  $\text{NaHCO}_3$  liefert wie zu erwarten geringere Umsätze, da eine geringere Verfügbarkeit des Hydrogencarbonats die Reaktion bedeutend verlangsamt.

### 3.4.3 Mechanistische Details

Für die Reduktion von Hydrogencarbonat oder Kohlenstoffdioxid werden in der Literatur verschiedene Modelle beschrieben, die jedoch alle von einem monomolekularen Pfad ausgehen. So haben Kovacs *et al.* einen Mechanismus vorgeschlagen, im Zuge dessen sowohl Hydrogencarbonat als auch ein Hydrid am Metallzentrum koordinieren.<sup>[29]</sup> Nach Eliminierung von Hydroxid aus Hydrogencarbonat kann das am Metall koordinierte CO<sub>2</sub> in die M-H-Bindung inserieren und somit das Formiat bilden. Für einen derartigen Reaktionspfad werden an dem Metallzentrum jedoch zumindest zwei freie Koordinationsstellen benötigt. Hull *et al.* gehen analog dazu von einer direkten Insertion von CO<sub>2</sub> in die M-H-Bindung aus.<sup>[25]</sup> Der eingesetzte Komplex besitzt ebenfalls nur eine freie Koordinationsstelle, was eine Analogie zu dem hier vorgestellten System darstellt. Der Einsatz von gasförmigen CO<sub>2</sub> sorgt jedoch für eine sehr gute Verfügbarkeit dieses Reaktanden. Für die hier getesteten Komplexe wird jedoch ein bimolekularer Mechanismus angenommen. Einen Hinweis hierzu liefert vor allem die stark verringerte Aktivität bei niedrigen Katalysatorbeladungen. Für einen monomolekularen Mechanismus sollte eine geringere Katalysatorkonzentration keine Auswirkung auf die Aktivität dieses haben. Durch das Fehlen einer zweiten Koordinationsstelle kann außerdem eine an einem Metallzentrum ablaufende Insertion von CO<sub>2</sub> oder Hydrogencarbonat in eine M-H Bindung ausgeschlossen werden. Es wird davon ausgegangen, dass sich zwei verschiedene aktive Spezies bilden. An einem Metall ist dabei Hydrogencarbonat gebunden, an dem zweiten Metallzentrum das für die Reduktion benötigte Hydrid. Der postulierte Pfad ist in Schema 3.9 dargestellt. DFT-Rechnungen anhand eines vereinfachten Modellsystems mit Komplex **37** wurde der Mechanismus bestätigt diesen postulierten Mechanismus, obwohl experimentell einige der vorhandenen Zwischenstufen nicht nachgewiesen werden konnten.



**Schema 3.9** Postulierter bimolekularer Mechanismus zur Hydrierung von Hydrogencarbonat durch die bis-NHC-Komplexe **32**, **37** und **38**.

In einem ersten Schritt wird Chlorid durch Hydrogencarbonat ausgetauscht. Dieser Schritt ist laut DFT Rechnung mit  $\Delta G = +7.7$  kcal/mol endergonisch. Dieses gebundene Hydrogencarbonat wird dann entweder direkt zur gebundenen Orthoameisensäure reduziert oder kann nach Eliminierung von Hydroxid zu einem metallgebundenen  $\text{CO}_2$  umgewandelt werden. Die anschließende Reduktion erfolgt durch ein an einem zweiten Komplex gebundenes Hydrid, welches durch Addition von Wasserstoff entsteht. Diese Hydridbildung wurde im vorhergehenden Kapitel durch die Möglichkeit, unter basischen Bedingungen ein Rutheniumhydrid zu bilden, bestätigt. Die Reduktion des Hydrogencarbonats zu der sehr kurzlebigen Orthoameisensäure ist dabei mit  $\Delta G = -4.3$  kcal/mol leicht exergonisch. Aus diesem wird dann durch Abspaltung eines Hydroxids oder Wasser der Formiatkomplex gebildet. Dieser Schritt ist erneut mit  $\Delta G = -32.5$  kcal/mol exergonisch und somit stark begünstigt. Analog dazu kann durch Transfer des Hydrids auf ein metallgebundenes  $\text{CO}_2$  ebenso Formiat gebildet werden. Der Austausch von Formiat zu Hydrogencarbonat, welche den Eingangspunkt in den Zyklus darstellt, ist dabei mit  $\Delta G = +6.0$  kcal/mol leicht endergonisch. Dies erklärt wiederum die Limitierung der Reaktion bei hohen Umsätzen. Der Austausch von Formiat zu Hydrogencarbonat findet dann nur noch sehr langsam statt. Ebenso ist ein Austausch von Formiat zu Chlorid mit  $\Delta G = -1.7$  kcal/mol leicht exergonisch und begünstigt.

### 3.5 Zusammenfassung und Ausblick

Der Einsatz von wasserlöslichen bis-NHC-Katalysatoren in der Transferhydrierung von Ketonen ist nicht leicht realisierbar, da in dieser Reaktion ein bedeutender, zweiter Reaktionspfad, nämlich die Bildung von molekularem Wasserstoff, dominiert. Lediglich mit dem stark aktivierten  $\alpha,\alpha,\alpha$ -Trifluoroacetophenon konnten annehmbare Umsätze erzielt werden.

Die Bildung von molekularem Wasserstoff aus Formiat wurde anschließend dahingehend untersucht, ob man aus Ameisensäure eine Zersetzung zu Wasserstoff und Kohlendioxid hinreichend katalysieren kann, um einen Einsatz der Katalysatoren in der Wasserstoffspeicherung und -generation zu ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass durch den Rhodium-basierten Komplex **37** in Abhängigkeit von pH-Wert, Temperatur und Konzentration des Metalls diese Reaktion hervorragend katalysiert wird. Dabei stellt die hier erhaltene TOF von bis zu  $40\,000\text{ h}^{-1}$  einen hervorragenden Wert für die Reaktionsgeschwindigkeit dar. Die Stabilität des Systems ist zudem hervorragend. In einem Langzeitexperiment mit kontinuierlicher Zugabe von Ameisensäure konnte konstante Aktivität für mindestens drei Tage gezeigt werden. Zudem stellt die erhaltene TON von über 400 000 für ein Experiment mit sehr geringer Katalysatorbeladung den bisher höchsten in der Literatur beschriebenen Wert für die Zersetzung von Ameisensäure ohne Zugabe von Additiven dar. Mechanistisch verläuft die Reaktion über die Koordination von Formiat an das Metallzentrum und die anschließende decarboxylative Bildung eines Hydridkomplexes, welcher durch Protonierung Wasserstoff freisetzt.

Als Konsequenz dieser Ergebnisse wurde auch die Rückreaktion, die Hydrierung von Hydrogencarbonat in basischer Lösung untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Aktivität der Katalysatoren unabhängig vom Zentralmetall weitgehend vergleichbar war. Die dabei erhaltenen TONs von bis zu 3645 mit Katalysator **37** stellen dabei einen guten Wert dar. Die benötigten, sehr milden Bedingungen stellen hier die Praktikabilität dieses Protokolls in den Vordergrund. Bei geringer Katalysatorbeladung erhält man jedoch bedeutend geringere Aktivitäten. Dieses Ergebnis deutet dabei auf einen bimolekularen Mechanismus, welcher über die Koordination von Hydrogencarbonat an ein Metallzentrum und die anschließende Hydrierung zur Orthoameisensäure, welches Wasser eliminiert und das gewünschte Formiat bildet, verläuft. Die Hydrierung wird dabei durch ein zweites Molekül des

Metallkomplexes, welcher mit molekularem Wasserstoff das Metallhydrid bildet, vollzogen. Durch DFT-Rechnungen konnte der postulierte Mechanismus zudem bestätigt werden.

Für eine zukünftige Anwendung in großtechnischen Verfahren zur Speicherung und Erzeugung von Wasserstoff ist es von großem Interesse, Recycling des Katalysators, beziehungsweise den direkten Einsatz in einem Kreislaufprozess, zu untersuchen. Dabei könnte in einem ersten Schritt Hydrogencarbonat hydriert werden und in einem nächsten Schritt nach Ansäuern bei Bedarf der so gespeicherte Wasserstoff wieder freigesetzt werden. Dies würde eine Transportfähigkeit für Wasserstoff in Form von Ameisensäure oder Formiat ermöglichen. Ebenso spielt eine Immobilisierung des Systems wieder eine zentrale Rolle, da der Katalysator ansonsten stets in der wässrigen Lösung, welche in der Hydrierung beziehungsweise Wasserstofffreisetzung gebildet wird, gelöst bleibt. Eine Abtrennung durch Extraktion ist durch die enorm hohe Löslichkeit des Katalysators in Wasser dabei nicht möglich.

### 3.6 Referenzen

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66.
- [2] R. Williams, R. S. Crandall, A. Bloom, *Appl. Phys. Lett.* **1978**, *33*, 381–383.
- [3] S. Enthaler, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 801–804.
- [4] S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4111–4132.
- [5] V. V. Struzhkin, B. Militzer, W. L. Mao, H. Mao, R. J. Hemley, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4133–4151
- [6] J. Yang, A. Sudik, C. Wolverton, D. J. Siegel, *Chem.Soc.Rev.* **2010**, *39*, 656–675.
- [7] Ferenc Joó, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 805–808.
- [8] *Handbook of Chemistry and Physics* (Ed.: R. C. Weast). CRC. 65th ed. Boca Raton, **1984**.
- [9] P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425–2442.
- [10] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863–864.
- [11] F. Joó, G. Laurenczy, L. Nádasdi, J. Elek, *Chem. Commun.* **1999**, 971–972.
- [12] G. Laurenczy, F. Joó, L. Nádasdi, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5083–5088.
- [13] J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó, *Appl. Catal. A. Gen.* **2003**, *255*, 59–67.
- [14] H. Horváth, G. Laurenczy, A. Kathó, *J.Organomet.Chem.* **2004**, *689*, 1036–1045;
- [15] A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, R. Sponholz, D. Mellmann, R. Jackstell, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6411–6414.
- [16] Y. Himeda, S. Miyazawa, T. Hirose, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 487–493.
- [17] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169.
- [18] A. Azua, S. Sanz, E. Peris, *Organometallics* **2010**, *29*, 3661–3664.
- [19] A. Azua, S. Sanz, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 3963–3967.
- [20] B. Loges, A. Boddien, F. Gärtner, C. Federsel, R. Sponholz, H. Junge, M. Beller, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 902–914.
- [21] C. Fellay, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3966–3968.
- [22] S. Fukuzumi, T. Kobayashi, T. Suenobu, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 827–834

- [23] P. Sponholz, D. Mellmann, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1172-1176.
- [24] A. Boddien, D. Mellmann, F. Gärtner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller, *Science* **2011**, *333*, 1733-1736.
- [25] J. F. Hull, Y. Himeda, W.-H. Wang, B. Hashiguchi, R. Periana, D. J. Szalda, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 383-388.
- [26] S. Ogo, N. Makihara, Y. Kaneko, Y. Watanabe, *Organometallics* **2001**, *20*, 4903-4910.
- [27] S. Ogo, T. Abura, Y. Watanabe, *Organometallics* **2002**, *21*, 2964-2969.
- [28] T. Abura, S. Ogo, Y. Watanabe, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4149-4154.
- [29] G. Kovács, G. Schubert, F. Joó, I. Pápai, *Catalysis Today* **2006**, *115*, 53-60.

## **Kapitel 4**

### Experimenteller Teil

## 4.1 Allgemeine Bemerkungen

Alle Umsetzungen wurden, soweit nötig, unter Argon mittels Standardschlenktechnik durchgeführt. Es wurde dazu Standardequipment zur Vakuumerzeugung verwendet. Argon wurde von Firma Westfalen mit dem Reinheitsgrad 5.0 (99.99990%) bezogen. Trockene und entgaste Lösungsmittel wurden eingesetzt wenn benötigt und wurden nach Standardverfahren getrocknet.

## 4.2 Chemikalien

Alle hier eingesetzten Chemikalien wurden, soweit nicht anders beschrieben, käuflich erworben. Übergangsmetallvorstufen und Übergangsmetallsalze wurden von ABCR bezogen, alle anderen Chemikalien wurden entweder von Sigma Aldrich, ABCR oder Alfa Aesar bezogen.

## 4.3 Analytische Methoden

### 4.3.1 NMR Spektroskopie

NMR Spektren wurden auf einem Bruker Avance DPX 400 bei folgenden Messfrequenzen aufgenommen:  $^1\text{H}$  400.13 MHz,  $^{13}\text{C}$  100.61 MHz,  $^{31}\text{P}$  161.99 MHz. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und wurden auf das verbleibende Lösungsmittelsignal im  $^1\text{H}$  NMR oder den natürlich im Lösungsmittel vorhandenen  $^{13}\text{C}$  im  $^{13}\text{C}$  NMR referenziert ( $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{\text{H}}$  7.26 ppm,  $\delta_{\text{C}}$  77.16 ppm,  $\text{D}_2\text{O}$ :  $\delta_{\text{H}}$  4.79 ppm;  $\text{CD}_3\text{OD}$ :  $\delta_{\text{H}}$  3.31 ppm,  $\delta_{\text{C}}$  49.00;  $\text{DMSO}$ :  $\delta_{\text{H}}$  2.50 ppm,  $\delta_{\text{C}}$  39.52 ppm).  $^{31}\text{P}$  NMR wurde auf den externen Standard  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bezogen. Signalmultiplizitäten sind angegeben als s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), p (Pentett), br (breites Signal), ps (pseudo). Zuordnungen der Proton- und Kohlenstoffsignale wurden durch zweidimensionale NMR Spektroskopie (COSY und HMQC) bestätigt.

### 4.3.2 GC-MS Messungen

GC-MS Messungen wurden auf einem HP 5890A mit einem massenselektiven Detektor HP 5970 der Firma Hewlett-Packard durchgeführt. Das Gerät war dabei mit einer Säule des Typs DB225-ms (30 m x 0.250 mm; 0.25 mm Filmdicke) der Firma Agilent Technologies bestückt. Hierfür wurde der  $\text{CDCl}_3$  Extrakt einer Katalyse (siehe Kapitel 4.5) nach NMR Messung direkt in ein GC Vial überführt und gemessen. Integration der Peakflächen und Korrektur mittels einer zuvor durchgeführten Kalibrierung lieferten die Umsätze und Ausbeuten für die eingesetzten Substrate.

### 4.3.3 Massenspektrometrie

ESI-MS Spektren wurden auf entweder auf einer Thermo Eltron LTQ Classic oder einer Thermo Scientific LCQ Fleet durchgeführt. Dabei wurde als Eluent eine Mischung aus Acetonitril und Wasser mit 0.1 % Ameisensäure verwendet.

### 4.3.4 UV-Vis Spektroskopie

UV-Vis Spektren wurden auf einem Jasco VT-550 aufgenommen. Hierfür wurde die Probe in dem gewünschten Lösungsmittel gelöst und in eine mit Argon gespülte Quartzküvette überführt.

### 4.3.5 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden von dem Mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München durchgeführt.

### 4.3.6 Thermogravimetrische Messungen

TGA und TGA-MS Messungen wurden an einem NETZSCH STA 409 PC/PG in einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Tiegel zwischen 30 °C und 1000 °C unter Argon bei einer Heizrate von 10 K/min aufgenommen.

### 4.3.7 TEM Messungen

Frisch hergestellte Analytlösungen wurden für 5 Minuten auf zuvor im Plasma hydrophilisierte Proben­träger (Quantifoil Multi A holey films plus 2 nm carbon) adsorbiert. Überschüssige Lösung wurde mit einem Tuch abgezogen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen wurden dann bei einer Vergrößerung von 100000 mit einem JEOL JEM 100CX bei einer Spannung von 100 kV angefertigt. Die Aufnahmen wurden bei einer Auflösung von 3000 dpi mit einem FlexTight Precision II Scanner der Firma Hassleblad digitalisiert. Die Pixelgröße wurde dabei zu 0.85 Å bestimmt. Die Aufnahmen wurden dann mit dem Macbiophotonics ImageJ Paket bearbeitet.

### 4.3.8 Röntgenstrukturanalyse

Kristallographische Messungen und Strukturverfeinerungen wurden von Dr. Alexander Pöthig durchgeführt.

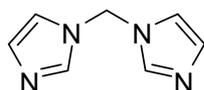
### 4.3.9 DFT- und TD-DFT-Rechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden von Dr. Markus Drees durchgeführt und ausgewertet.

## 4.4 Arbeitsvorschriften

### 4.4.1 Ligandvorstufen

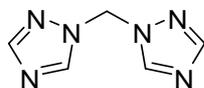
*Bis(imidazol-1-yl)methan 1* ( $M = 148.17 \text{ g/mol}$ )<sup>[1]</sup>



*H*-Imidazol (19.0 g, 280 mmol, 1.0 Äq.) und  $\text{NBu}_4\text{Br}$  (2.71 g, 8.4 mmol, 0.03 Äq.) werden in 350 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und 350 ml NaOH-Lösung (45%) wird zugegeben. Die zweiphasige Lösung wird unter Rückflussbedingungen für 16 h erhitzt. Nach Abkühlen auf RT werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8 x 250 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff (15.09 g, 102 mmol, 73 %) mit geringen Verunreinigungen aus  $\text{NBu}_4\text{Br}$ .

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.96 (s, 2 H,  $\text{NCHN}$ ), 7.41 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Im}}\text{H}$ ), 6.89 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Im}}\text{H}$ ), 6.24 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ).

*Bis(1,2,4-triazol-1-yl)methan 2* ( $M = 150.14 \text{ g/mol}$ )<sup>[2]</sup>

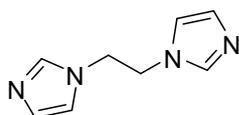


1,2,4-Triazol (1.38 g, 20.0 mmol, 2.0 Äq.), KOH (2.24 g, 40.0 mmol, 4.0 Äq.) und  $\text{NBu}_4\text{Br}$  (0.19 g, 0.6 mmol, 0.06 Äq.) werden in 0.15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  in einem Rundkolben vorgelegt und unter für 15 Minuten mit Ultraschall behandelt. Dann wird  $\text{CH}_2\text{Br}_2$  (1.74 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und die erhaltene Suspension für weitere 2 Stunden bei 60 °C mit Ultraschall behandelt. Der klebrige Feststoff wird mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 x 15 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert

und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff (0.54 g, 3.5 mmol, 35%) erhalten, welcher mit Spuren von  $\text{NBU}_4\text{Br}$  verunreinigt ist.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.84 (s, 2H,  $\text{C}_{\text{Tr}}\text{H}$ ), 8.04 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Tr}}\text{H}$ ), 6.65 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ).

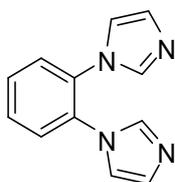
1,2-Bis(imidazol-1-yl)ethan **3** ( $M = 162.19 \text{ g/mol}$ )<sup>[3]</sup>



In einem Schlenkrohr werden 1,2-Dibrommethan (18.7 g, 100 mmol, 1.0 Äq.) in abs. MeOH (20 ml) gelöst und eine Lösung von *H*-Imidazol (17.0 g, 250 mmol, 2.5 Äq.) in abs. EtOH (40 ml) wird tropfenweise zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird KOH-Lösung (2 ml, 5 %) zugegeben und die Lösung für 6 Stunden unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der gebildete Niederschlag abfiltriert und die Lösung eingeeengt. Das erhaltene gelbliche Öl wird  $\text{CHCl}_3$  (8 x 100 ml) extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit sat.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung (4 x 50 ml) extrahiert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff (1.34 g, 8.2 mmol, 8 %), der mit geringen Spuren von *H*-Imidazol verunreinigt ist.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.28 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Im}}\text{H}$ ), 6.95 (s, 4 H,  $\text{C}_{\text{Im}}\text{H}$ ), 4.37 (s, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ).

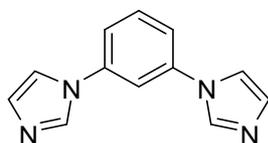
1,2-Bis(imidazol-1-yl)benzol **4** ( $M = 210.23 \text{ g/mol}$ )<sup>[4]</sup>



*H*-Imidazol (1.70 g, 25.0 mmol, 2.5 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.76 g, 20.0 mmol, 2.0 Äq.) und Cu<sub>2</sub>O (72 mg, 0.5 mmol, 0.05 Äq.) werden in DMSO (15 ml) suspendiert und durch wechselseitige Argon-Vakuum-Zyklen entgast. Dann wird 1,2-Dibrombenzol (2.36 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und die Suspension für 7 Tage auf 150 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Suspension in einen Scheidetrichter überführt und H<sub>2</sub>O (100 ml) und EtOAc (200 ml) werden zugegeben. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (5 x 50 ml) extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das so erhaltene dickflüssige Öl wird mit Et<sub>2</sub>O gerührt, bis ein weißer Feststoff gebildet wird, der mit Et<sub>2</sub>O gewaschen wird und am Vakuum getrocknet wird. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (0.14 g, 0.66 mmol, 7 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 293 K, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 7.57 – 7.51 (m, 2H, C<sub>arom</sub>H), 7.51 – 7.45 (m, 2H, C<sub>arom</sub>H), 7.42 (s, 2H, C<sub>im</sub>H), 7.08 (s, 2H, C<sub>im</sub>H), 6.73 (s, 2H, C<sub>im</sub>H).

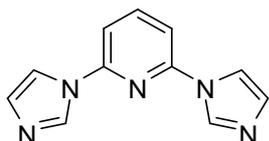
1,3-Bis(imidazol-1-yl)benzol **5** (*M* = 210.23 g/mol)<sup>[5]</sup>



*H*-Imidazol (1.70 g, 25.0 mmol, 2.5 Äq.), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.76 g, 20.0 mmol, 2.0 Äq.) und Cu<sub>2</sub>O (72 mg, 0.5 mmol, 0.05 Äq.) werden in DMSO (15 ml) suspendiert und durch wechselseitige Argon-Vakuum-Zyklen entgast. Dann wird 1,3-Dibrombenzol (2.36 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und die Suspension für 7 Tage auf 150 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Suspension in einen Scheidetrichter überführt und H<sub>2</sub>O (100 ml) und EtOAc (200 ml) werden zugegeben. Nach Trennung der Phasen wird die organische Phase mit sat. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (5 x 50 ml) extrahiert, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt wird als leicht gelblicher Feststoff erhalten (1.06 g, 5.1 mmol, 51%).

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz, 293 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.89 (s, 2 H, NCHN), 7.59 (t, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, CHCHCH), 7.43-7.37 (m, 3 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 7.32 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Im}}\text{H}$ ), 7.23 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Im}}\text{H}$ ).

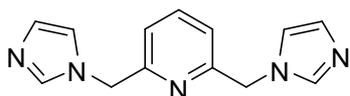
2,6-Bis(imidazol-1-yl)pyridin **6** ( $M = 211.22$  g/mol)<sup>[6]</sup>



2,6-Dibromopyridin (2.37 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.), *H*-Imidazol (4.08 g, 60.0 mmol, 6.0 Äq.) und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (5.53 g, 40.0 mmol, 4.0 eq) werden in einem Schlenkrohr vermischt und unter Vakuum gesetzt. Die Mischung wird dann für 24 h unter Rühren auf 190 °C erhitzt. Der so erhaltene Feststoff wird in  $\text{CHCl}_3$  (150 ml) suspendiert und die organische Phase mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (3 x 80 ml) extrahiert. Die wässrigen Extrakte werden vereinigt und mit  $\text{CHCl}_3$  (2 x 40 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das Produkt wird als weißer Feststoff (2.10 g, 9.9 mmol, 99%) erhalten.

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz, 293 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.40 (s, 2 H, NCHN), 7.99 (t, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{py,para}}\text{H}$ ), 7.69 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Im}}\text{H}$ ), 7.31 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{py,meta}}\text{H}$ ), 7.25 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{Im}}\text{H}$ ).

2,6-Bis(imidazol-1-ylmethyl)pyridin **7** ( $M = 239.28$  g/mol)<sup>[7]</sup>

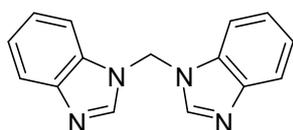


2,6-Bis(bromomethyl)pyridin (2.65 g, 10.0 mmol, 1.0 Äq.) und *H*-Imidazol (1.36 g, 20.0 mmol, 2.0 Äq.) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (50 ml) gelöst und  $\text{NaOH}$ -Lösung (10 ml, 25 %) wird zugegeben. Nach Rühren bei RT für 26 h wird die Lösung eingeeengt und

der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml) gelöst. Die organische Phase wird mit  $\text{H}_2\text{O}$  (100 ml) extrahiert und die wässrige Phase mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) rückextrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden mit sat.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen (50 ml), über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff (1.53 g, 6.4 mmol, 64 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 298 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.61 (t, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{py,para}}\text{H}$ ), 7.59 (br s, 2 H,  $\text{NCHN}$ ), 7.10 (br s, 2 H,  $\text{C}_{\text{im}}\text{H}$ ), 6.96 (br s, 2 H,  $\text{C}_{\text{im}}\text{H}$ ), 6.87 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz,  $\text{C}_{\text{py,meta}}\text{H}$ ), 5.20 (s, 4 H,  $\text{CCH}_2\text{N}$ )

*Bis(benzimidazol-1-yl)methan 8* ( $M = 248.28$  g/mol)



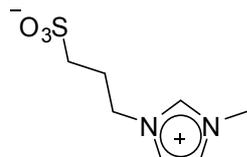
*H*-Benzimidazol (5.91 g, 50 mmol, 1.0 Äq.) und  $\text{NBu}_4\text{Br}$  (0.81 g, 2.5 mmol, 0.05 Äq.) werden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 ml) gelöst und  $\text{NaOH}$ -Lösung (100 ml, 45%) wird zugegeben. Die zweiphasige Lösung wird unter Rückflussbedingungen für 24 h erhitzt. Nach Abkühlen auf RT werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit viel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit sat.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (5 x 50 ml) gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der so erhaltene Feststoff wird aus  $\text{EtOAc}$  umkristallisiert. Das Produkt wird als weißer, kristalliner Feststoff (1.09 g, 4.42 mmol, 18%) erhalten.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.74 (s, 2H,  $\text{NCHN}$ ), 7.86 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 7.63 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 7.29 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 7.23 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 6.87 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ).

### 4.4.2 Sulfonierte Imidazolium Liganden

Die Synthese sulfonierter Imidazolium-Salze wird nach einer abgewandelten Vorschrift von Papini *et al.*<sup>[8]</sup> durchgeführt.

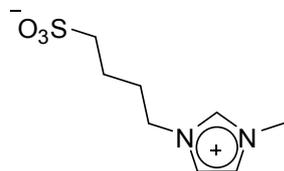
*1-Methylimidazolium-3-propylsulfonat 9* ( $M = 204.25 \text{ g/mol}$ )



1-Methylimidazol (0.41 g, 5.0 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulfon werden 10 ml  $\text{CH}_3\text{CN}$  gelöst und in einem ACE Druckrohr für 90 min auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 x 20 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (1.09 g, 5.0 mmol, 100%).

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.81 (s, 1 H, NCHN), 7.59 (s, 1 H;  $\text{CH}_{\text{Im}}$ ), 7.51 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Im}}$ ), 4.42 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 3.96 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.98 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.38 (ps p, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

*1-Methylimidazolium-3-butylsulfonat 10* ( $M = 218.27 \text{ g/mol}$ )

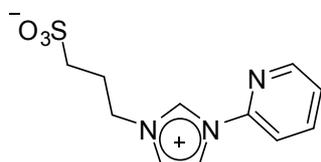


1-Methylimidazol (0.82 g, 10 mmol, 1.0 Äq.) und 1,4-Butansulfon (4.09 g, 30 mmol, 3.0 Äq.) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 2 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  (1 x 30 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (4 x 20 ml) gewaschen und am

Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (0.89 g, 4.1 mmol, 41%).

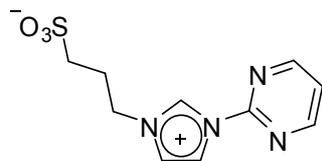
**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.53 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Im}}$ ), 7.47 (s, 1 H,  $\text{CH}_{\text{Im}}$ ), 4.28 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 3.92 (s, 3 H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.98 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.06 (tt, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.78 (tt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ),  $\text{NCHN}$  nicht beobachtet.

*1-Pyridylimidazolium-3-propylsulfonat 11* ( $M = 267.30$  g/mol)



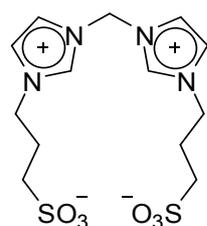
1-Pyridylimidazol (1.79 g, 12.3 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulfon (3.01 g, 24.7 mmol, 2.0 Äq.) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 18 h auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 x 20 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (3.26 g, 12.2 mmol, 99%).

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.67 (s, 1 H,  $\text{NCHN}$ ), 8.62 (d, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz,  $\text{CHCHN}_{\text{pyCNIm}}$ ), 8.22 (d, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Im}}$ ), 8.18 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $\text{CHCHCHCN}_{\text{Im}}$ ), 7.84 (d, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz,  $\text{CHCHCN}_{\text{Im}}$ ), 7.83 (d, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.8$  Hz,  $\text{CH}_{\text{Im}}$ ), 7.67 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$  Hz,  $\text{CHCHCHN}_{\text{pyCNIm}}$ ), 4.57 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.05 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.47 (ps p, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), die Intensität des  $\text{NCHN}$ -Signals ist sehr gering durch einen Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$ .

**1-Pyrimidylimidazolium-3-propylsulfonat 12** ( $M = 268.29 \text{ g/mol}$ )

1-Pyrimidylimidazol (0.44 g, 3.0 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulfon (0.73 g, 6.0 mmol, 2.0 Äq.) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 18 h auf  $90^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 x 20 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (0.77 g, 2.9 mmol, 97%).

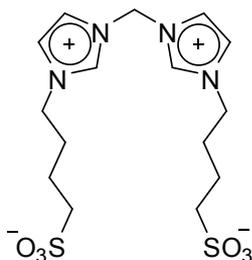
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.91 (s, 1 H, NCHN), 8.98 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{N}_{\text{py}}\text{CH}$ ), 8.42 (s, 1 H, CHIm), 7.85 (s, 1 H, CHIm), 7.72 (t, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 4.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{N}_{\text{py}}\text{CHCH}$ ), 4.60 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.06 (t, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.49 (ps p, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

**Bis(imidazol-1-yl-3-propylsulfonato)methan 13** ( $M = 392.45 \text{ g/mol}$ )

Bis(imidazol-1-yl)methan (2.96 g, 20.0 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulfon (12.21 g, 100 mmol, 5.0 eq) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (50 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 48 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  (3 x 50 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 50 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (6.28 g, 16.0 mmol, 80%).

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.84 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{im}}\text{H}$ ), 7.75 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{im}}\text{H}$ ), 6.75 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 4.49 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.99 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.40 (ps p, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

*Bis(imidazol-1-yl-3-butylsulfonato)methan* **14** ( $M = 392.45$  g/mol)

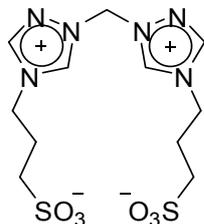


Methylene bis-imidazole (0.59 g, 4.0 mmol, 1.0 eq) und 1,4-Butansulfon (2.18 g, 16 mmol, 4.0 Äq.) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 8 d auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  (3 x 20 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (1.36 g, 3.2 mmol, 81%).

**$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.83 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{im}}\text{H}$ ), 7.73 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{im}}\text{H}$ ), 6.74 (s, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 4.37 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.98 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.09 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 1.80 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ).  $\text{NCHN}$  nicht beobachtet

**$^{13}\text{C NMR}$**  (101 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 123.8 ( $\text{C}_{\text{im}}\text{H}$ ), 122.1 ( $\text{C}_{\text{im}}\text{H}$ ), 58.9 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 49.9 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 49.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 27.2 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 20.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ),  $\text{NCHN}$  nicht beobachtet.

*Bis(1,2,4-triazol-1-yl-4-propylsulfonato)methan 15* ( $M = 394.48 \text{ g/mol}$ )

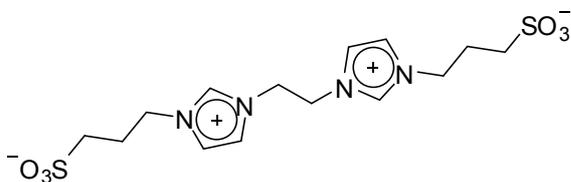


Bis(1,2,4-triazol-1-yl)methan (0.52 g, 3.46 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulton (1.69 g, 13.9 mmol, 4.0 Äq.) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (40 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 48 h auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 x 20 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (1.09 g, 2.77 mmol, 80%).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.15 (s, 2H,  $\text{C}_{\text{Tr}}\text{H}$ ), 7.23 (s, 2H,  $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 4.62 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 3.05 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.46 (ps p,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 145.9 ( $\text{C}_{\text{Tr}}\text{H}$ ), 62.9 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 47.3 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 47.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 24.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ),  $\text{NCHN}$  nicht beobachtet.

*1,2-Bis(imidazol-1-yl-3-propylsulfonato)ethan 16* ( $M = 406.48 \text{ g/mol}$ )



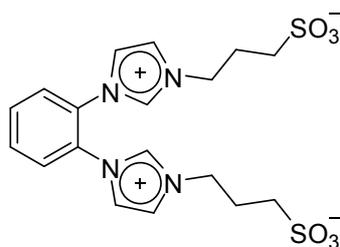
1,2-Bis(imidazol-1-yl)ethan (1.34 g, 8.2 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulton (49.5 mmol, 6.0 Äq.) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 20 h auf  $110^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit großen Mengen an  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{MeOH}$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und am Vakuum getrocknet. Der so erhaltene Feststoff wird aus einer Mischung aus

MeOH und H<sub>2</sub>O umkristallisiert. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (1.19 g, 2.9 mmol, 35%).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 293 K, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 7.63 (s, 2 H, C<sub>im</sub>H), 7.48 (s, 2 H, C<sub>im</sub>H), 4.78 (s, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 4.38 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.87 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.30 (p, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, 293 K, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 123.4 (C<sub>im</sub>), 122.4 (C<sub>im</sub>), 48.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 48.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 47.1 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), NCHN nicht beobachtet.

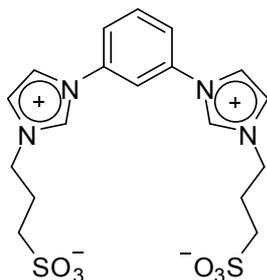
*1,2-Bis(imidazol-1-yl-3-propylsulfonato)benzol 17 (454.52 g/mol)*



1,2-Bis(imidazol-1-yl)benzol (136 mg, 0.65 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulfon (474 mg, 3.88 mmol, 6.0 Äq.) werden in CH<sub>3</sub>CN (10 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 6 d auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit CH<sub>3</sub>CN (2 x 20 ml) und Et<sub>2</sub>O (5 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (295 mg, 0.65 mmol, 100 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 293 K, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 9.25 (s, 2 H, NCHN), 7.95-7.88 (m, 2 H, C<sub>arom</sub>H), 7.88-7.81 (m, 2 H, C<sub>arom</sub>H), 7.78 (s, 2 H, C<sub>im</sub>H), 7.61 (s, 2 H, C<sub>im</sub>H), 4.48 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.90 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.36 (ps p, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

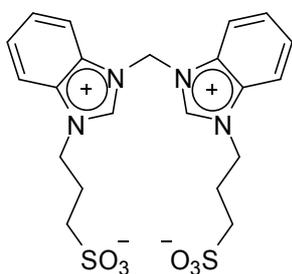
**1,3-Bis(imidazol-1-yl-3-propylsulfonato)benzol 18** ( $M = 454.52 \text{ g/mol}$ )



1,3-Bis(imidazol-1-yl)benzol (421 mg, 2.0 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulton (1.47 g, 12.0 mmol, 6.0 Äq.) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 4 d auf  $120^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  (3 x 20 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (896 mg, 1.97 mmol, 98 %).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, 293 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 9.50 (s, 2 H,  $\text{NCHN}$ ), 8.06 (br s, 1 H,  $\text{CHCHCH}$ ), 8.04 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 7.93 (br s, 3 H,  $\text{C}_{\text{aromH}}$ ), 7.85 (s, 2 H,  $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 4.57 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 3.05 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.46 (ps p, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

**Bis(benzimidazol-1-yl-3-propylsulfonato)methan 19** ( $M = 492.57 \text{ g/mol}$ )

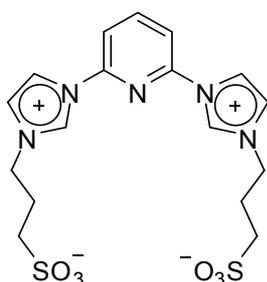


Bis(benzimidazol-1-yl)methan (497 mg, 2.00 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulton (977 mg, 8.00 mmol, 4.0 Äq.) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 24 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  bis die Waschflüssigkeit klar ist und

Et<sub>2</sub>O (3 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff erhalten (433 mg, 0.88 mmol, 44 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 298 K, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 8.11-8.03 (m, 4 H, C<sub>arom</sub>H), 7.87-7.80 (4 H, C<sub>arom</sub>H), 7.42 (s, 2 H, NCH<sub>2</sub>N), 4.82 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.02 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.51 (ps p, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**2,6-Bis(imidazol-1-yl-3-propylsulfonato)pyridin 20** (M = 455.51 g/mol)

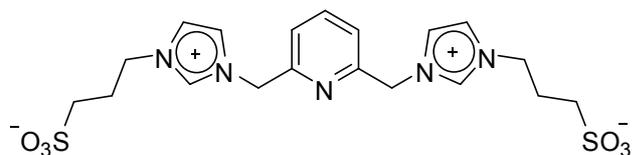


2,6-Bis(imidazol-1-yl)pyridin (0.80 g, 3.79 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulton (2.78 g, 22.73 mmol, 6.0 Äq.) werden in CH<sub>3</sub>CN (40 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 5 d auf 110 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit CH<sub>3</sub>CN (3 x 30 ml) und Et<sub>2</sub>O (3 x 30 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer Feststoff (1.72 g, 3.78 mmol, 99 %).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, 293 K, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 9.84 (s, 2 H, NCHN), 8.39 (t, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, C<sub>py</sub>H), 8.31 (s, 2 H, C<sub>im</sub>H), 7.97 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, C<sub>py</sub>H), 7.79 (s, 2 H, C<sub>im</sub>H), 4.52 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.0 Hz, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.97 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.40 (ps p, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, 293 K, D<sub>2</sub>O): δ (ppm) = 145.6 (NCHN), 144.8 (C<sub>py,ortho</sub>), 135.1 (C<sub>py,para</sub>), 123.6 (C<sub>im</sub>H), 119.8 (C<sub>im</sub>H), 114.9 (C<sub>py,meta</sub>), 48.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 47.2 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 24.9 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

2,6-Bis(imidazol-1-yl-3-propylsulfonatomethyl)pyridin **21** ( $M = 483.56 \text{ g/mol}$ )



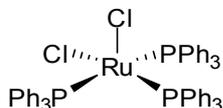
2,6-Bis(imidazol-1-ylmethyl)pyridin (0.48 g, 2.00 mmol, 1.0 Äq.) und 1,3-Propansulfon (0.98 g, 8.00 mmol, 4.0 Äq.) werden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 ml) gelöst und in einem ACE Druckrohr für 16 h auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird das Lösungsmittel abdekantiert und der weiße Feststoff mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 x 20 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als weißer, sehr hygroskopischer Feststoff, der einer ionischen Flüssigkeit ähnelt, erhalten (0.94 g, 1.94 mmol, 97 %).

**$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, 298 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 8.96 (s, 2H, NCHN), 8.01 (t, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{py,paraH}}$ ), 7.64 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 7.54 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 1.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 7.53 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{py,metaH}}$ ), 5.57 (s, 4 H,  $\text{CCH}_2\text{N}$ ), 4.44 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.94 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.37 (ps p,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (101 MHz, 298 K,  $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta$  (ppm) = 153.2 ( $\text{C}_{\text{py,ortho}}$ ), 139.7 ( $\text{C}_{\text{py,paraH}}$ ), 123.3 ( $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 123.1 ( $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 122.3 ( $\text{C}_{\text{py,metaH}}$ ), 53.4 ( $\text{CCH}_2\text{N}$ ), 47.9 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 47.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 25.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), NCHN nicht beobachtet.

### 4.4.3 Metallvorstufen

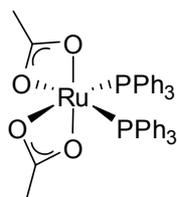
$[RuCl_2(PPh_3)_3]$  **22** ( $M = 958.83 \text{ g/mol}$ )<sup>[9]</sup>



$RuCl_3$  Hydrat (415 mg, 2.00 mmol, 1.0 Äq.) und  $PPh_3$  (2.62 g, 10.00 mmol, 5.0 Äq.) werden in 50 ml MeOH suspendiert und für 4 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene Feststoff abfiltriert, mit MeOH und  $Et_2O$  gewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als braunen Feststoff (1.37 g, 1.43 mmol, 71%). Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

$^{31}P$ -NMR (161 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta = 29.0$  (s).

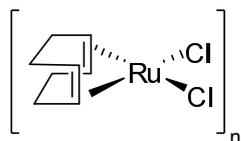
*cis*- $Ru(\kappa^2\text{-OAc})_2(PPh_3)_2$  **23** ( $M = 743.73 \text{ g/mol}$ )<sup>[10]</sup>



$RuCl_2(PPh_3)_3$  (384 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) und NaOAc (328 mg, 4.0 mmol, 10 Äq.) werden in 20 ml entgastem *tert*-BuOH gelöst und für 90 min auf 90 °C erhitzt. Dabei verfärbt sich die Lösung von bräunlich nach hellorange. Nach Abkühlen auf RT wird der entstandene Feststoff abfiltriert und mit  $H_2O$  (2 x 50 ml), MeOH (2 x 30 ml) und  $Et_2O$  (2 x 30 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als hellorange Pulver (199 mg, 0.27 mmol, 67%). Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

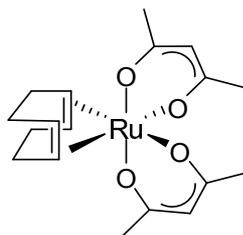
$^{31}P$ -NMR (161 MHz,  $CDCl_3$ , 298 K):  $\delta = 63.3$  (s).

$[(cod)RuCl_2]_n$  **24** ( $M = 280.16 \text{ g/mol}$ , auf eine Monomereinheit bezogen)<sup>[11]</sup>



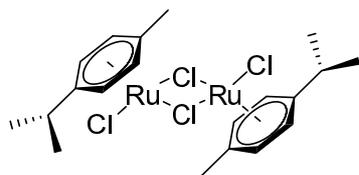
$RuCl_3$  Hydrat (1.00 g, 4.82 mmol, 1.0 Äq.) und 1,5-Cyclooctadiene (1.50 ml, 12.3 mmol, 2.5 Äq.) werden in EtOH (20 ml) gelöst und unter Rückflussbedingungen für 18 h erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der braune Feststoff abfiltriert, mit  $Et_2O$  gewaschen und am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als braunes Pulver erhalten (1.01 g, 3.61 mmol, 75 %).

$[(cod)Ru(acac)_2]$  **25** ( $M = 409.48 \text{ g/mol}$ )<sup>[12]</sup>



$[(cod)RuCl_2]_n$  (280 mg, 1.00 mmol, 1.0 eq) und  $Na_2CO_3$  (1.00 g) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und DMF (5 ml) und 1,3-Pentandion (0.30 ml) zugegeben. Die erhaltene Suspension wird für 10 min auf  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird die Suspension filtriert und der Feststoff mit MeOH gewaschen. Die vereinigten Lösungen werden mit  $H_2O$  versetzt, woraufhin sich sofort ein gelber Niederschlag bildet. Dieser wird abfiltriert, erneut in MeOH (10 ml) gelöst und mit  $H_2O$  (40 ml) gefällt. Nach Filtration wird der Feststoff am Vakuum getrocknet. Das Produkt wird als hellgelbes Pulver erhalten (240 mg, 0.59 mmol, 59 %). Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

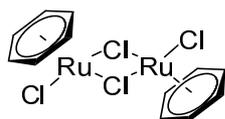
$[(\eta^6\text{-p-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  **26** ( $M = 612.39 \text{ g/mol}$ )<sup>[13]</sup>



$\text{RuCl}_3$  Hydrat (1.0 g, 3.8 mmol, 1.0 Äq.) wird in EtOH (50 ml) gelöst und ein großer Überschuss  $\alpha$ -Terpinen (18 ml) wird zugegeben. Die dunkle Lösung wird für 16 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen im Kühlschrank wird der orange Feststoff abfiltriert, mit großen Mengen EtOH und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als oranges, kristallines Pulver (0.57 g, 0.94 mmol, 49%). Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 293 K):  $\delta$  in ppm = 5.81 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{CymH}}$ ), 5.77 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{CymH}}$ ), 2.83 (hept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.09 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.19 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

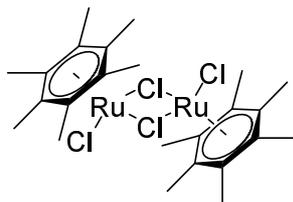
$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  **27** ( $M = 500.18 \text{ g/mol}$ )<sup>[14]</sup>



$\text{RuCl}_3$  Hydrat (1.0 g, 3.8 mmol, 1.0 Äq.) wird in EtOH (30 ml) gelöst und entgast. Nach Zugabe von 1,4-Cyclohexadien (5 ml, 4.3 g, 53 mmol, 14 Äq.) wird die Lösung für 4 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der Feststoff abfiltriert, mit EtOH und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als bräunlichen Feststoff. (0.91 g, 1.82 mmol, 96%). Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

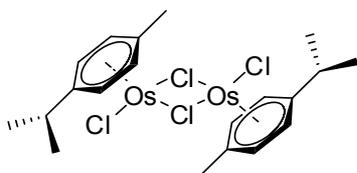
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ , 293 K):  $\delta$  in ppm = 5.95 (s, 12 H,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$  **28** ( $M = 668.49 \text{ g/mol}$ )<sup>[15]</sup>



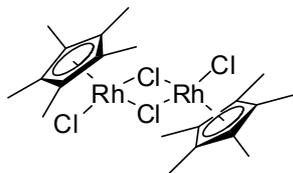
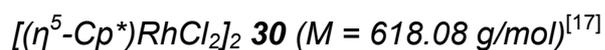
$[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  **26** (0.57 g, 1.87 mmol, 1.0 Äq.) und Hexamethylbenzol (3.04 g, 18.7 mmol, 10 Äq.) werden in einem Schlenkrohr vorgelegt und in Substanz für 5 h auf 190 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wird der Feststoff mit Hexan (5 x 20 ml) gewaschen. Der erhaltene braune Feststoff ist eine Mischung aus 26 und 28, weshalb käuflich erworbenes 28 für die Komplexsynthesen eingesetzt wird.

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{OsCl}_2]_2$  **29** ( $M = 790.71 \text{ g/mol}$ )<sup>[16]</sup>



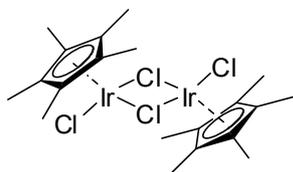
$\text{OsCl}_3$  Hydrat (1.00 g, 3.90 mmol, 1.0 eq) wird in *i*PrOH (20 ml) gelöst und ein großer Überschuss  $\alpha$ -Terpinen (4.0 ml) wird zugegeben. Nach Erhitzen auf 85 °C für 16 h wird die Suspension auf RT gekühlt und eingengt. Der erhaltene Feststoff wird abfiltriert, mit *i*PrOH und  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und am Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als oranges Pulver (0.72 g, 0.92 mmol, 47%). Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 6.18$  (d, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{CymH}}$ ), 6.02 (d, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{CymH}}$ ), 2.78 (hept, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.20 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.29 (d, 12 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).



RhCl<sub>3</sub> Hydrat (200 mg, 0.50 mmol, 1.0 Äq.) und Cp\*H (0.30 ml, 1.80 mmol, 3.6 Äq.) werden in 10 ml entgastem MeOH gelöst und unter Rückflussbedingungen für 24 h erhitzt. Nach Abkühlen im Kühlschrank erhält man einen orange-roten Feststoff, der abfiltriert und mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Vakuum getrocknet wird. Das Produkt wird als orange-rotes Pulver (154 mg, 0.25 mmol, 100%) erhalten. Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ = 1.64 (s, 30 H, C<sub>Cp</sub>CH<sub>3</sub>).

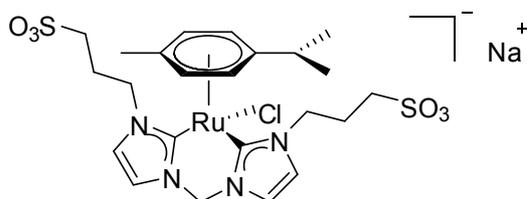


IrCl<sub>3</sub> Hydrat (705 mg, 2.00 mmol, 1.0 Äq.) und Cp\*H (545 mg, 4.00 mmol, 2.0 Äq.) werden in 20 ml entgastem MeOH gelöst und unter Rückflussbedingungen für 48 h erhitzt. Nach Abkühlen im Kühlschrank erhält man einen orangen Feststoff, der abfiltriert und mit kaltem MeOH und Et<sub>2</sub>O gewaschen und am Vakuum getrocknet wird. Das Produkt wird als oranges Pulver (524 mg, 0.66 mmol, 66%) erhalten: Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

<sup>1</sup>H NMR (400MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K): δ = 1.63 (s, 30 H, C<sub>Cp</sub>CH<sub>3</sub>).

#### 4.4.4 Wasserlösliche Metallkomplexe mit sulfonierten NHC-Liganden

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{Me-bis-NHC}^{\text{PrSO}_3})\text{Cl}]\text{Na}$  **32** ( $M = 684.17 \text{ g/mol}$ )



80 mg (0.20 mmol; 1.0 Äq.) **13** werden in 20 ml entgastem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 46 mg  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.20 mmol; 1.0 Äq.) werden im Dunkeln zugegeben. Die Suspension wird für 90 min bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Dann werden 12 mg  $\text{NaCl}$  (0.20 mmol; 1.0 Äq.) zugegeben und für weitere 15 min gerührt. Anschließend wird die Suspension in eine Lösung von 61 mg  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (0.10 mmol; 0.5 eq) 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Nach 1 h bei  $50^\circ\text{C}$  wird das Lösungsmittel am Vakuum entfernt und der bräunliche Rückstand mit  $\text{MeOH}$  (3x10ml) extrahiert und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Die gelbe Lösung wird dann auf etwa 5 ml eingeeengt und  $\text{Et}_2\text{O}$  zugegeben bis sich ein gelber Niederschlag bildet. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der Niederschlag mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 10 ml) gewaschen. Man erhält den Zielkomplex **32** nach Entfernen des Lösungsmittels als gelbes Pulver (118 mg; 0.172 mmol; 86%).

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 298 K): d = 7.52 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.49 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.19 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 5.94 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{Cym}}$ ), 5.86 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.6 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{Cym}}$ ), 5.63-5.54 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 4.59 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.49-4.40 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.06 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.50-2.24 (m, 5H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.18 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.04 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 298 K): d = 7.50 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.49 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.24 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 5.92 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{Cym}}$ ), 5.83 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{Cym}}$ ), 5.50 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 4.64 (ddd, 2 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.38 (ddd, 2 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.4 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.8 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.93 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.44-2.24 (m, 5H,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ , 2.20 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.03 (d, 6H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

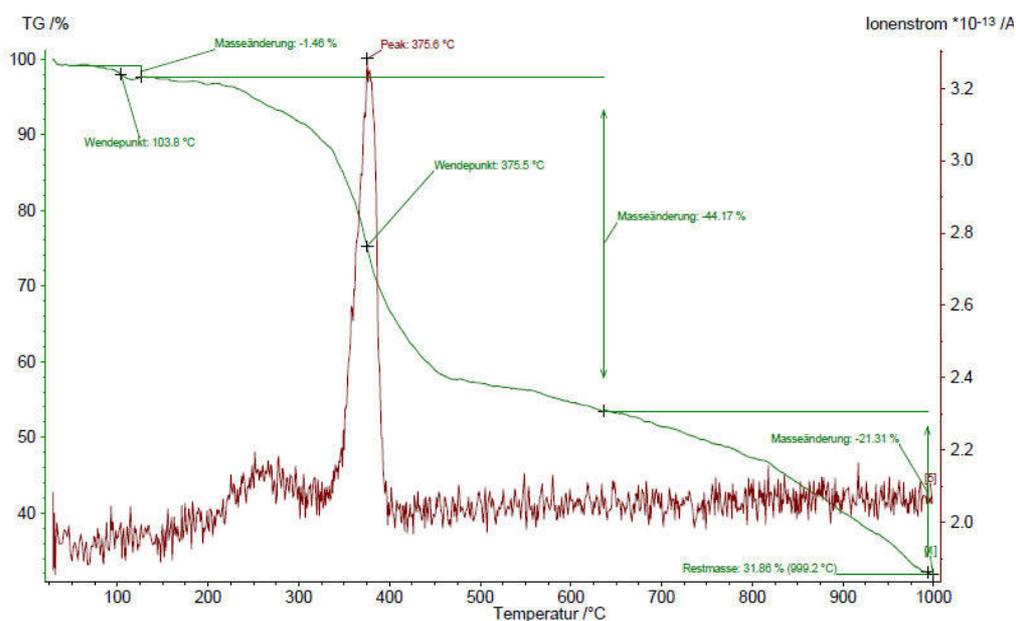
$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 300K): d = 173.4 ( $\text{C}_{\text{ImRu}}$ ), 122.3 ( $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 121.7 ( $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 106.8 ( $\text{C}_{\text{Cym}}$ ), 105.3 ( $\text{C}_{\text{Cym}}$ ), 92.1 ( $\text{C}_{\text{CymH}}$ ), 86.7 ( $\text{C}_{\text{CymH}}$ ), 61.7 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 48.9 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 48.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 31.8 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 25.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 21.9 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 17.9 ( $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 298 K): d = 176.4 ( $\text{C}_{\text{ImRu}}$ ), 123.0 ( $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 122.8 ( $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 107.5 ( $\text{C}_{\text{Cym}}$ ), 107.4 ( $\text{C}_{\text{Cym}}$ ), 93.7 ( $\text{C}_{\text{CymH}}$ ), 88.0 ( $\text{C}_{\text{CymH}}$ ), 62.7 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 50.6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 49.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 33.5 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 27.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 23.2 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 18.7 ( $\text{CH}_3$ ).

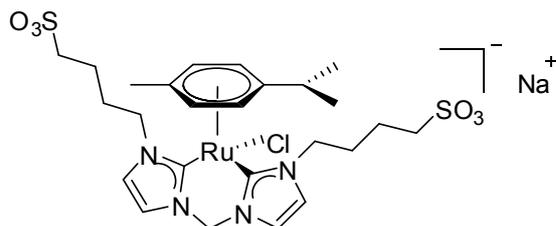
MS (ESI,  $\text{c}^-$ ) m/z (%) = 661.3 ( $[\text{M}]^-$ ) (100), 1346.1 ( $[\text{2M}+\text{Na}]^-$ ) (23).

Elementaranalyse: berechnet (%) für  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{ClN}_4\text{NaO}_6\text{S}_2\text{RuCl} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : C 38.36 H 5.04 N 7.78 S 8.90; gefunden: C 38.14 H 5.06 N 7.77 S 8.77.

TGA-MS: (Massenspur von m/z = 134, *p*-Cymol)



$[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{Me-bis-NHC}^{\text{BuSO}_3})\text{Cl}]\text{Na}$  **33** ( $M = 712.22 \text{ g/mol}$ )



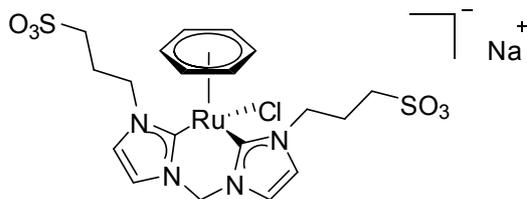
Ligand **14** (168 mg, 0.40 mmol, 1.0 Äq.) wird in H<sub>2</sub>O (20 ml) gelöst und Ag<sub>2</sub>O (93 mg, 0.4 mmol, 1.0 Äq.) wird im Dunkeln zugegeben. Die Suspension wird für 90 min bei 50 °C gerührt und dann NaCl (24 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Nach 15 min wird die Suspension zu einer Lösung von  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (122 mg, 0.2 mmol, 0.5 Äq.) in H<sub>2</sub>O (20 ml) gegeben und für 1 h bei 50 °C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel am Vakuum entfernt wurde, wird der bräunliche Rückstand mit MeOH (3 x 10 ml) extrahiert und die vereinigten Extrakte über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Zugabe von Et<sub>2</sub>O zu der Lösung führt zur Bildung eines gelben Niederschlages, welcher mit Et<sub>2</sub>O (3 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet wird. Der Zielkomplex **33** wird als gelber Pulver erhalten (202 mg, 0.28 mmol, 69%).

**<sup>1</sup>H NMR** (400MHz, CD<sub>3</sub>OD, 300K): d = 7.50 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, NCHCHN), 7.46 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, NCHCHN), 6.21 (d, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.1 Hz, NCHH'N), 5.88 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, CH<sub>Cym</sub>), 5.81 (d, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.2 Hz, CH<sub>Cym</sub>), 5.50 (d, 1 H, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.1 Hz, NCHH'N), 4.44-4.29 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.99-2.85 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.38 (hept, 1 H, 3J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.23-2.14 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>'CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.19 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.06-1.87 (m, 6H, CH<sub>2</sub>'CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 1.04 (d, 6 H, 3J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CD<sub>3</sub>OD, 300K): d = 175.9 (C<sub>Im</sub>Ru), 123.0 (C<sub>Im</sub>H), 122.9 (C<sub>Im</sub>H), 107.6 (C<sub>Cym</sub>), 107.0 (C<sub>Cym</sub>), 93.5 (C<sub>Cym</sub>H), 88.1 (C<sub>Cym</sub>H), 62.6 (NCH<sub>2</sub>N), 51.8 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 51.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 33.5 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 31.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 23.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 23.2 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.8 (CH<sub>3</sub>).

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>NaO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>RuCl · 3 H<sub>2</sub>O: C 39.19 H 5.52 N 7.31 S 8.37; gefunden: C 39.60 H 5.45 N 7.40 S 8.39.

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{Me-bis-NHC}^{\text{PrSO}_3})\text{Cl}]\text{Na}$  **34** ( $M = 628.06 \text{ g/mol}$ )



Ligand **13** (157 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq) wird in  $\text{H}_2\text{O}$  (20 ml) gelöst und  $\text{Ag}_2\text{O}$  (93 mg, 0.4 mmol, 1.0 eq) im Dunkeln zugegeben. Die Suspension wird für 120 min bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt und dann  $\text{NaCl}$  (24 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Nach 15 min, wird die Suspension zu einer Lösung von  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$  (100 mg, 0.2 mmol, 0.5 eq) in  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (10 + 10 ml) gegeben und für 1 h bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit  $\text{MeOH}$  (3 x 0 ml) extrahiert und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Der Zielkomplex wird mit THF (50 ml) gefällt und mit THF (3 x 20 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Zielkomplex **34** wird als gelbes Pulver erhalten (80 mg, 0.13 mmol, 32 %).

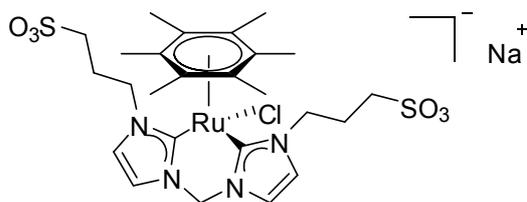
$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300K): d = 7.50 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.48 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.20 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 5.93 (s, 6 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ) 5.63 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 4.83-4.76 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.42 (ddd, 2 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.6 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.05-2.94 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.40-2.32 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300K): d = 175.2 ( $\text{C}_{\text{Im}}\text{Ru}$ ), 123.0 ( $\text{C}_{\text{Im}}\text{H}$ ), 122.9 ( $\text{C}_{\text{Im}}\text{H}$ ), 91.5 ( $\text{C}_{\text{arom}}\text{H}$ ), 62.9 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 50.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 49.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 28.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

**MS** (ESI,  $c^-$ )  $m/z$  (%) = 605.1 ( $[\text{M}-\text{Na}]^-$ ) (100), 527.2 ( $[\text{M}-\text{Benzol}-\text{Na}]^-$ ) (39), 491.3 ( $[\text{M}-\text{Na}-\text{Benzol}-\text{Cl}-\text{H}]^-$ ) (19), 1346.1 ( $[\text{2M}+\text{Na}]^-$ ) (14).

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{ClN}_4\text{NaO}_6\text{S}_2\text{Ru}$  · 4  $\text{H}_2\text{O}$ : C 32.59 H 4.61 N 8.00 S 9.16; gefunden: C 32.25 H 4.47 N 7.89 S 9.25.

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}(\text{Me-bis-NHC}^{\text{PrSO}_3})\text{Cl}]\text{Na}$  **35** ( $M = 712.22 \text{ g/mol}$ )



Ligand **13** (157 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq) wird in  $\text{H}_2\text{O}$  (20 ml) gelöst und  $\text{Ag}_2\text{O}$  (93 mg, 0.4 mmol, 1.0 eq) im Dunkeln zugegeben. Die Suspension wird für 120 min bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt und dann  $\text{NaCl}$  (24 mg, 0.40 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Nach 15 min, wird die Suspension zu einer Lösung von  $[(\eta^6\text{-Hexamethylbenzol})\text{RuCl}_2]_2$  (134 mg, 0.2 mmol, 0.5 Äq.) in  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (15 + 8 ml) gegeben und für 1 h bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit  $\text{MeOH}$  (3 x 10 ml) extrahiert und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Der Zielkomplex wird mit THF (50 ml) gefällt und mit THF (3 x 20 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Zielkomplex **35** wird als gelbes Pulver erhalten (187 mg, 0.26 mmol, 66%).

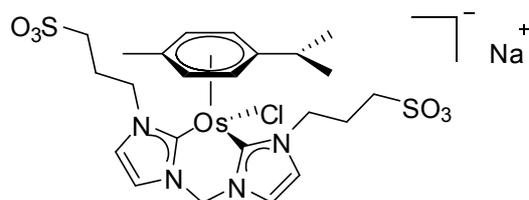
$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 298 K):  $\delta = 7.50$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.46 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.24 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 5.32 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 4.37 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.93-2.84 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.38-2.24 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.06 (s, 18 H,  $\text{C}_{\text{arom}}\text{CH}_3$ ), 2.08-1.98 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 300K):  $\delta = 179.4$  ( $\text{C}_{\text{lm}}\text{Ru}$ ), 123.4 ( $\text{C}_{\text{lm}}\text{H}$ ), 122.8 ( $\text{C}_{\text{lm}}\text{H}$ ), 100.9 ( $\text{C}_{\text{arom}}\text{CH}_3$ ), 62.6 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 50.4 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 49.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 28.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 16.4 ( $\text{C}_{\text{arom}}\text{CH}_3$ ).

**MS** (ESI,  $c^-$ )  $m/z$  (%) = 689.3 ( $[\text{M}-\text{Na}]^-$ ) (100), 1401.3 ( $[\text{2M}-\text{Na}]^-$ ) (13).

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $\text{C}_{25}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{NaO}_6\text{S}_2\text{RuCl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ : C 39.19 H 5.52 N 7.31 S 8.37; gefunden: C 39.08 H 5.38 N 7.27 S 8.65.

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Os}(\text{bis-NHC}^{\text{PrSO}_3})\text{Cl}]\text{Na}$  **36** ( $M = 773.33 \text{ g/mol}$ )



45 mg (0.114 mmol; 1.0 eq) **13** werden in 10 ml entgastem  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst und 26 mg  $\text{Ag}_2\text{O}$  (0.114 mmol; 1.0 eq) im Dunkeln zugegeben. Die Suspension wird für 2 h bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt und dann  $\text{NaCl}$  (6.7 mg, 0.114 mmol, 1.0 eq) zugegeben. Nach 15 min, wird die Suspension zu einer Lösung von  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{OsCl}_2]_2$  (45 mg, 0.057 mmol, 0.5 Äq.) in  $\text{H}_2\text{O}$  (10 ml) gegeben und für 1 h bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit  $\text{MeOH}$  (3 x 10 ml) extrahiert und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Die Lösung wird auf 5 ml eingengt  $\text{Et}_2\text{O}$  bis zur Fällung des Zielkomplexes zugegeben. Der Feststoff wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 10 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Zielkomplex **36** wird als gelbes Pulver erhalten (53 mg, 0.068 mmol, 60%).

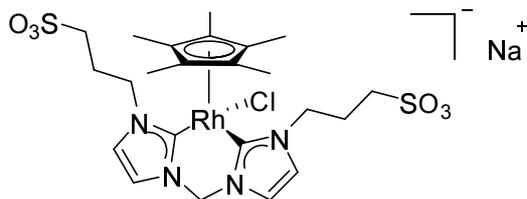
$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 300K):  $\delta = 7.45$  (d, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ), 7.41 (d, 2H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.0 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHCHN}$ ), 6.16 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 5.87 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{Cym}}$ ), 5.84 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 5.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_{\text{Cym}}$ ), 5.63 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.2 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 4.55-4.42 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 4.39-4.30 (m, 2 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.05 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.42-2.27 (m, 5 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 2.32 (s, 3 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.06 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ , 300K):  $\delta = 156.6$  ( $\text{C}_{\text{ImOs}}$ ), 121.2/120.8 ( $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 98.4 ( $\text{C}_{\text{Cym}}$ ), 96.6 ( $\text{C}_{\text{Cym}}$ ), 83.2 ( $\text{C}_{\text{CymH}}$ ), 78.1 ( $\text{C}_{\text{CymH}}$ ), 62.3 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 48.8 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 48.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 32.0 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 26.0 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 22.2 ( $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ), 17.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**MS** (ESI,  $\text{c}^-$ )  $m/z$  (%) = 753.3 ( $[\text{M-Na}]^-$ ) (100), 1523.3 ( $[\text{2M-Na}]^-$ ) (12), Signale für  $[\text{M-Na} + n \text{H}_2\text{O}]^-$  werden in geringer Intensität beobachtet.

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{ClN}_4\text{NaO}_6\text{S}_2\text{OsCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ : C 32.68 H 4.77 N 6.63 S 7.59; gefunden: C 32.56 H 4.60 N 6.98 S 7.62.

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Rh}(\text{Me-bis-NHC}^{\text{PrSO}_3})\text{Cl}]\text{Na}$  **37** ( $M = 687.01$  g/mol)



Ligand **13** (80 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) wird in H<sub>2</sub>O (20 ml) gelöst und Ag<sub>2</sub>O (46 mg, 0.40 mmol, 1.0 Äq.) im Dunkeln zugegeben. Die Suspension wird für 90 min bei 50 °C gerührt und dann NaCl (12 mg, 0.20 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Nach 15 min, wird die Suspension zu einer Lösung von  $[\eta^5\text{-Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$  (62 mg, 0.10 mmol, 0.5 Äq.) in entgastem H<sub>2</sub>O (15 ml) gegeben und für 1 h bei 50 °C gerührt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand mit MeOH (2 x 10 ml) extrahiert und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Der Zielkomplex wird mit Et<sub>2</sub>O (50 ml) gefällt und mit und mit ET<sub>2</sub>O (3 x 10 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Zielkomplex **37** wird als gelbes Pulver erhalten (128 mg, 0.186 mmol, 93%).

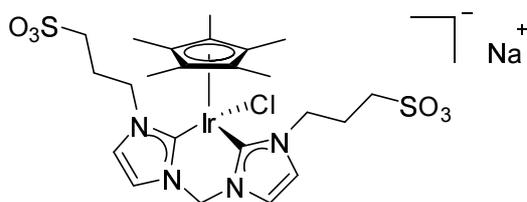
**<sup>1</sup>H NMR** (400MHz, MeOD-*d*<sub>4</sub>, 298 K):  $\delta = 7.58$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz, C<sub>lm</sub>H), 7.49 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz, C<sub>lm</sub>H), 6.32 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$  Hz, NCHH'N), 5.67 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.2$  Hz, NCHH'N), 4.39 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.94-2.87 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.42-2.27 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.24-2.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>) 1.75 (s, 15H, Cp(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, MeOD-*d*<sub>4</sub>, 298 K):  $\delta = 169.8$  (d,  $^1J_{\text{Rh,C}} = 50.8$  Hz, C<sub>lm</sub>Rh), 124.0 (C<sub>lm</sub>H), 123.3 (C<sub>lm</sub>H), 101.3 (d,  $^1J_{\text{Rh,C}} = 5.4$  Hz, C<sub>Cp</sub>CH<sub>3</sub>), 62.9 (NCH<sub>2</sub>N), 50.6 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 49.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 27.8 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 9.8 (C<sub>Cp</sub>CH<sub>3</sub>).

**MS** (ESI, c<sup>-</sup>):  $m/z$  (%) = 663.4 ([**M**-Na]<sup>-</sup>) (100), 1351.3 ([**2M**-Na]<sup>-</sup>) (13).

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>ClN<sub>4</sub>NaO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>RhCl · 5 H<sub>2</sub>O: C 35.55 H 5.58 N 7.21 S 8.36; gefunden: C 35.38 H 5.26 N 7.12 S 8.36.

$[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{Ir}(\text{Me-bis-NHC}^{\text{PrSO}_3})\text{Cl}]\text{Na}$  **38** ( $M = 776.32 \text{ g/mol}$ )



Ligand **13** (300 mg, 0.75 mmol, 1.0 Äq.) wird in entgastem  $\text{H}_2\text{O}$  (40 ml) gelöst und  $\text{Ag}_2\text{O}$  (161 mg, 0.75 mmol, 1.0 Äq.) im Dunkeln zugegeben. Die Suspension wird für 60 min bei  $50^\circ\text{C}$  gerührt und dann  $\text{NaCl}$  (43 mg, 0.75 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Nach 15 min wird die Suspension zu einer Lösung von  $[\eta^5\text{-Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$  (300 mg, 0.10 mmol, 0.5 Äq.) in entgastem  $\text{H}_2\text{O}/\text{DMSO}$  (40 + 5 ml) gegeben. Dann wird das Lösungsmittel direkt im Vakuum über die Dauer von 5 h entfernt und der erhaltene Rückstand mit  $\text{MeOH}$  (3 x 10 ml) extrahiert und über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Der Zielkomplex wird mit THF (50 ml) gefällt und mit THF (3 x 20 ml) und  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 x 20 ml) gewaschen und am Vakuum getrocknet. Zielkomplex **38** wird als gelbes Pulver erhalten (524 mg, 0.68 mmol, 90%).

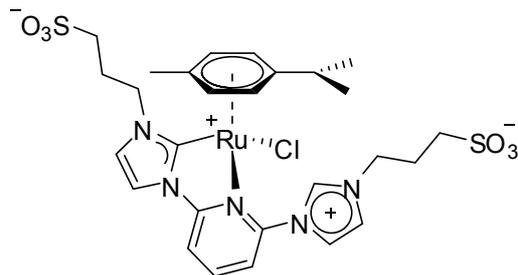
$^1\text{H NMR}$  (400MHz,  $\text{MeOD-d}_4$ , 298 K):  $\delta = 7.53$  (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 7.50 (d, 2 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 6.24 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 5.60 (d, 1 H,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{NCHH}'\text{N}$ ), 4.32 (t, 4 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1 \text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 2.93-2.86 (m, 4 H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.43-2.32 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.23-2.13 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) 1.82 (s, 15H,  $\text{Cp}(\text{CH}_3)_5$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (101 MHz,  $\text{MeOD-d}_4$ , 300K):  $\delta = 152.4$  ( $\text{C}_{\text{ImIr}}$ ), 122.9 ( $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 122.5 ( $\text{C}_{\text{ImH}}$ ), 94.6 ( $\text{C}_{\text{CpCH}_3}$ ), 63.1 ( $\text{NCH}_2\text{N}$ ), 50.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$ ), 49.8 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 28.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 9.5 ( $\text{C}_{\text{CpCH}_3}$ ).

**MS MS** (ESI,  $\text{c}^-$ ):  $m/z$  (%) = 753.4 ( $[\text{M}-\text{Na}]^-$ ) (100), 1507.4 ( $[\text{2M}-2\text{Na}+\text{H}]^-$ ) (4) 1529.4 ( $[\text{2M}-\text{Na}]^-$ ) (9).

**Elementaranalyse:** berechnet (%) für  $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{ClN}_4\text{NaO}_6\text{S}_2\text{IrCl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ : C 32.56 H 4.87 N 6.60 S 7.56; gefunden: C 32.76 H 4.44 N 6.47 S 7.53.

$[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{NHC-Py-imidazolium})\text{Cl}]\text{ } \mathbf{30}$  ( $M = 725.24 \text{ g/mol}$ )



Ligand **19** (124 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) wird in entgastem MeOH und H<sub>2</sub>O gelöst und im Dunkeln 63 mg Ag<sub>2</sub>O (0.27 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben. Nach 1 h bei 50 °C wird NaCl (16 mg, 0.27 mmol, 1.0 Äq.) zugegeben und für weitere 15 min gerührt. Nach Filtration wird die Lösung zu  $[(p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (98 mg, 0.16 mmol; 0.6 Äq.) in H<sub>2</sub>O (10 ml) gegeben. Nach 1 h bei RT wird die Suspension filtriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Der dunkle Feststoff wird dann mit MeOH extrahiert und filtriert. Die orange Lösung wird auf ein Volumen von 5 ml eingengt und mit Et<sub>2</sub>O versetzt, bis sich ein oranger Niederschlag bildet. Das Lösungsmittel wird durch Dekantieren entfernt und der Feststoff mit Et<sub>2</sub>O (3 x 10 ml) gewaschen und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Zielkomplex **39** wird als sehr hygroskopisches, oranges Pulver erhalten (51 mg, 0.07 mmol; 35%).

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O/DMSO, 298 K):  $\delta = 8.43$  (d, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1 \text{ Hz}$ , C<sub>ImH</sub>), 8.35 (t, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0 \text{ Hz}$ , C<sub>pyr,paraH</sub>), 8.18 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.4 \text{ Hz}$ , C<sub>ImH</sub>), 8.15 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 0.9 \text{ Hz}$ , C<sub>pyr,metaH</sub>), 8.05 (d, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.1 \text{ Hz}$ , C<sub>ImH</sub>), 7.75 (dd, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0 \text{ Hz}$ ,  $^4J_{\text{H,H}} = 0.9 \text{ Hz}$ , C<sub>pyr,metaH</sub>), 7.72 (d, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 2.4 \text{ Hz}$ , C<sub>ImH</sub>), 6.12 (br s, 1 H, C<sub>CymH</sub>), 5.54 (d, 1 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$ , C<sub>CymH</sub>), 5.43 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.2 \text{ Hz}$ , C<sub>CymH</sub>), 4.75 (br s, 1 H, C<sub>CymH</sub>), 4.62-4.32 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 2.90-2.68 (m, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.41-2.18 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.10-2.00 (m, 1 H, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.97 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.65 (d, 6 H,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.9 \text{ Hz}$ , CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), Proton des nicht koordinierenden Imidazols nicht beobachtet.

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, D<sub>2</sub>O/DMSO, 298 K):  $\delta = 184.6$  (C<sub>ImRu</sub>), 153.9 (C<sub>pyr,ortho</sub>), 150.7 (C<sub>pyr,ortho</sub>), 146.3 (C<sub>pyr,para</sub>), 126.6 (C<sub>Im</sub>), 126.2 (C<sub>Im</sub>), 124.8 (C<sub>Im</sub>), 123.0 (C<sub>pyr,meta</sub>), 119.9 (C<sub>Im</sub>), 116.2 (C<sub>pyr,meta</sub>), 88.1 (C<sub>CymH</sub>), 50.0/49.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 48.1/47.5 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 30.6, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 25.7/25.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 22.0/21.6 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 18.6 (CH<sub>3</sub>), Kohlenstoffatom des nicht koordinierenden Imidazols nicht beobachtet.

**MS** (ESI,  $c^+$ ):  $m/z$  (%) = 556.1 ( $[M-Cl-Cymol]^+$ ) (100), 689.9 ( $[M-Cl]^+$ ) (13), 726.0 ( $[M+H]^+$ ) (24), 748.0 ( $[M+Na]^+$ ) (28).

**Elementaranalyse**: berechnet (%) für  $C_{27}H_{34}ClN_5O_6S_2RuCl \cdot 4 H_2O$ : C 40.67 H 5.31 N 8.78 S 8.04; gefunden: C 40.38 H 5.31 N 9.20 S 8.17.

**Strukturbestimmung**: rote Kristalle,  $C_{27}H_{34}ClN_5O_6RuS_2 \cdot 7 H_2O$ ,  $M = 851.36$ , *triklin*, Raumgruppe  $P-1$  (No. 2),  $a = 12.5606(11) \text{ \AA}$ ,  $b = 12.9986(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 1313.2163(12) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 117.132(4)^\circ$ ,  $\beta = 98.286(4)^\circ$ ,  $\gamma = 105.827(4)^\circ$ ,  $V = 1754.4(3) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\lambda(\text{Mo } K_\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\mu = 0.712 \text{ mm}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{calcd}} = 1.612 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $T = 123(1) \text{ K}$ ,  $F(000) = 884$ ,  $\theta_{\text{min/max}} = 1.8 / 25.6^\circ$ ,  $R1 = 0.0293$  (5626 observed data),  $wR2 = 0.0654$  (all 6561 data),  $GOF = 1.03$ , 501 parameters,  $\Delta\rho_{\text{max/min}} = 0.47 / -0.54 \text{ e \AA}^{-3}$ .

## 4.5 Hydrierung von aromatischen Substraten

Für die Hydrierung von aromatischen Substraten wird zunächst eine Lösung gewünschter Konzentration an **32** in 0.1 M KOH-Lösung hergestellt und für 16 oder 48 Stunden bei 60 °C unter 40 bar Wasserstoffdruck gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Autoklavensystem geöffnet und die so hergestellte aktivierte Katalysatorlösung direkt zu dem gewünschten Substrat in einem GC Gläschen pipettiert. Das GC Gläschen wird wieder in den Autoklaven gestellt, das Septum mit einer kurzen Metallkanüle durchstoßen und das Autoklavensystem auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Anschließend wird der Gasraum zwei Mal mit Wasserstoff gespült und der gewünschte Druck eingestellt. Nach Ende der Reaktion wird das Autoklavensystem abgekühlt, der Druck entlassen und die Katalyselösung direkt mit 600 µl CDCl<sub>3</sub> extrahiert. Der Extrakt wird dann im <sup>1</sup>H NMR und GC-MS untersucht.

Für die Charakterisierung des Katalysators wird direkt die entstandene wässrige Lösung, entweder vor oder nach einer katalytischen Reaktion, mit den in Kapitel 4.3 beschriebenen Methoden (NMR, ESI-MS, TEM, UV-Vis) untersucht.

## 4.6 Transferhydrierungen mit Formiat als Wasserstoffquelle

Für die Transferhydrierung wird eine Stammlösung des Katalysators mit Formiat-Puffer der gewünschten Konzentration und pH Wert in einem GC-Gläschen vermischt und das jeweilige Substrat direkt zugegeben. Das GC-Gläschen wird in einen Heizblock gestellt und auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Nach Ende der Reaktion wird die Lösung auf Raumtemperatur gekühlt und das Produkt mit 600 µl CDCl<sub>3</sub> extrahiert und direkt im <sup>1</sup>H NMR untersucht.

## 4.7 Zersetzung von Ameisensäure

### 4.7.1 Geschlossenes System – *Fischer-Porter-Bottle*

In einer *Fischer-Porter-Bottle* werden 10 ml Formiatpuffer der gewünschten Konzentration bei dem gewünschten pH Wert vorgelegt und auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Die *Fischer-Porter-Bottle* ist dabei verschlossen und mit einem Druckaufnehmer versehen. Bei Einstellung eines konstanten Drucks (Equilibrierung abgeschlossen) wird die *Fischer-Porter-Bottle* geöffnet und der jeweilige Katalysator, gelöst in einer minimalen Menge Wasser, zugegeben. Der Druckverlauf wird mittels des Druckaufnehmers digitalisiert und kann dann mit MS-Excel dargestellt werden. Die Berechnung der TON und TOF ist in Kapitel 3.2 beschrieben.

### 4.7.2 Offenes System – Gasvolumenmessung

Für die kontinuierliche Messung des entstehenden Gasvolumens wird die gewünschte Menge Formiat-Puffer in einem Mehrhalskolben vorgelegt. Der Mehrhalskolben ist dabei mit einem Rückflusskühler und einem Septum bestückt. An den Rückflusskühler wird ein Gasvolumenmessgerät ADM1000 (Agilent Technologies) angeschlossen. Sobald der Gasfluss auf 0 ml/min zurückgeht ist die Equilibrierung des Systems abgeschlossen und der Katalysator wird über das Septum zugegeben. Die Reaktion setzt dann sofort ein und der Gasstrom kann anhand des Messgeräts abgelesen werden. Um die Konzentration der Ameisensäure konstant zu halten wird über das Septum kontinuierlich Ameisensäure mit einer Spritzenpumpe zugegeben. Die Berechnung der TON und TOF ist in Kapitel 3.2 beschrieben.

## 4.8 Hydrierung von Hydrogencarbonat

Die Hydrierung von Hydrogencarbonat zu Formiat wird in einem Autoklavensystem der Firma Haage durchgeführt. Dazu wird die gewünschte Menge Katalysator in einer bestimmten Menge Wasser gelöst und die gewünschte Menge Hydrogencarbonat (entweder als  $\text{NaHCO}_3$  oder  $\text{KHCO}_3$ ) zugegeben. Die Lösung wird dann in den Autoklaven transferiert, dieser geschlossen und auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Wenn die Temperatur erreicht ist wird das System zwei Mal mit Wasserstoff gespült und dann mit Wasserstoff auf den Druck von 50 bar gebracht. Nach Ende der Reaktion wird das Autoklavensystem auf Raumtemperatur abgekühlt und das Gas entlassen. Die Lösung wird entnommen und ein Aliquot (200 ml) in ein NMR Röhrchen mit 400  $\mu\text{l}$   $\text{D}_2\text{O}$  und 20  $\mu\text{l}$  DMSO (als interner Standard) gegeben. Analyse im  $^1\text{H}$  NMR und Integration des Signals des Formiats und DMSO liefert die Konzentration von Formiat in der Lösung. Die Berechnung der TON hieraus ist in Kapitel 3.3 wiedergegeben.

## 4.9 Referenzen

- [1] a) M. Claramunt *et al.*, *J. Heterocyclic Chemistry* **1983**, *20*, 1245-1249; b) E. Diez-Barra *et al.*, *Heterocycles* **1992**, *34*, 1365-1373.
- [2] I. A. Gural'skiy, G. Molnár, I. O. Fritsky, L. Salmon, A. Bousseksou, *Polyhedron* **2012**, *38*, 245-250.
- [3] M. Arshad *et al.*, *Journal of the Chemical Society of Pakistan* **2003**, *25*, 147-152.
- [4] S. Matsumoto, E. Batmunkh, M. Akazome, Y. Takata, M. Tamano, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 5941-5944.
- [5] V. C. Vargas, R. J. Rubio, T. K. Hollis, M. E. Salcido, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4847-4849.
- [6] A. Raba, M. R. Anneser, D. Jantke, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Tetrahedron Letters* **2013**, *54*, 3384-3387.
- [7] P. Rajakumar, M. Dhanasekaran, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 1355-1359.
- [8] G. Papini, M. Pellei, G. G. Lobbia, A. Burini, C. Santini, *Dalton Trans.* **2009**, 6985-6990.
- [9] A. P. Shaw, B. L. Ryland, J. R. Norton, D. Buccella, A. Moscatelli, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5805-5812.
- [10] J. M. Lynam, C. E. Welby, A. C. Whitwood, *Organometallics* **2009**, *28*, 1320-1328.
- [11] M. O. Albers, T. V. Ashworth, H. E. Oosthuizen, E. Songleton, *Inorganic Syntheses* **1989**, *26*, 68-77.
- [12] P. Powell, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *65*, 89-92.
- [13] E. Hodson, S. J. Simpson, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2695-2707.
- [14] M. Myahkostupov, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9714-9727.
- [15] N. Vriamont, B. Govaerts, P. Grenouillet, C. de Bellefon, O. Riant, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6267-6278.
- [16] H. Werner, K. Zenkert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 151-166.
- [17] C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, *Inorganic Syntheses* **1992**, *29*, 228-234.

# **Kapitel 5**

## Anhang

## 5.1 Publikationsliste

### 5.1.1 Artikel in Fachzeitschriften

- 1) *Side chain functionalized  $\eta^5$ -tetramethyl cyclopentadienyl complexes of Rh and Ir with a pendant primary amine group*, Thomas Reiner, Dominik Jantke, Andreas Raba, Alexander N. Marziale, Jörg Eppinger, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1934-1937.
- 2)  *$\eta^6$ -Arene complexes of Ruthenium and Osmium with Pendant Donor Functionalities*, Thomas Reiner, Markus Waibel, Alexander N. Marziale, Dominik Jantke, Florian J. Kiefer, Thomas F. Fässler, Jörg Eppinger, *J. Organomet. Chem.* **2010**, 695, 2667-2672.
- 3) *An efficient protocol for the palladium-catalysed Suzuki–Miyaura cross-coupling*, Alexander N. Marziale, Dominik Jantke, Stefan H. Faul, Thomas Reiner, Eberhardt Herdtweck, Jörg Eppinger, *Green Chem.* **2011**, 13, 169-177.
- 4) *Synthesis and Characterization of Highly Water Soluble Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Bearing Chelating Sulfonated N-Heterocyclic Carbene Ligands*, Dominik Jantke, Mirza Cokoja, Alexander Pöthig, Wolfgang A. Herrmann, Fritz E. Kühn, *Organometallics* **2013**, 32, 741-744.
- 5) *Metal-Conjugated Affinity Labels: A New Concept to Create Enantioselective Artificial Metalloenzymes*, Thomas Reiner, Dominik Jantke, Alexander N. Marziale, Andreas Raba, Jörg Eppinger, *ChemistryOpen* **2013**, 2, 50-54.
- 6) *Phenylalanine – a biogenic ligand with flexible  $\eta^6$ - and  $\eta^6:\kappa^1$ -coordination at ruthenium(II) centres*, Thomas Reiner, Dominik Jantke, Xiao-He Miao, Alexander N. Marziale, Florian Kiefer, Jörg Eppinger, *Dalton. Trans.* **2013**, 42, 8692-8703.
- 7) *Facile and scalable preparation of 2-imidazolylpyridines*, Andreas Raba, Markus Anneser, Dominik Jantke, Mirza Cokoja, Wolfgang A. Herrmann, Fritz E. Kühn, *Tetrahedron Letters* **2013**, 54, 3384-3387.
- 8) *Synthetic strategies for efficient conjugation of organometallic complexes with pendant protein reactive markers*, Dominik Jantke, Alexander N. Marziale,

Thomas Reiner, Florian Kraus, Eberhardt Herdtweck, Andreas Raba, Jörg Eppinger, *J. Organomet. Chem.* **2013**, 744, 82-91.

- 9) *Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Oxygen-Functionalized Aromatic Compounds in Water*, Dominik Jantke, Mirza Cokoja, Markus Drees, Wolfgang A. Herrmann, Fritz E. Kühn, *ChemCatChem* **2013**, doi: 10.1002/cctc.201300195.
- 10) *Ruthenium Catalyzed Transvinylolation – New Insights*, Jennifer Ziriakus, Teresa K. Zimmermann, Alexander Pöthig, Markus Drees, Stefan Haslinger, Dominik Jantke, Fritz E. Kühn, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, 355, 2845-2859.
- 11) *Hydrogen production and storage on a formate / bicarbonate platform using water-soluble NHC-complexes of late transition metals*, Dominik Jantke, Hannah Schreyer, Mirza Cokoja, Markus Drees, Wolfgang A. Herrmann, Fritz E. Kühn, *in preparation*.

### 5.1.2 Konferenzbeiträge

- 1) Thomas Reiner, Dominik Jantke, Jörg Eppinger, International Symposium on Metallomics 2007, Nagoya, Japan, **2007**.  
Poster: "Metalla-Affinity Labels – Highly Efficient Tools for the Generation of Organometallic Enzyme Hybride Catalysts" (Poster-Award der Konferenz)
- 2) Jörg Eppinger, Thomas Reiner, Alexander N. Marziale, Dominik Jantke, Andreas Raba, *236th ACS National Meeting*, Philadelphia, PA, USA, **2008**.  
Vortrag: "Synthesis and application of organometallic enzyme hybrid catalysts based on metallated affinity labels"
- 3) Thomas Reiner, Alexander N. Marziale, Dominik Jantke, Jörg Eppinger, *14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung*, Garching, Deutschland, **2008**.  
Poster: "Synthesis and application of organometallic enzyme hybrid catalysts based on metalla-affinity labels"
- 4) Jörg Eppinger, Alexander N. Marziale, Thomas Reiner, Dominik Jantke, Andreas Raba, *EuCOMC XVIII*, Göteborg, Schweden, **2009**.  
Vortrag: "Synthesis and Applications of Organometallic Enzyme Hybrid Catalysts Based on Metalla-Affinity Labels"

- 5) Jörg Eppinger, Alexander N. Marziale, Thomas Reiner, Dominik Jantke, and Andreas Raba, *1st International Conference on Molecular & Functional Catalysis (ICMFC)*, Singapur, **2010**.  
Vortrag: "Synthesis and Application of Organometallic Enzyme Hybrid Catalysts based on Metalla-Affinity Labels"
- 6) Alexander N. Marziale, Dominik Jantke, Jörg Eppinger, *KCC Symposium on Catalysis*, Thuwal, Saudi-Arabien, **2010**.  
Poster: "Organometallic Enzyme Hybrids as Catalysts for Asymmetric Cross-Coupling Reactions in Aqueous Phase"
- 7) Dominik Jantke, Anna Zernickel, Matthias Lee, Jörg Eppinger, *KCC Symposium on Catalysis*, Thuwal, Saudi-Arabien, **2010**.  
Poster: "Incorporation of unnatural amino acids into proteins for the generation of new artificial biocatalysts"
- 8) Matthias S. Lee, Susan Lauw, Dominik Jantke, Jörg Eppinger, Research Poster Session, Thuwal, Saudi-Arabien, **2011**.  
Poster: "Incorporation of unnatural amino acids into a protein of the large TIM-barrel superfamily"
- 9) Dominik Jantke, Jörg Eppinger, *Graduate Research Symposium*, Thuwal, Saudi-Arabien, **2011**.  
Poster: "Organometallic Enzyme Hybrid Catalysts based on Functionalized Artificial Cofactors and Serine Proteases"
- 10) Dominik Jantke, Thomas Reiner, Alexander N. Marziale, Jörg Eppinger, *241st ACS National Meeting*, Anaheim, CA, USA, **2011**.  
Poster: "Organometallic enzyme hybrid catalysts from serine proteases and artificial co-factors"
- 11) Jörg Eppinger, Philipp E. Walter, Jothibas Ramasamy, Dominik Jantke, *243rd ACS National Meeting*, San Diego, CA, USA, **2012**.  
Vortrag: "Water: A unique solvent for palladium-catalyzed cross-coupling reactions"

- 12) Jörg Eppinger, Dominik Jantke, Philipp E. Walter, Susan Lauw, Anna Zernickel, Jothibas Ramasamy, *ICC 2012*, München, Deutschland, **2012**.  
Vortrag: "Making the most of the unique properties of water – a special solvent for cross-coupling reactions"
  
- 13) Jörg Eppinger, Dominik Jantke, Susan Lauw, Arwa Makki, Jothibas Ramasamy, *13th Tetrahedron Symposium - Asian Edition*, Taipei, Taiwan, **2012**.  
Vortrag: „Merging organometallic and biocatalysis: artificial metalloproteins as tools for chemical synthesis“
  
- 14) Dominik Jantke, Mirza Cokoja, Alexander Pöthig, Wolfgang A. Herrmann, Fritz E. Kühn, *245th ACS National Meeting*, New Orleans, LA, USA, **2013**.  
Vortrag: "Synthesis and characterization of sulfonated NHC-complexes of late transition metals and catalytic applications in water"

## 5.2 Lebenslauf

### **Kontaktdaten**

St.-Margareten-Weg 13  
85375 Neufahrn bei Freising  
Tel: +49 179 7725458  
Email: dominik.jantke@ch.tum.de



### **Persönliche Daten**

Geburtsdatum 9. Juni 1984 in Prien am Chiemsee  
Staatsbürgerschaft deutsch  
Familienstand verheiratet mit Laura-Alice Jantke (geb. Melich)  
Kinder Rosalie Victoria (geb. am 18. März 2012)

### **Berufserfahrung**

- 03/2012 – 02/2014 **Technische Universität München**  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. Dr. h.c.mult. W. A. Herrmann, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I  
*Aufgaben:* Betreuung diverser analytischer Geräte und des Autoklavenbereichs sowie verantwortlich für ein Forschungslaboratorium, Ausbildung von Studenten, Präsentation der Ergebnisse in Fachzeitschriften und internationalen Konferenzen.
- 05/2010 – 05/2012 **King Abdullah University of Science and Technology,**  
Forschungsaufenthalt / Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. J. Eppinger, Biological & Organometallic Catalysis Laboratories am KAUST Catalysis Center (Prof. Jean-Marie Basset)  
*Forschungsthema:* „Vereinigung von homogener Metallkatalyse und Biokatalyse durch den Einbau metallierter Proteinliganden

oder den *in vivo*-Einbau von unnatürlichen Aminosäuren in Proteine“

*Aufgaben:* Aufbau und Inbetriebnahme von chemischen und biochemischen Forschungslaboratorien, Ausbildung von internationalen Studenten, Bestellung von Forschungschemikalien und Equipment, Pflege des Kontaktes zu internationalen Kooperationspartnern (Prof. Dr. Peter Schultz, The Scripps Research Institute, und Prof. Dr. Bernhard Rieger, TU München, Deutschland), Präsentation der Ergebnisse in Fachzeitschriften und internationalen Konferenzen.

### **Ausbildung**

- Vorauss. 02/2014 **Technische Universität München**  
Promotion bei Prof. Dr. Dr. h.c.mult. W. A. Herrmann  
*Thema:* „Wasserlösliche NHC-Komplexe später Übergangsmetalle und deren Anwendung in der Katalyse“
- 10/2008 – 03/2010 **Technische Universität München**  
Studium der Chemie, Abschluss: Master of Science (M.Sc.)  
Note: 1.2, „mit Auszeichnung bestanden“  
*Master Thesis:* „Synthesis and Characterization of Organometallic Enzyme Hybrides using metalla-Affinity Labels“ (Note: 1.0) – unter Anleitung von Prof. Dr. M. Groll und Prof. Dr. J. Eppinger
- 10/2005 – 09/2008 **Technische Universität München**  
Studium der Chemie, Abschluss: Bachelor of Science  
Note: 2.4, „gut bestanden“  
*Bachelor Thesis:* „Synthese von Organometall-Enzym-Hybriden über Metalla-Affinitätsmarker“ (Note: 1.0) – unter Anleitung von Dr. J. Eppinger

- 10/2004 – 06/2005 Grundwehrdienst in Kempten und München
- 09/2002 – 07/2004 **Berufsoberschule Traunstein**  
Abschluss: allgemeine Hochschulreife (Note: 1.8)
- 09/2000 – 07/2002 **Chemieschule Dr. Elhardt, München**  
Abschluss: staatlich geprüfter chemisch-technischer Assistent (CTA)  
Spezialisierung: Umwelttechnik und –analytik
- 02/1998 – 07/2000 **Realschule Marquartstein**  
Abschluss: Mittlere Reife

### ***Kenntnisse und Fähigkeiten***

- Synthetische Arbeiten mit modernsten Methoden auf höchstem Level in organischer und metallorganischer Chemie (Schlenktechnik, Glove-Box, Hochdruckreaktionen)
- Exzellente Kenntnisse und Erfahrung in der Charakterisierung organischer und metallorganischer Verbindungen (NMR Spektroskopie, UV-Vis, FT-IR, ESI-MS, GC-MS, MALDI-TOF)
- Betreuung diverser analytischer Gerätschaften (NMR-Spektrometer von JEOL und BRUKER, verantwortlich für die Durchführung von ESI-MS Messungen) und des Autoklavenbereichs
- Erfahrung in biochemischen und molekularbiologischen Arbeitsmethoden und im Umgang mit Enzymen und lebenden Polymerisationen an Biomolekülen
- Planung und Inbetriebnahme von Forschungslaboratorien und analytischen Gerätschaften in internationalem Umfeld
- Anleitung zahlreicher Studenten für Diplom-, Master- und Bachelor-Arbeiten sowie fortgeschrittene Forschungspraktika und diverse Grundpraktika
- Sehr gute Kenntnisse im Abfassen von Fachartikeln und der Präsentation von Forschungsergebnissen auf internationaler Ebene (Vorträge und Poster)
- Sehr gute Kenntnisse in MS-Office, ChemOffice, SciFinder, Reaxys und diverser Software zur Auswertung analytischer Messungen
- Breiter Erfahrungsschatz in der Arbeit in internationalen Teams

**Preise und Auszeichnungen**

2012-2013	Finanzierung durch das Nanocat-Programm im Elitenetzwerk Bayern
2011	Gewinner der „The Dow Sustainability Innovation Student Challenge“
2010 – 2011	Stipendium der King-Abdullah University of Science and Technology (KAUST)
2010	KAUST Academic Excellence Award und KAUST Provost Award
2004	Jahrgangsbestes Abitur an der BOS Traunstein, Fachrichtung Technik

**Ehrenamtliche Tätigkeiten**

2006 – 2007	Studierendenvertretung der TUM
2005 – 2010	Studierendenvertretung Department Chemie der TUM Gewähltes Kommissionsmitglied: 2006-2008
2002 – 2004	Jugendfußballtrainer (E-Jugend, 8 – 10 Jahre), TSV Bernau e.V

**Weitere Informationen**

Sprachkenntnisse	Deutsch (Muttersprache) Englisch (fließend in Wort und Schrift) Französisch (fortgeschrittene Kenntnisse)
Mitgliedschaften	American Chemical Society (ACS) TSV Bernau e.V. GC Gerolsbach e.V.
Führerschein	EU-Führerschein der Klassen B, L, M, T/S
Hobbies	Sport (Golf, Fußball, Wandern) Lesen (Fachliteratur und Belletristik)