

Technische Universität München

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Heterolytische Aktivierung kleiner Moleküle mit bifunktionellen Katalysatoren

Joachim Erhard Dengler

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger
2. apl. Prof. Dr. P. Härter

Die Dissertation wurde am 15.02.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 05.04.2011 angenommen.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger möchte ich an dieser Stelle ganz herzlich für sein Vertrauen und die Freiheiten, die er mir während der Zeit meiner Arbeit gewährt hat, danken. Vielen herzlichen Dank auch für Ihre Anregungen und die schon fast legendären U-Bahn-Diskussionen.

Bei Herrn Dr. Carsten Troll möchte ich mich für die offenen Ohren und die tatkräftige Unterstützung vor allem bei technischen Fragestellungen bedanken.

Bei Amir Doroodian für die sehr gute Zusammenarbeit und die endlosen Diskussionen über die verrücktesten chemischen Reaktionen – immer im Auftrag, die Welt zu retten.

Danke auch meinem Laborkollegen Maximilian Lehenmeier für die wunderbare Zeit im Labor. Vielen Dank auch an meinen „Laborkollegen“ Christian Bruckmeier für die gute Zusammenarbeit.

Thanks to Dr. Carly Anderson, who always had a lot of work to do to correct my english manuscripts.

Vielen Dank an die restlichen Makros, die ich nicht explizit erwähnt habe, für eure Unterstützung, eure Mitarbeit und eure Hilfe.

Besonderer Dank gilt meiner Frau Bernadette für Ihr Ertragen während meiner Promotion. Danke auch, dass du die Papier- und Ordnerstapel und das Chaos im Wohnzimmer während der Schreibzeit so geduldig über dich hast ergehen lassen.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
B3LYP	Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr
bzw.	beziehungsweise
BDE	Bindungsdissoziationsenergie
BMIM	1-Butyl-3-Methyl-Imidazol
DCM	Dichlormethan
DEPT	“distortionless enhancement by polarization transfer”
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DSC	“differential scanning calorimetry”
EI	Elektronische Ionisierung
EMIM	1-Ethyl-3-Methyl-Imidazol
EMMIM	1-Ethyl-2-Methyl-3-Methyl-Imidazol
ESI	Elektronen-Spray Ionisierung
et. al.	“et alia” (und andere)
FAB	Fast Atom Bombardment Ionisierung
FT-IR	Fourier-Transformiertes Infra-Rot
FIR	Fernes Infra-Rot
GC	Gas-Chromatographie
gew-%	Gewichts-%
GG	Gleichgewicht
GIAO	Gauge-Including Atomic Orbital
HOMO	“highest occupied molecular orbital” (Höchstes besetztes Molekülorbital)
IL	“Ionic Liquid” (Ionische Flüssigkeit)
IR	Infrarot
L	Liter
LUMO	“lowest unoccupied molecular orbital” (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
MAS	Magic angle spinning
Me	Methyl
MeOH	Methanol
NMR	“nuclear magnetic resonance”

MP2	M øller- P lesset-Störungstheorie
MS	M assen- S pektrometrie
NOESY	“ n uclear o verhouser e ffect spectroscopy”
ORTEP	O ak R idge T hermal- E llipsoid P lot
OTf	Trifluorsulfonat
ppm	„ p arts p er m illion“
PPNCl	Bis(triphenylphosphin)iminium chlorid
RT	R aumtemperatur
SILP	„supported i onic l iquid p hase”
Smp.	S chmelzpunkt
T _c	Kristallisations-Temperatur
T _m	Schmelztemperatur
T _g	Glasübergangstemperatur
Tab.	T abelle
TBAB	<i>tert</i> - B utylammonium b romid
TGA	T hermogravimetrische A nalyse
THF	T etrahydrofuran
TMP	T etramethylpiperidin
TON	„ t urn- o ver- n umber“ (Umsatzzahl)
TOF	„ t urn- o ver- f requency“ (Umsatzfrequenz)
Triflat	Trifluorsulfonat
TZVP	T riple- Z eta V alence P olarization
WW	W echsel w irkung
z.B.	zum B eispiel

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS.....	V
1 EINLEITUNG.....	1
1.1 WASSERSTOFF.....	1
1.1 WASSERSTOFFAKTIVIERUNG.....	5
1.2 HETEROLYTISCHE H ₂ -AKTIVIERUNG UND TRANSFER.....	6
1.2 IONISCHE FLÜSSIGKEITEN.....	9
2. ZIELSETZUNG UND ENTWICKLUNG DIESER ARBEIT.....	12
3 WASSERSTOFFSPEICHERUNG UND WASSERSTOFFAKTIVIERUNG IN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN.....	14
3.1 AMINO-BORAN VERBINDUNGEN ALS WASSERSTOFFSPEICHERMATERIALIEN.....	14
3.1.1 <i>Einleitung und Überblick über die Literatur</i>	14
3.1.2 <i>Eigene Ergebnisse und Diskussion</i>	19
3.1.2.1 Untersuchung von Guanidinium und Methylguanidinium Borhydrid.....	19
3.1.2.2 Thermodynamische Untersuchung von Koordinationsverbindungen von Stickstoff und Bor.....	30
3.2 HYDROFORMYLIERUNG UND HYDRIERUNGEN MIT METALLHALTIGEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN.....	40
3.2.1 <i>Hydroformylierung mit kobalthaltigen ionischen Flüssigkeiten</i>	40
3.2.1.1 Einleitung und Überblick über die Literatur.....	40
3.2.1.2 Eigene Ergebnisse und Diskussion.....	41
3.2.2 <i>Hydrierungen mit eisenhaltigen Ionischen Flüssigkeiten</i>	52
3.2.2.1 Einleitung und Überblick über die Literatur.....	52
3.2.2.2 Eigene Ergebnisse und Diskussion.....	54
3.2.3 <i>Ionische Flüssigkeiten aus Metallclustern</i>	60
3.2.3.1 Eigene Ergebnisse und Diskussion.....	60
4 CO₂-AKTIVIERUNG.....	62
4.1 EINLEITUNG UND ÜBERBLICK ÜBER DIE LITERATUR.....	62
4.2 EIGENE ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	63
4.2.1 <i>Komplexsynthese und Charakterisierung</i>	63
4.2.2 <i>Katalyseversuche</i>	68
4.2.3 <i>Kinetische Untersuchungen</i>	71
5 ZUSAMMENFASSUNG.....	81
5.1 WASSERSTOFFAKTIVIERUNG UND SPEICHERUNG.....	81
5.2 CO ₂ -AKTIVIERUNG.....	85
5 SUMMARY.....	86

5.1 HYDROGEN ACTIVATION AND HYDROGEN STORAGE	86
5.2 CO ₂ ACTIVATION	90
6 EXPERIMENTELLER TEIL	91
6.1 ALLGEMEINE HINWEISE.....	91
6.2 AB-INITIO BERECHNUNGEN.....	92
6.3 NATRIUMTETRACARBONYLCOBALTAT	92
6.4 STANDARDVORSCHRIFT FÜR DIE SYNTHESE DER KOBALTHALTIGEN IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN.....	93
6.4.1 <i>N-Methyl-Guanidinium tetracarbonylcobaltat (1)</i>	93
6.4.2 <i>1-Methyl-triazolium tetracarbonylcobaltat (2)</i>	94
6.4.3 <i>1-Butyl-3-methylimidazolium tetracarbonylcobaltate (3)</i>	94
6.4.4 <i>N,N'-tetramethyl-guanidinium tetracarbonylcobaltate (4)</i>	95
6.5 NATRIUMTETRACARBONYLFERRAT (COLLMAN'S REAGENZ)	95
6.6 NATRIUMHYDRIDOTETRACARBONYLFERRAT.....	96
6.7 FeH(CO) ₄ [BMIM]	96
6.8 FeH(CO) ₄ -ETHYLGUANIDINIUM	97
6.9 STANDARDVORSCHRIFT FÜR HYDRIERUNGEN MIT IONISCHEN FLÜSSIGKEITEN	98
6.10 SYNTHESE VON N-ISOPROPYLIMIN	98
6.11 Na[HRU ₃ (CO) ₁₁]	99
6.12 [EMIM][HRU ₃ (CO) ₁₁].....	99
6.13 EMMIM[HRU ₃ (CO) ₁₁]	100
6.14 EMIM[HFE ₃ (CO) ₁₁]	101
6.15 EMMIM[HFE ₃ (CO) ₁₁].....	102
6.16 STANDARD HYDROFORMYLIERUNGSREAKTION	102
6.17 METHYLGUANIDINIUM BORHYDRID	103
6.18 GUANIDINIUM BORHYDRID.....	103
6.19 1,1,3,3-TETRAMETHYLGUANIDINBORAN	104
6.20 ALLGEMEINE SYNTHESE FÜR HALOGENBORANE.....	104
6.20.1 <i>Dimethylsulfid-Dichlorboran</i>	105
6.20.2 <i>Dimethylsulfid-Monochlorboran</i>	105
6.20.3 <i>Dimethylsulfid-Dibromboran</i>	105
6.20.4 <i>Dimethylsulfid-Monobromboran</i>	105
6.20.5 <i>Chlorboran- 2,2,6,6- tetramethylpiperidinkomplex</i>	106
6.20.6 <i>2,2,6,6- Tetramethylpiperidin-trifluoromethylsulfonylboran</i>	106
6.20.7 <i>Boran-diethylamin</i>	107
6.20.8 <i>Boran-tert.-Butylamin</i>	107
6.20.9 <i>Boran-diisopropylaminkomplex</i>	108
6.20.10 <i>Boran-dibenzylamin</i>	108
6.20.11 <i>Boran-dipropylamin</i>	109

6.20.12 Dicyclohexylboran.....	109
6.20.13 Dicyclohexylborantetramethylpiperidin.....	110
6.20.14 Dipropylaminmonochlorboran.....	110
6.20.15 Dibenzylaminmonochlorboran	111
6.20.16 Diisopropylaminmonochlorboran	111
6.21 KINETIKMESSUNGEN.....	112
6.22 KINETIKDATEN DER ZERSETZUNG VON DIPROPYLAMIN.....	113
6.23 SYNTHESE VON <i>N,N</i> -DI(CHINOLIN-2-METHYLEN)-1,2-CYCLOHEXYLDIIMIN (L1)	115
6.24 SYNTHESE VON <i>N,N</i> -DI(CHINOLIN-2-METHYLEN)-1,2-CYCLOHEXYLDIAMIN (L2)	115
6.25 SYNTHESE VON <i>N,N</i> -DI(CHINOLIN-2-METHYLEN)-1,2-CYCLOHEXYLDIAMIN EISEN(II) CHLORID	116
Röntgenstrukturdaten	117
6.26 SYNTHESE VON <i>N,N</i> -DI(CHINOLIN-2-METHYLEN)-1,2-CYCLOHEXYLDIAMIN EISEN(II) TRIFLAT (33)	120
4.27 SYNTHESE VON <i>N,N</i> -DI(QUINOLIN-2-METHYLEN)-1,2-CYCLOHEXYLDIIMIN EISEN(II) CHLORID (32).....	120
6.28.1 Allgemeine Vorgehensweise für die katalytische Zyklisierung von Propylenoxid und Kohlendioxid zu zyklischem Carbonat (ohne IR-Messungen).....	121
6.28.2 Allgemeine Vorgehensweise für die katalytische Zyklisierung von Propylenoxid und Kohlendioxid zu zyklischem Carbonat (in-situ IR-Messungen).....	121
7 LITERATUR.....	123

1 Einleitung

Der steigende CO₂ – Gehalt in der Erdatmosphäre ist untrennbar mit den weltklimatischen Veränderungen verbunden.^[1-3] Seit Beginn der Industriellen Revolution wurden zunehmend fossile Brennstoffe – v.a. Kohle, Erdgas und Erdöl – verbrannt, um den stets steigenden Energiebedarf der Menschheit zu decken. Deshalb ist eine der Hauptaufgaben der nächsten Jahrzehnte, den CO₂-Gehalt der Atmosphäre mindestens konstant zu halten oder abzusenken, um die erwarteten und vielleicht schon sichtbaren Folgen – z.B. Verwüstung von Landschaften, häufige Wetterextreme und Hochwasser – abzuschwächen oder rückgängig machen zu können.^[4, 5] Als Chemiker können wir dazu unter anderem zwei grundsätzliche Lösungsmöglichkeiten beitragen:

- Um den Einfluss von Rohöl bei der Herstellung von Werkstoffen zu verringern, müssen neue Methoden entwickelt werden, um aus regenerativen Rohstoffen (z.B. CO₂ oder Biomasse) Rohmaterialien für weitere Umsetzungen bereitstellen zu können.^[5-9]
- Es müssen neue Energieträger, Energiespeicher und Energiequellen auf Basis nachwachsender Rohstoffe oder anderer regenerativer Energien wie Wind- und Wasserkraft oder Solarenergie gefunden werden.^[10, 11]

Die Lösung dieser Probleme zeigt eine gewisse Dringlichkeit, da die Freisetzung von CO₂ aus primären Energiequellen weiter ansteigt und ihren Hochpunkt voraussichtlich im Jahr 2020 erreichen wird.^[12]

1.1 Wasserstoff

Mit einem steigenden Bedarf an Energie, vor allem an „sauberer“ Energie, entstand die Vision einer Energieversorgung, welche zumindest teilweise auf einer Wasserstofftechnologie beruht.^[13] Tatsächlich ist Wasserstoff einfach aus zahlreichen Quellen herstellbar: Erdgas und Kohle, aber auch aus regenerativen Energiequellen wie Wind-, Solar- oder Wasserkraft. Durch seine Ungiftigkeit und hohe Energiedichte kombiniert damit, dass bei der Verbrennung nur Wasser entsteht, ist er der Energieträger mit dem höchsten Zukunftspotential. Um dieses Ziel zu erreichen, müssen jedoch noch einige Hürden genommen werden. Im Gegensatz zu Öl oder Gas besitzt die Wasserstofftechnologie keinerlei Infrastruktur. Auch wenn Wasserstoff

bereits routinemäßig in chemischen Umsetzungen verwendet wird, sind die Transport- und Herstellungskosten noch viel zu hoch um eine breite Anwendung als Energieträger zu gewährleisten.

Die Wasserstofftechnologie ist in vier große Elemente aufgeteilt:

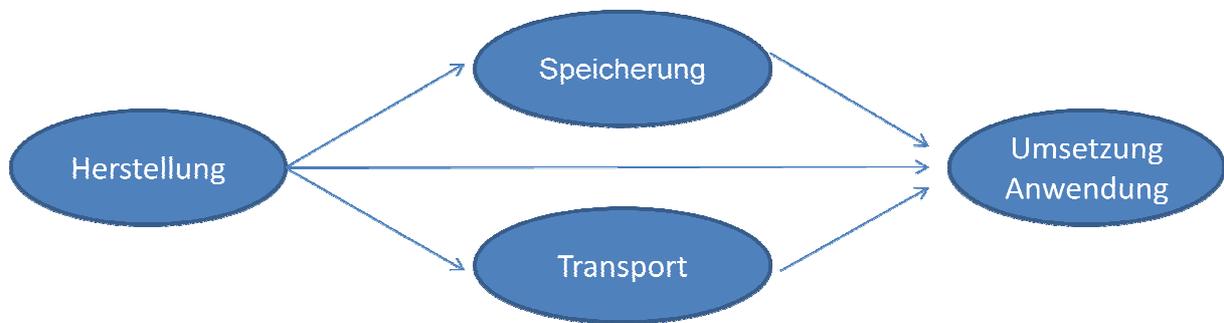


Abbildung 1: Die unterschiedlichen Aspekte der Wasserstofftechnologie

Während die Wasserstoffproduktion und Umsetzung technologisch bereits machbar sind, steht die Speicherung und der Transport des Gases noch vor hohe Hürden. Durch seine hohe Diffusionsfähigkeit kann Wasserstoff z.B. nicht dauerhaft über lange Strecken in Gaspipelines oder Stahlbehälter transportiert werden. Deshalb müssen Alternativen wie komprimiertes Gas, Kryotanks oder die Umsetzung in andere Energieträger wie Methanol, Ameisensäure oder andere organische Verbindungen in die Überlegungen mit einbezogen werden. Zurzeit befriedigt keine der Möglichkeiten die Bedürfnisse des Markts und der Endverbraucher, was das hohe Interesse und die hohen Investitionen in die Wasserstoffforschung erklärt.

Die Chemie des Wasserstoffs schien lange Zeit, auch aufgrund der Einfachheit des Moleküls, geklärt und man glaubte nun alles über das Wasserstoffmolekül und dessen Reaktivität zu wissen. Spätestens jedoch seit den Entdeckungen der Diwasserstoffkomplexe von *Kubas* im Jahr 1984 zeigte sich, dass in der Wasserstoffchemie immer noch ein enormes Entwicklungspotential steckt.^[14] Auch die Verleihung des Nobelpreises an *Knowles* und *Noyori* für die enantioselektive katalytische Hydrierung im Jahr 2001 unterstreicht die Innovationskraft auf diesem scheinbar „alten“ Gebiet der Wissenschaft.^[15]

Von besonderer Bedeutung bei der Wasserstoffaktivierung und –nutzung in Wasserstoffspeicher oder Brennstoffzellenchemie sind die Prozesse der Wasserstoffspaltung und der Wasserstoffübertragung. Typisch dabei sind Hydrierung, Dehydrierung und Transferhydrierung.

Jedoch ist Wasserstoff so stabil, dass es in den Anfangsjahren der „Luft-freien“ Chemie als Inertgas verwendet wurde. Es sind vor allem vier Faktoren, die dazu führen, dass das Wasserstoffmolekül derart reaktionsträge ist:

- (i) Die Wasserstoffbindung ist mit 435 kJ/mol relativ stark. Wie Tabelle 1 zeigt, liegt die Bindungsdissoziationsenergie für die homolytische Aktivierung von Wasserstoff im höheren Bereich der H-X Bindungen. Dies führt zu einer geringen thermodynamischen Triebkraft bei der Umsetzung mit Nichtmetallverbindungen.
- (ii) Das Wasserstoffmolekül ist völlig unpolar
- (iii) Die Molekülorbitale von Wasserstoff erlauben keine direkte Reaktion mit anderen Nichtmetallen
- (iv) Das H₂ – Molekül ist eine sehr schwache Säure (vgl. Tabelle 2)

Tabelle 1: Dissoziationsenergien einiger ausgewählter H-X Bindungen.

H-X	D ⁰ ₂₉₈ [kJ/mol]	H-X	D ⁰ ₂₉₈ [kJ/mol]
H-F	569.7	H-OH	497.1
H-H	435.8	H-NH ₂	450.1
H-Cl	431.4	H-CH ₃	439.3
H-Br	366.2	H-SiH ₃	383.7
H-I	298.3	H-SH	381.2

Die Polarität von Einfachbindungen erleichtert normalerweise eine Umsetzung in einer chemischen Reaktion. Aufgrund seines unpolaren Charakters bietet das Wasserstoffmolekül ein schlechtes Ziel gegenüber nukleophilen und elektrophilen Angriffen. Dies führt zu einer sehr hohen Aktivierungsbarriere und hieraus resultierend zu einer sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit. Selbst eine thermodynamisch begünstigte Reaktion ist dann meist sehr langsam.

Auch die Analyse der Molekülorbitale zeigt, dass die Reaktionen von Wasserstoff mit Nichtmetallen hohe Aktivierungsenergien aufweisen. Wenn die Symmetrie des höchsten besetzten Orbitals eines Reaktanden nicht mit der Symmetrie des niedrigsten unbesetzten

Orbitals des zweiten Reaktanden übereinstimmt, kann eine Reaktion nur über sehr hohe Aktivierungsenergien ablaufen. Dies ist am Beispiel der Molekülorbitale von Wasserstoff und Ethen in Abbildung 2 und 3 gezeigt. Obwohl die Reaktion von Ethen mit Wasserstoff eine hohe exotherme Enthalpie aufweist ($\Delta H_R = -134 \text{ kJ/mol}$), findet ohne einen geeigneten Katalysator nur eine vernachlässigbar langsame Reaktion statt. Die Grenzorbitale von Wasserstoff und Ethen können nicht miteinander überlappen, da die Symmetrie des HOMO des Wasserstoffmoleküls nicht zu der des LUMO des Ethens passt, und umgekehrt. Die direkte Reaktion von Wasserstoff und Ethen hat deshalb eine hohe Aktivierungsbarriere.

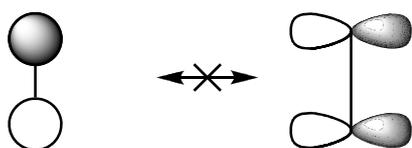


Abbildung 2: LUMO des Wasserstoffs mit dem HOMO von Ethen

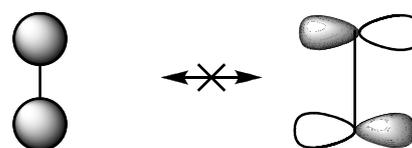


Abbildung 3: HOMO des Wasserstoffs mit dem LUMO von Ethen

Auch eine unkatalysierte heterolytische Spaltung von Wasserstoff ist schwierig. Die Stärke der Wasserstoffbindung und dessen Unpolarität führen zu einer schwachen Acidität des Wasserstoffmoleküls. In Tabelle 2 sind zum Vergleich die Säurestärken von mehreren schwachen Säuren angegeben.

Tabelle 2: Übersicht über die Säurestärken ausgewählter Säuren

Säure	pK_a	Lösungsmittel
H-H	49	THF
Ph ₃ CH	44	THF
Cyclohexanol	38	THF
Ph ₂ PH	35	THF
CH ₃ COOH	22.3	CH ₃ CN
CF ₃ SO ₃ H	2.6	CH ₃ CN

Schema 1 fasst schematisch die möglichen Reaktionswege und Intermediate zur Spaltung des Wasserstoffmoleküls zusammen. Die homolytische Spaltung von Wasserstoff (Schema 1b und c) wird durch eine oxidative Addition eingeleitet. Im Gegensatz zu Nichtmetallen besitzen Metall-Zentren energetisch niedrigliegende d-Orbitale. Der nodale Charakter erlaubt es Übergangsmetallen, mit Wasserstoff direkt zu reagieren. Wie in Abbildung 6 gezeigt, erlaubt es die Symmetrie, dass das HOMO von H_2 mit dem LUMO des Metalls wechselwirken kann. Auch die Wechselwirkung des HOMOs des Metalls mit dem LUMO des Wasserstoffmoleküls ist sowohl Energie- als auch Symmetrieeerlaubt. Dies führt zu einem Transfer von Elektronendichte aus den Metallzentren auf das Wasserstoffmolekül und umgekehrt. Bei der daraus resultierenden Koordination können zwei Monohydrid-Komplexe oder ein Dihydrid-Komplex entstehen.

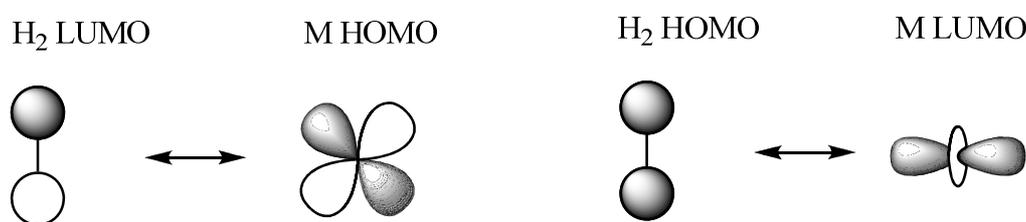


Abbildung 6: HOMO-LUMO Wechselwirkungen von Wasserstoff mit Übergangsmetallen

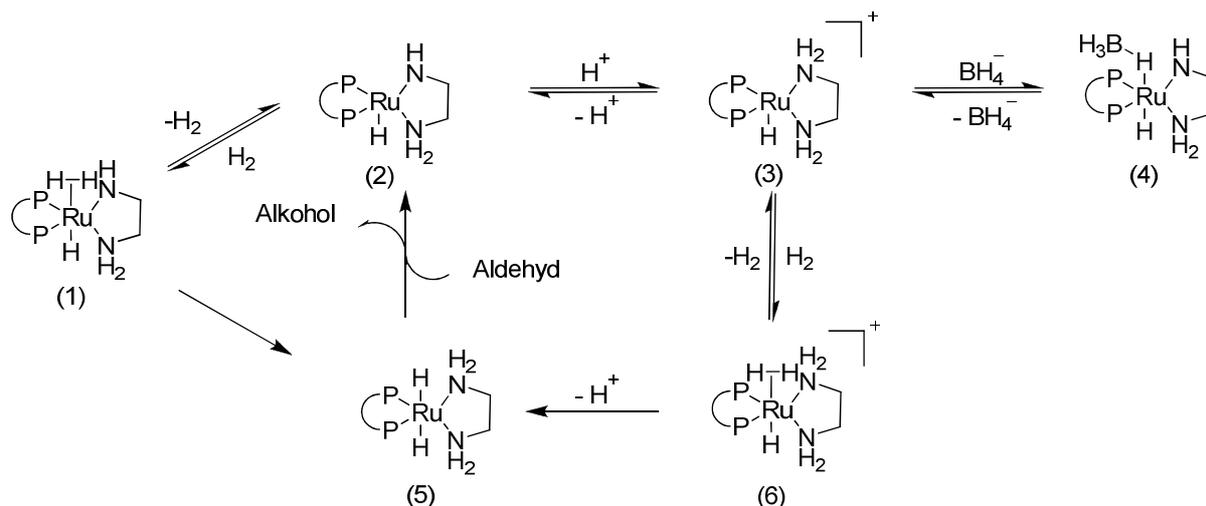
Sowohl die σ -Hinbindung als auch die π -Rückbindung bei diesen Komplexen schwächen die H_2 – Bindung. Wird die Bindung stark genug geschwächt, führt dies zu einer Spaltung der H-H Bindung. Soweit durch kinetische Untersuchungen bekannt geworden ist, ist die oxidative Addition der geschwindigkeitsbestimmende Schritt von Hydrierreaktionen. Da jedoch oxidative Additionen nur bei Edelmetallen bekannt sind, können Hydrierungen, welche auf diesem Aktivierungsmechanismus beruhen, nur für diese Elemente gelingen.

1.2 Heterolytische H_2 -Aktivierung und Transfer

Im Gegensatz zur zuvor beschriebenen homopolaren Wasserstoffchemie wird der heterolytische Aktivierungspfad des Wasserstoffmoleküls durch Lewis-saure Reaktionszentren (Übergangsmetalle oder, wie seit kurzem bekannt, auch durch Hauptgruppenelemente wie Bor) initiiert, welche ein Hydrid abstrahieren. An einer Lewis-

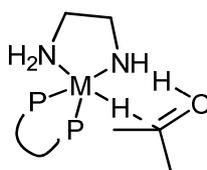
basischen Funktion wird dann mit dem freien Elektronenpaar das Proton aufgenommen. Dies konnte erstmals bei der ligandunterstützten heterolytischen Spaltung von H_2 durch Arbeiten von *Fryzuk et. al.* mit metallorganischen Rhodium- und Iridium-Amidkomplexen gezeigt werden.^[16, 17] Lange Zeit blieb die Bedeutung dieser Wasserstoffaktivierung auf die stöchiometrische Bildung von Metallhydriden beschränkt.^[18, 19] *Noyori et. al.* entwickelten daraus im Jahr 1996 Rutheniumkomplexe, die auf dieser Basis enantioselektive Hydrierprozesse von Ketonen und Iminen ermöglichten.^[15, 20-24] Im Wesentlichen besteht die Aufgabe des Katalysators darin, in einer konzertierten Reaktion Wasserstoff entlang einer Ruthenium-Hydrid-Diamin Einheit auf ein polares Substrat zu transferieren. Zu diesem Zweck wurden zwei unterschiedliche Reaktionen entwickelt, dessen Wasserstoff aus unterschiedlichen Quellen herrührt: Transferhydrierung generieren ihren Wasserstoffbedarf aus der Reduktion von sekundären Alkoholen (v.a. Isopropanol) oder Ameisensäure/Triethylamin-Azeotrop; die direkte Hydrierung verwendet molekularen Wasserstoff als Reduktionsmittel. Als Hydrierkatalysatoren für die direkte Hydrierung von Ketonen werden ternäre Rutheniumkomplexe aus einem Bisphosphan, einem Diamin und Ruthenium als Zentralatom, meist in Form der Dichloride, verwendet. Dieses Schema erlaubt eine breite Variation der Katalysatorstruktur.^[25]

Bei mechanistischen Untersuchungen von *Noyori et. al.* wurde als Ausgangsverbindung der strukturell definierte Ruthenium- BH_4 Komplex **4** (Schema 2) verwendet.^[26-29] Diese Verbindung zeigt auch ohne Basenzusatz katalytische Aktivität und diente dazu, die Einflüsse von Solvens, Base und Wasserstoffdruck auf das Gesamtreaktionsprofil zu untersuchen. Dabei erwiesen sich zwei konkurrierende Katalysezyklen als entscheidend. Ausgehend von Struktur **4**, entsteht nach Dissoziation von BH_4^- der aktive kationische Komplex. Der heterolytische Wasserstoffaktivierungsprozess ist, soweit bekannt, meistens von einer Bildung eines Diwasserstoffkomplexes (hier **6**) (1984 von *Kubas* entdeckt) begleitet. Dies wird dadurch begünstigt, dass das Wasserstoffmolekül eine sphärische Elektronenverteilung der Molekülorbitale besitzt, so dass es mit Partnern in allen Richtungen interagieren kann. Bei der Reaktion von Verbindung (**3**) mit einem Wasserstoffmolekül entsteht ein entsprechender Diwasserstoffkomplex, welcher durch seine Stabilität den Ruhezustand des Katalysezyklus darstellt (**6**). Der koordinierte Wasserstoff wird polarisiert – dies kann durch Lewisbasen außerhalb des Moleküls oder innerhalb des Moleküls gewährleistet werden - und spaltet dann ein Proton ab. Der entstandene Komplex (**5**) stellt die katalytisch aktive Spezies im Reaktionszyklus dar.^[27]



Schema 2: Reaktionsmechanismus der Aktivierung von Wasserstoff mit Noyori-Katalysatoren

Bergens et al. gelang es, den Komplex **6** direkt zu erzeugen und spektroskopisch aufzuklären.^[30] Außerdem wurde nachgewiesen, dass bei Verwendung von deuteriertem Wasserstoff kein Austausch der Wasserstoffatome des Diwasserstoffmoleküls mit den Amin-Wasserstoffen stattfindet. Diese Katalysatorvorstufe ist nicht katalytisch aktiv, erst bei Verwendung von Basenzusätzen entsteht Komplex **5**, welcher die aktive Komponente darstellt. Dies wird deutlich, wenn der Übergangszustand des Wasserstoffübertrags betrachtet wird. Dieser zeigt, wie das Hydrid und das Proton am Übergangszustand beteiligt sind. Die Doppelrolle desamins führt auch zu einer enantiofacialen Differenzierung des Substrats und erlaubt deshalb eine enantioselektive Hydrierung.



Schema 3: Skizzierter Übergangszustand der ionischen Hydrierung

Die Wasserstoffaktivierung wird durch die schnelle Deprotonierung des Amid-Liganden zum Amin-Liganden und die daraus resultierende Deprotonierung des Diwasserstoffliganden beschleunigt.

DFT-Rechnungen hinsichtlich der homolytischen und heterolytischen Aktivierung von Wasserstoff bestätigen, dass der heterolytische Pfad der energetisch bevorzugte ist. Der

Aktivierungspfad über Ruthenium-Amin Komplexe ist exotherm ($\Delta H_R = -67$ kJ/mol), während der über eine homolytische Spaltung mit Rhodium-Komplexen einen endothermen Vorgang darstellt ($\Delta H_R = 71$ kJ/mol). Die Übergangszustände beider Reaktionen liegen bei $\Delta H^\ddagger = 61$ kJ/mol für die heterolytische Aktivierung und $\Delta H^\ddagger = 75$ kJ/mol für eine homolytische Spaltung.^[25]

1.2 Ionische Flüssigkeiten

Unter Ionischen Flüssigkeiten (ILs) versteht man Flüssigkeiten, die ausschließlich aus Ionen bestehen. Zur Abgrenzung zu klassischen Salzschnmelzen werden nur solche Salze als ILs bezeichnet, die einen Schmelzpunkt von unter 100 °C aufweisen.^[31-38] Ionische Flüssigkeiten werden meist durch die Art ihres Kations klassifiziert. Typische Vertreter hierbei sind von Imidazolium-, Pyridinium-, Ammonium- oder Phosphoniumionen abgeleitete Verbindungen. Diese Kationen können in Kombination mit verschiedenen Anionen zahlreiche niedrigschmelzende Salze bilden.

Die erste Ionische Flüssigkeit, Ethylpyridiniumnitrat, wurde im Jahr 1914 von *Wilkins et al.* hergestellt.^[39, 40] Es ließen sich jedoch zunächst keine Anwendungen für diese Verbindungen finden, sodass sie schnell wieder in Vergessenheit gerieten.

In den 70ern gelang es *Osteryoung et al.*, eine bei Raumtemperatur flüssige Schmelze aus Aluminiumtrichlorid und Ethylpyridiniumbromid herzustellen.^[41] Der Einsatzbereich dieser Flüssigkeiten beschränkte sich zu diesem Zeitpunkt jedoch auf elektrochemische Anwendungen. In den frühen 80er Jahren entwickelten *Seddon et al.* Ionische Flüssigkeiten auf Basis von Chloroaluminaten als nichtwässrige, polare Lösungsmittel. Diese Lewis-sauren Ionischen Flüssigkeiten werden heute noch als Friedel-Crafts-Katalysatoren zur Alkylierung und Acylierung von Aromaten eingesetzt.^[42-50]

Die Forschung auf dem Gebiet der Ionischen Flüssigkeiten erlebte einen weiteren großen Boom, als *Wilkes et al.* 1992 niedrig schmelzende Ionischen Flüssigkeiten (z.B. BF_4^- -Anionen) entwickelte, die gegen Hydrolyse unempfindlicher waren als alle zu diesem Zeitpunkt bekannten. Des Weiteren wiesen die von *Wilkes* entwickelten Ionischen Flüssigkeiten eine weitaus höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen auf. Diese Ergebnisse zeigten, dass eine große Anzahl von Ionischen Flüssigkeiten mit verschiedenen Kation/Anion-Kombinationen hergestellt werden konnten.^[45]

Von besonderem Interesse waren in den letzten Jahren Ionische Flüssigkeiten, deren Anionen aus Metallsalzen bestanden. Die prominentesten Beispiele aus den Anfangsjahren der IL-Forschung waren die Chloraluminat, welche bereits 1948 für Aluminiumbeschichtungen verwendet wurden.^[51, 52] Auch Zinnchloride gehörten zur ersten Generation der metallhaltigen Ionischen Flüssigkeiten.^[50] Diese Verbindungen wurde inzwischen sehr gut untersucht und stellen eine wichtige Klasse der metallhaltigen Ionischen Flüssigkeiten dar. Diese Entwicklungen sind in der Literatur von *Welton* zusammengefasst.^[53] Aufgrund der hohen Stabilität dieser Kationen, sind bis auf wenige Ausnahmen^[50, 54-67] metallhaltige Ionische Flüssigkeiten auf Imidazolium-Verbindungen beschränkt. Diese davon abweichenden Kationen basieren jedoch auch auf aprotischen Pyridinium-, Ammonium- und Phosphonium-Ionen.

So konnten auf dieser Grundlage inzwischen eine Vielzahl an metallhaltigen Ionischen Flüssigkeiten synthetisiert werden. Diese sind bis auf drei Ausnahmen alle auf Basis von Metallhalogeniden aufgebaut. So konnten Ionische Flüssigkeiten aus Eisen, Aluminium, Zinn, Vanadium, Kupfer, Palladium, Platin, Gold, Uran, Tantal, Neodym, Lanthan, Indium, Niob und Bismut aus den entsprechenden Metallchloriden hergestellt werden, welche jedoch meist sehr hohe Schmelzpunkte besitzen. Zusammengefasst sind diese Ergebnisse in einem Review von *Lin et al.*^[68] Die oben erwähnten Ausnahmen, welche nicht aus den Metallchloriden aufgebaut sind, sind die Verbindungen [BMIM][Co(CO)₄],^[69] [Methylpyridinium][Co(CO)₄]^[70] und [BMIM][Rh(CO)₂I₂].^[70] Letztere Verbindung zeigte sich als katalytisch aktiv in Hydroformylierungsreaktionen und der Heck-Reaktion.

Ionische Flüssigkeiten sind vor allem aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in der jüngeren chemischen Fachliteratur mittlerweile omnipräsent.^[71] Speziell als „neue“ Lösungsmittelklasse sind sie durch ihre Flexibilität und Anpassbarkeit für jeden Syntheszweck modifizierbar. Die Mehrzahl der industriellen Anwendungen liegen in der Anwendung als Lösungsmittel. Ihre hoch diversen und auf viele Weise variierbaren Eigenschaften – in der Literatur als „einzigartig“ beschrieben – führen zu einer erstaunlichen Anwendungsvielfalt. Ein wichtiger Aspekt dieser Anwendung ist die „Heterogenisierung“ homogener Katalysatoren in biphasischen Verfahren zur Abtrennung der Katalysatoren aus dem Reaktionsgemisch. So können die giftigen und wertvollen Metalle einfach zurückgewonnen werden, wenn diese sich in einer anderen Phase anreichern als das Produkt. Es werden hierbei drei prinzipielle Methoden angewendet: Wässrig-organische Zweiphasengemische, fluorhaltige-organische Zweiphasengemische und Mischungen aus Ionischen Flüssigkeiten und organischen Lösungsmitteln. Damit sich die Katalysatoren

selektiv in Ionischen Flüssigkeiten lösen, müssen diese selbst ionischer Natur sein. Idealerweise ist der Katalysator dann selbst eine Ionische Flüssigkeit. Wichtige Beispiele dafür sind Hydrierungsreaktionen und Polymerisationen von Ethylen. Die Review-Artikel von *Wasserscheid* und *Welton* geben dazu einen Überblick.^[31, 33, 42]

Ionische Flüssigkeiten unterscheiden sich in ihren Eigenschaften sowohl physikalisch als auch chemisch deutlich von anderen Flüssigkeiten. So zeichnen sich Ionischen Flüssigkeiten im Gegensatz zu geschmolzenen Salzen durch ihren niedrigen Schmelzpunkt (< 100 °C) aus. Der Schmelzpunkt von Natriumchlorid (801 °C) und weiteren Alkalimetallsalzen liegt weit über 100 °C. Ein Austausch von Alkalimetallkationen durch geeignete organische Kationen (hier: 1-Ethyl-3-methylimidazolium chlorid) führt zu einer Verringerung des Schmelzpunkts.^[72] Je nach Art des Anions werden Schmelzpunkte zwischen 87 °C (Chlorid) und - 14 °C (Triflat) erreicht.^[31-38]

Die Wahl geeigneter organischer Kationen (z.B. Imidazolium-, Pyridinium, Ammonium- oder Phosphoniumionen), die zur Bildung von Ionischen Flüssigkeiten führen, kann theoretisch nur schlecht vorhergesagt werden. Die Zusammensetzungen von Ionischen Flüssigkeiten zeichnen sich aber durch einige gemeinsame Eigenschaften aus: sie besitzen eine geringe Symmetrie, schwache intermolekulare Wechselwirkungen (große, voluminöse Ionen) und eine gute Ladungsverteilung.^[49, 73, 74] Die physikalischen Einflüsse und Eigenschaften der Ionischen Flüssigkeiten sind in einen Reviewartikel von *Weingärtner* ausführlich zusammengefasst.^[73]

Die thermische Stabilität von Ionischen Flüssigkeiten ist durch die Heteroatom-Kohlenstoff- bzw. Heteroatom-Wasserstoffbindung begrenzt. Protonierte Amine oder Phosphane zeigen z.B. eine sehr geringe thermische Stabilität. Sie zerfallen im Vakuum bei Temperaturen oberhalb von 80 °C.^[75] Alkylierte Ammonium- und Phosphoniumionen weisen hingegen eine deutlich höhere Temperaturstabilität auf. Oberhalb von 150 °C kommt es jedoch durch Trans- oder Dealkylierungsprozesse auch zur Zersetzung.^[76]

Eine weitere Besonderheit der Ionischen Flüssigkeiten besteht in ihrem kaum messbaren Dampfdruck. Diese Eigenschaft ist bei technischen Anwendungen von Vorteil, da die bei der Reaktion entstehenden Produkte aus dem Reaktionsmedium destillativ entfernt werden können, während die Ionische Flüssigkeit zurückbleibt.

2. Zielsetzung und Entwicklung dieser Arbeit

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die heterolytische Aktivierung von Wasserstoff. Zu Beginn der Arbeit wurde versucht, basierend auf den Ergebnissen Noyoris zur heterolytischen Aktivierung von H_2 einen Eisenkatalysator für Hydrierungen von polaren Doppelbindungen mit Wasserstoff als Reduktionsmittel zu finden. Aufgrund der hohen Lewis-acidität sollte dann dieser Katalysator in der Lage sein, Kohlendioxid zu koordinieren und einen Hydrierkatalysator für CO_2 zu bilden. Die angedachten Eisenhydride, stellten sich jedoch als nicht stabil heraus und zersetzten sich sofort. Aus diesem Grund wurden die Chloridverbindungen dieser Komplexe zur katalytischen Aktivierung und Umsetzung von Kohlendioxid eingesetzt. Hierbei wird insbesondere die Kinetik der Cyclisierungsreaktion von Propylenoxid und CO_2 untersucht. Der Übersichtlichkeit wegen und um die Arbeit inhaltlich in die zwei Themenblöcke Wasserstoffspaltung und Kohlenstoffdioxidaktivierung aufzuspalten, wurde dieser Teil am Ende der Arbeit beschrieben.

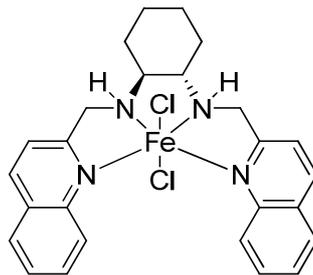


Abbildung 7: Strukturformel eines Eisenkatalysators für die Aktivierung von Kohlenstoffdioxid.

Nach den Arbeiten von Welch *et al.*^[77] in denen die Spaltung von Wasserstoff durch sterisch anspruchsvolle Bor- und Phosphorverbindungen untersucht wurde, wurde in dieser Arbeit versucht, die heterolytische Aktivierung auf Systeme mit geringem sterischen Anspruch und infolgedessen hohen Speicherkapazitäten zu übertragen.

Aufgrund der Aromatizität und der starken Basizität der Kationen werden dabei besonders die Verbindung Guanidinium Borhydrid und die Ionische Flüssigkeit Methylguanidinium Borhydrid näher untersucht.



Abbildung 8: Strukturformeln von Guanidinium (11) und Methylguanidinium Borhydrid (12).

Besonderen Wert wird dabei auf eine mögliche Reversibilität der Verbindungen gelegt. Dazu werden die kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften dieser Bor-Stickstoff-Komplexe untersucht. Dabei zeigt sich, dass eine Aktivierung von Wasserstoff bei Verwendung von Bor als Lewis-Säure nur mit sterisch anspruchsvollen Verbindungen möglich ist. Deshalb werden als Folge dieser Erkenntnisse protische Ionische Flüssigkeiten auf Basis von Metallcarbonylen statt Boraten synthetisiert. Dabei wird unter anderem das Kation Methylguanidinium verwendet, da sich dieses zuvor als geeignetes Kation für protische Ionische Flüssigkeiten herausgestellt hat. Durch die Verwendung von Carbonylen können Metallhydride von Cobalt, Eisen und Ruthenium stabilisiert werden.

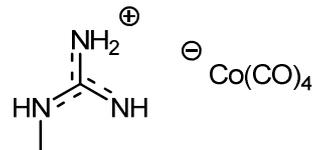


Abbildung 9: Beispiel einer Ionischen Flüssigkeit auf Basis von Metallcarbonylen.

Dadurch wird es möglich gemacht, Wasserstoff in Ionischen Flüssigkeiten heterolytisch zu spalten und weiter zu transferieren. Diese heterolytische Aktivierung und der Wasserstofftransfer kann so in den katalytischen Verfahren der Hydroformylierung und Hydrierung angewandt werden.

3 Wasserstoffspeicherung und Wasserstoffaktivierung in Ionischen Flüssigkeiten

3.1 Amino-boran Verbindungen als Wasserstoffspeichermaterialien

3.1.1 Einleitung und Überblick über die Literatur

Viele Materialien mit hoher Wasserstoffspeicherkapazität wurden in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht. Dabei wurde der Fokus im Besonderen auf leichte Elemente als Wasserstoffspeichermaterial gelegt. Stickstoff-Bor-Verbindungen stellen eine Verbindungsklasse dar, welche durch eine chemische Reaktion „entladen“ und durch eine chemische Umsetzung wieder „geladen“ werden können. Dadurch sind sie gegenüber Metallhydriden oder mikroporösen Substanzen im Vorteil, deren Wasserstoffaufnahmekapazität und dauerhafte Speicherung vom angelegten Druck und der umgebenden Temperatur abhängig sind. Prominentestes Mitglied der Aminoboran Familie ist Ammoniakboran. Mit 19.6 gew.-% theoretisch zugänglichem Wasserstoff enthält diese Verbindung überdurchschnittlich viel Wasserstoff. Diese hohe Kapazität, gekoppelt mit einer hohen Stabilität, macht diese Substanz zu einem der interessantesten Kandidaten für eine potentielle Wasserstoffspeicherung. Wie in Abbildung 10 gezeigt, besitzt diese Verbindung sowohl eine hohe volumetrische als auch gravimetrische Speicherkapazität.

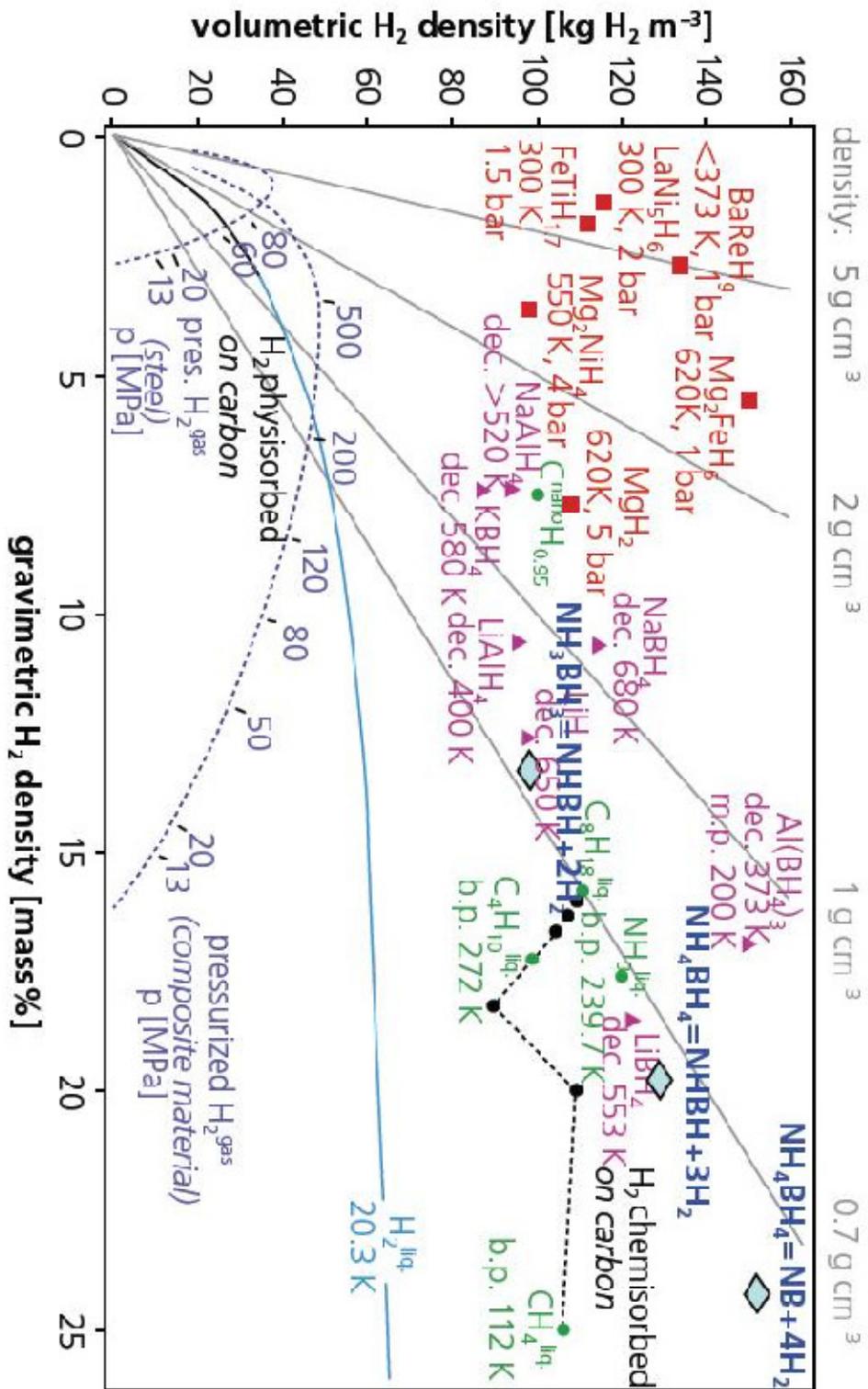
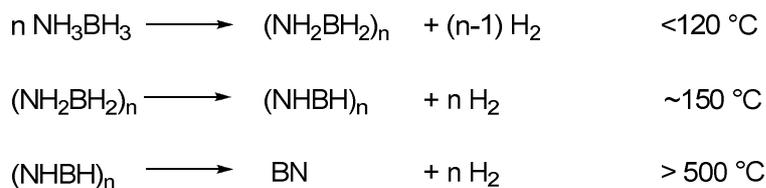


Abbildung 10: Übersicht über die gravimetrischen und volumetrischen Speicherkapazitäten wichtiger Wasserstoffspeichermaterialien. (Abgebildet mit Erlaubnis der Sigma-Aldrich Co. aus Material Matters, 2007, volume 2, issue 2, page 6).

Seit seiner Entdeckung im Jahr 1950 lag das Interesse bei Ammoniakboran auf der Nutzung als Energiespeicher. So konzentrierten sich die ersten Anwendungsversuche auf die Nutzung als Jet-Kraftstoff. Heutzutage liegt das Interesse jedoch in der kontrollierten Freisetzung von Wasserstoffgas als Energieträger.^[78-90]

Studien zur Wasserstofffreisetzung zeigten, dass mehr als zwei Mol Wasserstoff aus einem Mol NH_3BH_3 freigesetzt werden können. Die einzelnen Reaktionen, die bei der thermischen und katalytischen Zersetzungen ablaufen, können wie folgt zusammengefasst werden:



Schema 4: Produkte bei der thermischen Zersetzung von Ammoniakboran

Die ersten zwei Schritte zur Freisetzung von Wasserstoff aus Amminoboranen bilden Polyaminoboran, was sich wiederum zu Polyiminoboran zersetzt. Diese Wasserstofffreisetzung geschieht bei Temperaturen bis 150 °C. Bei höheren Temperaturen vernetzen sich die Polymere unter weiterer Wasserstoffentwicklung. Diese gebildeten Verbindungen sind Ausgangsstoffe für die Bildung von Bornitrid, welches bei Temperaturen von weit höher als 500 °C entsteht.^[91-94]

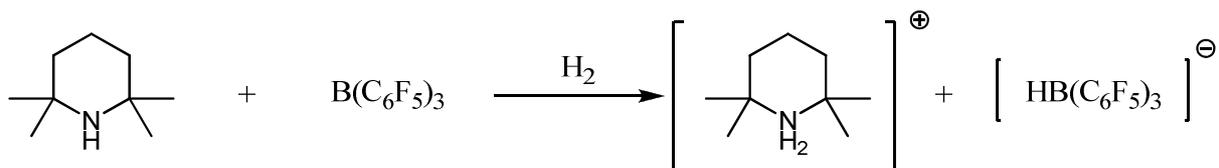
Da für eine Freisetzung von Wasserstoff effiziente Methoden benötigt werden, wurden in der Literatur fünf verschiedene Wege gezeigt, um Wasserstoff schnell und quantitativ freizusetzen:

- Thermische Zersetzung im Festkörper
- Übergangsmetallkatalysierte Zersetzungen
- Zersetzung mit Ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren
- Zersetzung in Lösung
- Zersetzung von in Nanophasen eingekapseltem Ammoniakboran

Eine Übersicht dieser Methoden wurde bereits in der Literatur diskutiert.^[95] Die Zersetzung von Ammoniakboran bringt jedoch mehrere Nachteile mit sich: Es wird ein Produktgemisch mit sehr vielen unterschiedlichen Produkten erhalten; bei der katalytischen Zersetzung entsteht meist Borazin (cyclisches $(\text{NHBH})_3$), welches gasförmig ist und nur sehr schwer vom entstandenem Wasserstoff abgetrennt werden kann.^[96] Des Weiteren ist die Zersetzungsreaktion

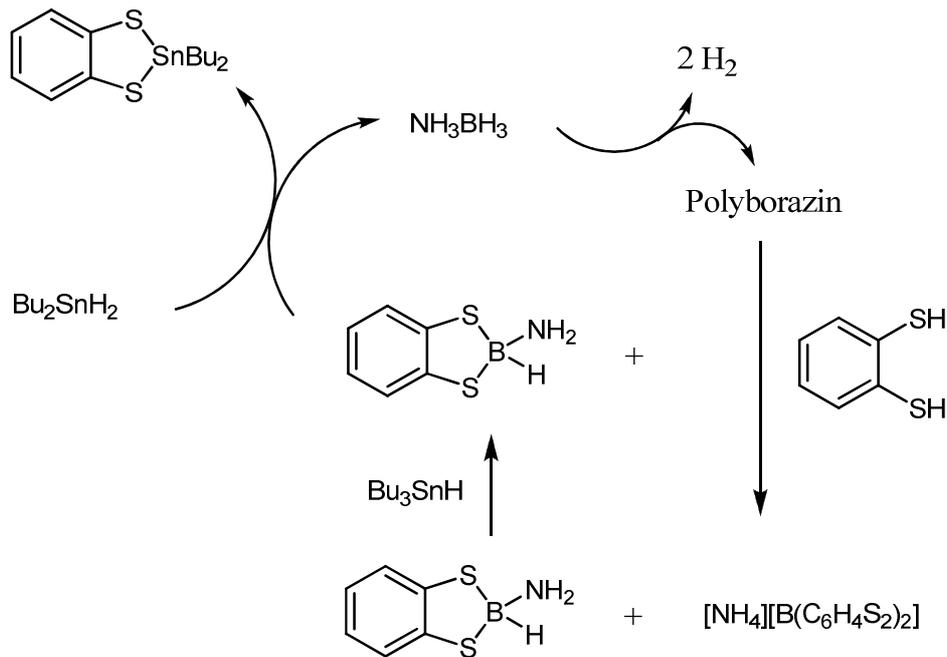
stark exotherm.^[97] Die Ergebnisse auf diesem Gebiet sind kürzlich in einem sehr ausführlichen Review von *Staubitz et al.* zusammengefasst worden.^[98]

Die technische Verwendung von Stickstoff-Bor Verbindungen wird jedoch von einer möglichen Rezyklierung und Regeneration verbrauchten Speichermaterials abhängen. Es gibt verschiedene Methoden, um dieses Problem zu lösen. Eine Möglichkeit sind frustrierte Lewis-Paare.^[99] Durch sterischen Anspruch werden starke Lewis-Säuren und Lewis-Basen an einer Koordination gehindert. So konnte gezeigt werden, dass Tetramethylpiperidin und Tris(pentafluorphenyl)boran in der Lage sind, Wasserstoff bei geringem Druck und Raumtemperatur zu aktivieren und das entsprechende Diwasserstoffsalz zu bilden (siehe Schema 5). Hierbei können jedoch, bedingt durch die benötigten großen Substituenten, nur Moleküle mit hoher Molmasse verwendet werden, was in einer geringeren Wasserstoffspeicherkapazität resultiert. Das in Schema 5 gezeigte System ist in der Lage, 0,5 mol-% Wasserstoff zu aktivieren. Eine Freisetzung des gespeicherten Wasserstoff ist jedoch nicht mehr möglich.^[100]



Schema 5: Aktivierung von Wasserstoff mit frustrierten Lewis-Paaren.

Deshalb wird weiter an einer direkten Regeneration von verbrauchtem Ammoniakboran (NH_3BH_3) gearbeitet, um die hohen Speicherkapazitäten auszunützen. Als die zur Zeit beste Möglichkeit wird die chemische Umsetzung von Polyborazan mit äquimolaren Mengen an Schwefelverbindungen und Zinnhydriden angesehen.^[101] Jedoch ist diese Methode ökonomisch nicht vertretbar. Auch ist die Verwendung von Zinnhydriden, nicht zuletzt bedingt durch ihre hohe Toxizität, ökologisch und energetisch kein Gewinn (Schema 6).



Schema 6: Reaktionsschema für die Regeneration teilweise verbrauchten Ammoniakborans

Deshalb müssen Wege gefunden werden, Stickstoff-Bor Verbindungen direkt mit Wasserstoff hydrierbar zu machen.

Um eine Reversibilität einer Reaktion zu erreichen sind folgende drei Einflussgrößen von essentieller Bedeutung:

1. Die thermodynamische Triebkraft der Rückreaktion: Die Gibbs'sche freie Enthalpie einer Reaktion muss negativ sein, damit eine Reaktion freiwillig ablaufen kann.
2. Die Hinreaktion muss ein definiertes Produkt ergeben.
3. Die Geschwindigkeit einer Reaktion muss hoch genug sein. Diese Einflussgröße kann jedoch durch die Wahl geeigneter Katalysatoren beeinflusst werden.

Diese drei Haupteinflussgrößen gilt es, bei der Wahl geeigneter Speichermaterialien für Wasserstoff im Auge zu behalten. Insbesondere die Thermodynamik und die Produktverteilung stehen am Anfang dieser Untersuchungen im Zentrum besonderer Bedeutung.

Triebkräfte einer jeden chemischen Reaktion sind die Abnahme der Reaktionsenthalpie ΔH_R sowie die Zunahme der Reaktionsentropie ΔS . Zusammengefasst werden die Größen in der Gibbs'schen freien Reaktionsenthalpie ΔG . Dieser Zusammenhang ist in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung dargestellt:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Eine Reaktion strebt stets einem Gleichgewicht zu, in dem sich die Konzentrationen über die Zeit nicht mehr ändert. Damit eine Reaktion reversibel verlaufen kann, muss die Gibbs'sche freie Reaktionsenthalpie ΔG bei der jeweiligen Temperatur nahe null sein. Die Entropie der Wasserstofffreisetzung aus einem Feststoff ist in guter Näherung 33,40 J/mol und unabhängig von der Reaktionstemperatur.

Die thermodynamischen Eigenschaften der thermisch induzierten Zersetzung von Ammoniakboran (NH_3BH_3) wurden bereits von *Geanangel*, *Wendtland* und *Wolf* untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Reaktion exotherm mit einer Reaktionsenthalpie von $\Delta H_R = - 21.3$ kJ/mol verläuft.^[91, 92, 94, 102-106]

Auf dieser Grundlage konnte *Staubitz et al.* mit Hilfe theoretischer Rechnungen den Einfluss von Liganden an Bor-Stickstoff-Addukten untersuchen.^[107] Dabei konnte gefunden werden, dass die Reaktionsenthalpie von der Stärke der dativen Bindung der Edukte beeinflusst wird. In den meisten Fällen ist diese σ -Bindung stärker als die entstehende π -Bindung, weshalb der Einfluss der Substituenten auf letztere geringer ist. Um eine positivere Reaktionsenthalpie zu erhalten, sollte eine starke σ -Bindung in der Ausgangssubstanz mit einer schwachen π -Bindung im Produkt kombiniert werden. Die Rechnungen von *Staubitz et al.* konnten zeigen, dass die Reaktionsenthalpien positiver sind, wenn die Substituenten am Stickstoff elektronenschiebend, und die Substituenten am Bor elektronenziehend sind. Auf der Basis dieser Erkenntnisse postulierten die Autoren, dass die Verbindungen $\text{Me}_2\text{NH-BH}(\text{CF}_3)_2$, $\text{H}_3\text{N-BH}(\text{OTf})_2$, $\text{Me}_2\text{NH-BH}(\text{OTf})_2$ und $\text{F}_2\text{NH-BH}(\text{CF}_3)_2$ mögliche Wasserstoffspeichermaterialien sind.^[108]

3.1.2 Eigene Ergebnisse und Diskussion

3.1.2.1 Untersuchung von Guanidinium und Methylguanidinium Borhydrid

Um die im letzten Abschnitt genannten Bedingungen zu erreichen, wurde versucht, durch Wahl eines geeigneten Amins eine möglichst homogene Produktverteilung und eine niedrigere Reaktionsenthalpie bei der Zersetzung zu erhalten. Diese Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit Amir Doroodian durchgeführt.^[109, 110]

Als ideal wurden hierbei aufgrund ihrer Aromatizität die Kationen Guanidinium und Methylguanidinium angesehen.

Deshalb wurden auf der Basis von Guanidiniumkationen und Boratanionen Wasserstoffspeichermaterialien hergestellt. Dabei entstehen Salze mit hohem

Wasserstoffgehalt. So besitzen Guanidinium Borhydrid $(\text{N}_3\text{H}_6)\text{C}^+\text{BH}_4^-$ (**1**) mit 10,7 gew-% Wasserstoff und Methylguanidinium Borhydrid $(\text{N}_3\text{H}_8\text{C})\text{C}^+\text{BH}_4^-$ mit 9.0 gew-% Wasserstoff ein hohes Potential für Anwendungen als Energiespeicher.

Zudem ist Methylguanidinium Borhydrid $(\text{N}_3\text{H}_8\text{C})\text{C}^+\text{BH}_4^-$ (**2**) (Abbildung 11) eine Ionische Flüssigkeit (Smp. $-5\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho_{20\text{ }^\circ\text{C}} = 0,95\text{ g/ml}$). Sie ist damit unseres Wissens die erste auf BH_4^- beruhende Ionische Flüssigkeit mit einer hohen Wasserstoffspeicherkapazität. Es wurden bis jetzt nur sehr wenige Arbeiten durchgeführt, um die Vorteile der Ionischen Flüssigkeiten – niedriger Dampfdruck, hohe Dichte und niedrige Viskosität – mit chemischen Wasserstoffspeichermaterialien zu verbinden.^[111]

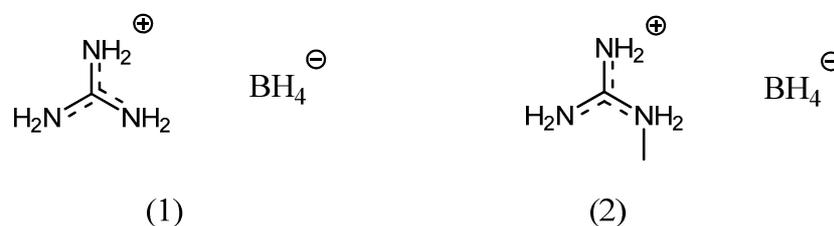


Abbildung 11: Strukturformeln von Guanidinium (11) und Methylguanidinium Borhydrid (12).

Die Synthese von **1** durch Ionenaustausch zwischen $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ und Guanidinium Carbonat in Wasser oder durch Reaktion von NaBH_4 mit Guanidinium Sulfat in Isopropanol wurde von *Titov et al.* beschrieben.^[112] Wir konnten die Verbindungen alternativ durch Salzmethathese synthetisieren. Guanidinium Chlorid und Natriumborhydrid werden in THF bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ suspendiert, was zur Bildung von zwei Phasen führt. Die obere Phase besteht aus THF, die untere enthält Guanidinium Borhydrid mit 2,5 Äquivalenten THF (durch NMR bestimmt, CD_2Cl_2 als externer Lock). Dasselbe Vorgehen mit Methylguanidinium Chlorid und Natriumborhydrid liefert **2** als gelbe viskose Flüssigkeit. *Groshens* und *Jackson* gelang die Aufklärung der Struktur von **1** im Festkörper, bestehend aus BH_4^- und $(\text{NH}_2)_3\text{C}^+$ Ionen welche über Diwasserstoffbindungen verknüpft sind.^[113, 114]

Die Kinetikexperimente zur Freisetzung von H_2 aus **1** und **2** wurden in homogenen Diglyme-Lösungen durchgeführt, wobei der entstehende Wasserstoff volumetrisch bestimmt wurde. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydrierung hängt dabei von der Temperatur, der Konzentration und Art des Katalysators ab (Abb. 12 und 13).

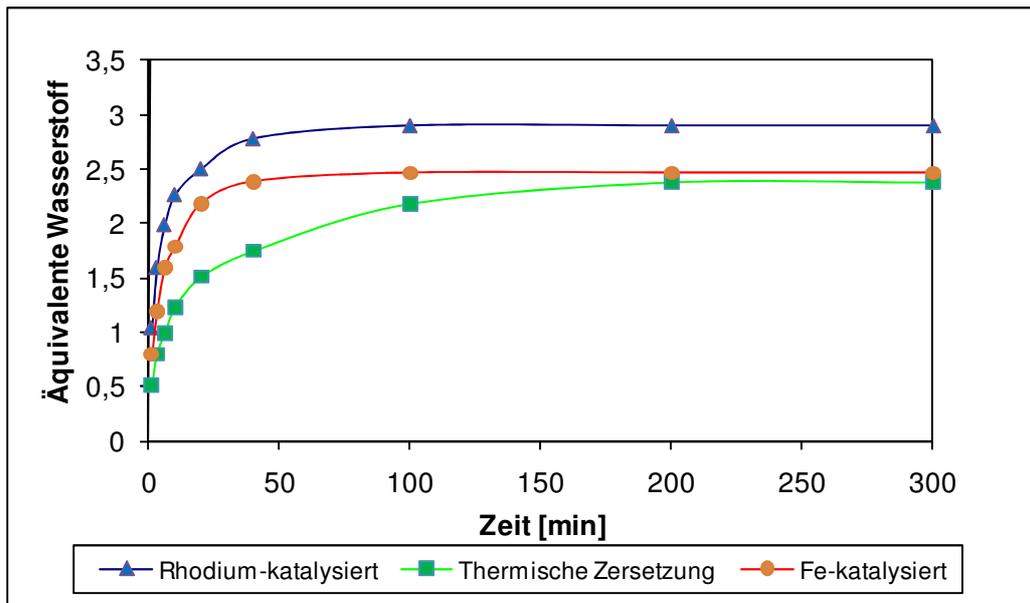


Abbildung 12: Kinetik der Freisetzung von H₂ bei der katalytischen und thermischen Zersetzung von Methylguanidinium Borhydrid (2).

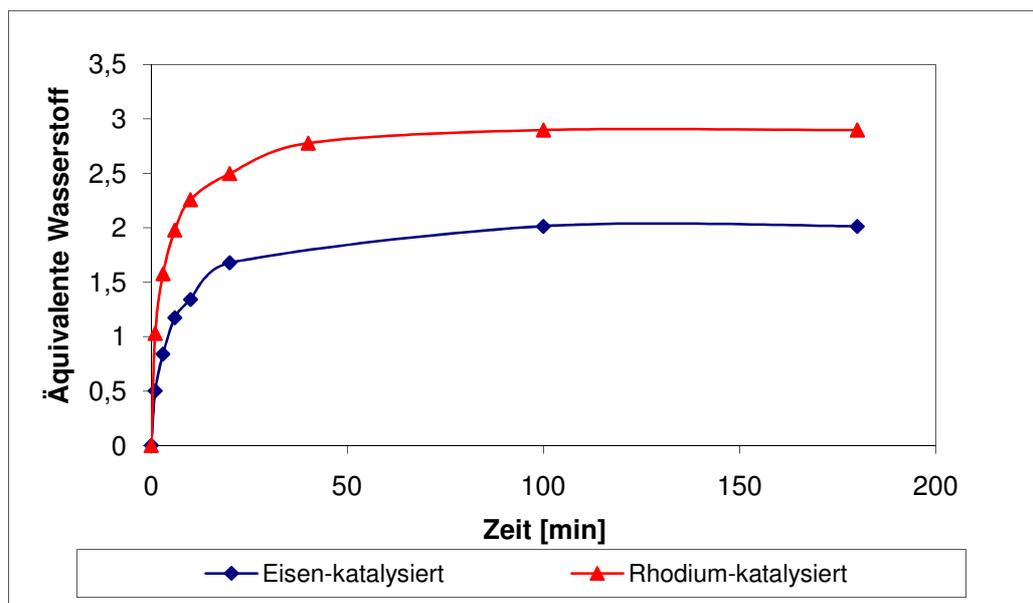


Abbildung 13: Kinetik der Freisetzung von H₂ bei der katalytischen und thermischen Zersetzung von Guanidinium Borhydrid (1).

Dabei konnte gezeigt werden, dass der als Hydrierkatalysator bekannte Wilkinsonkatalysator auch als guter Katalysator für eine Dehydrierung von Guanidinium Borhydrid und Methylguanidinium Borhydrid wirken kann (Abb. 12 und 13, Rh-katalysiert). FeCl₂ liefert geringere Umsatzfrequenzen (TOF) und vor allem Umsatzzahlen (TON), vermutlich aufgrund

der schnellen Bildung von Fe^0 aus FeCl_2 und der damit verbundenen Bildung kleiner Nanopartikel (Abb. 12 und 13, Eisen-katalysiert). Diese konnten nach der Reaktion im Reaktionsgefäß beobachtet werden.

Während der Dehydrierung von **1** und **2** fällt aus der gelblichen Lösung ein weißer Feststoff aus. Kinetische Messungen zeigen, dass sich in Gegenwart von Wilkinsonkatalysator bzw. FeCl_2 bei 75 °C in homogener Diglyme-Lösung **1** innerhalb von 20 min 2,9 bzw. 2,4 Äquivalente Wasserstoff entwickeln (Tab. 3). Durch bipolare Kopplung von Hydrid und Proton können theoretisch vier Äquivalente H_2 freigesetzt werden, was zu einer direkten B-N Bindung führen würde (B-N Dehydrokupplung).

Tabelle 3: Übersicht über die Menge an freigesetztem Wasserstoff bei der thermischen und katalytischen Zersetzung von Guanidinium Borhydrid (1) und Methylguanidinium Borhydrid (2).

Substanz	Katalysator-Konzentration	Katalysator	Temperatur	Äq. H_2
2	1 mol-%	Wilkinson Katalysator	75 °C	2,9
2	1 mol-%	FeCl_2	75 °C	2,4
2	Thermisch	–	75 °C	2,3
1	2 mol-%	FeCl_2	75 °C	2,0
1	8 mol-%	FeCl_2	75 °C	2,8
1	0.1 mol-%	Wilkinson Katalysator	75 °C	3,1
1	1 mol-%	Wilkinson Katalysator	75 °C	3,9
1	1 mol-%	FeCl_2	75 °C	2,0

Die freigesetzte Menge an Wasserstoff aus **2** in ebenfalls homogener Lösung erreicht 3,9 Äquivalente (10,3 gew.-%) unter Verwendung des Wilkinsonkatalysators und 2,0 Äquivalente (5,3 gew.-%) bei Verwendung von FeCl_2 . Dies zeigt, dass es auch für **2** unter Verwendung besserer Katalysatoren gelingen sollte, H_2 quantitativ und zu vertretbaren Geschwindigkeiten freizusetzen. Jedoch sind die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten noch zu gering für eine kommerzielle Anwendung.

TGA und DSC-Untersuchungen von **1** wurden kürzlich von *Groshens et al.* vorgestellt.^[113] Unsere TGA-MS Analyse von **2** und **1** zeigt 10,84 % (theoretisch: 8,97%) und 10,64 % (theoretisch durch Dehydrokupplung zugänglich: 10,65 %) Massenverlust im

Temperaturbereich zwischen 40 °C und 180 °C, gefolgt von einer Schulter bis 200 °C, deren Ursprung jedoch nicht mehr in einer Dehydrokupplung liegt. Der Gewichtsverlust während der TGA-Messungen weicht vom theoretischen Wert ab, da die flüssigen Produkte, welche während der Dehydrierung entstehen, vom Inertgasstrom leichter mitgetragen werden können. Die Reinheit des entstandenen Gases wurde mittels TGA-MS gekoppelter MS-Analyse im Massenbereich von 2 g/mol bis 60 g/mol untersucht. Im Temperaturbereich von 40 °C bis 120 °C konnte außer Wasserstoff keine weitere Substanz detektiert werden. Bei weiterem Heizen von 120 °C auf 580 °C zeigten sich zusätzlich zum entstehenden Wasserstoff Spuren von Ammoniak. Weiterer Massenverlust zeigt sich für beide Substanzen bis 800 °C unter Freisetzung größerer Moleküle ($m/z > 60$).

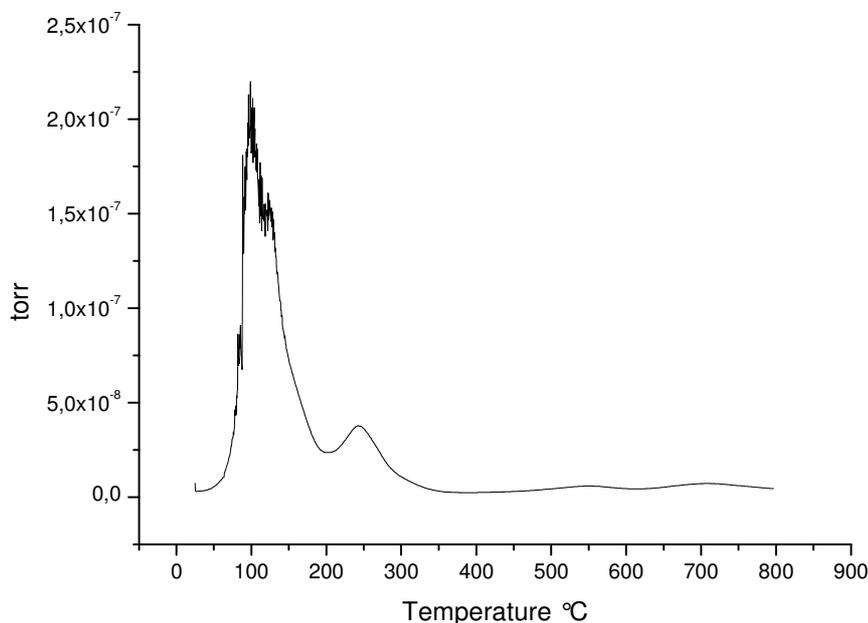


Abbildung 14: Menge an freigesetztem H₂ bei der thermischen Zersetzung von 1 während TGA-MS Messungen.

Die DSC-Kurve von **2** zeigt zwei durch einen endothermen Prozess bei 80 °C getrennte exotherme Signale. Die exotherme Wasserstofffreisetzung wird durch mehrere Phasenübergänge überlagert, von denen nur das Signal bei 80 °C direkt zu sehen ist. Diese enthalpischen Prozesse sind jedoch nicht leicht zu kompensieren. Die gesamte freigesetzte Energie (ΔQ) für **1** wird durch Integration der DSC-Kurve über den Bereich von 20 °C bis 200 °C auf -85 kJ/mol bestimmt. Die freigesetzte Energie während der thermischen Zersetzung von **2** zwischen 20 °C und 200 °C ergibt einen Wert $\Delta Q = -67$ kJ/mol. Die durchschnittliche Bildungsenthalpie bei der Freisetzung von einem Äquivalent Wasserstoff

beträgt demnach $\Delta H_R = -16,75 \text{ kJ}/(\text{mol Wasserstoff})$. Hierbei muss jedoch beachtet werden, dass die Reaktionsenthalpie der einzelnen Zersetzungsschritte unterschiedlich ist und mit zunehmendem Reaktionsfortschritt geringer wird. Vergleicht man den erhaltenen Wert mit der Reaktionsenthalpie der Zersetzung von Ammoniakboran ($\Delta H_R = -21 \text{ kJ}/\text{mol}$), ist dieser geringer. Eine Umkehrreaktion sollte einfacher durchführbar sein.

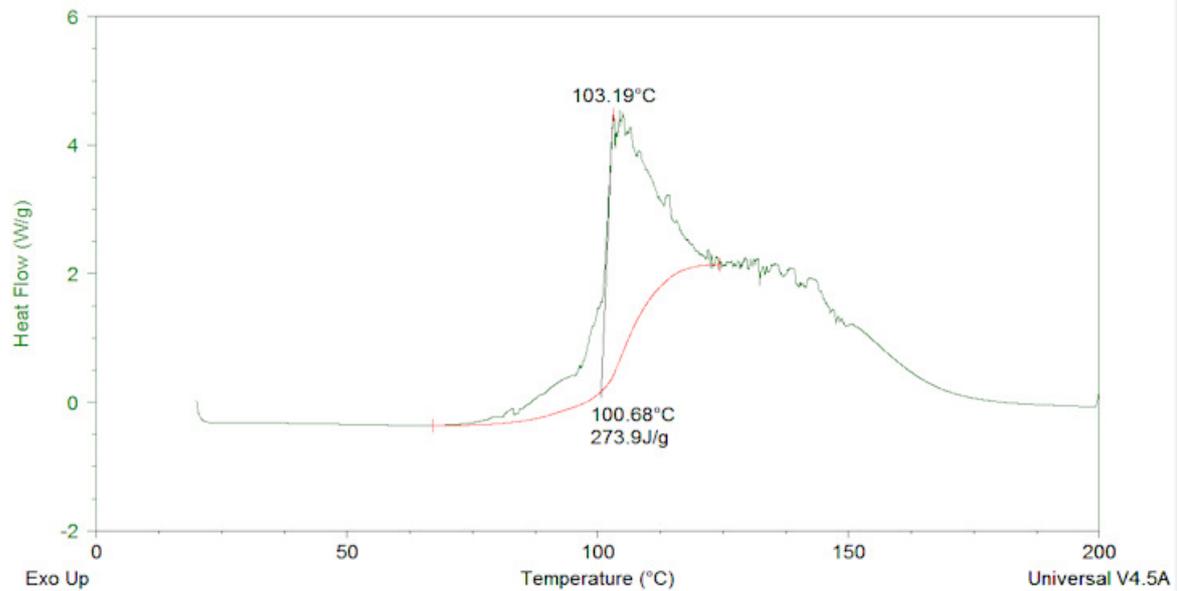


Abbildung 15: DSC-Auftragung der thermischen Zersetzung von Guanidinium Borhydrid (1).

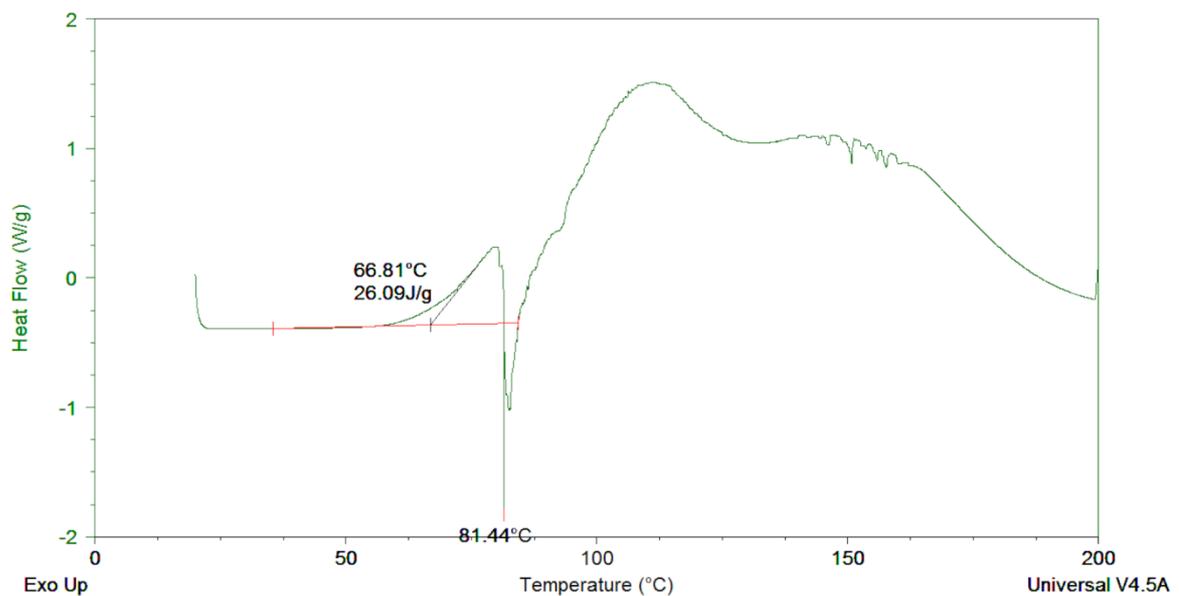
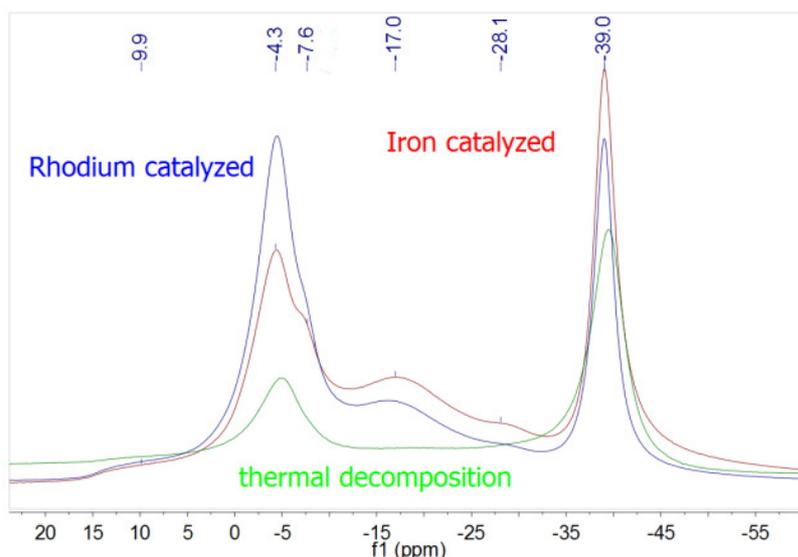


Abbildung 16: DSC-Auftragung der thermischen Zersetzung von Methylguanidiniumborhydrid (2).

Die thermische Dehydrierung von **1** und **2** in Diglyme ist durch ein kontinuierliches Ausfallen von weißem Feststoff begleitet. In beiden Fällen wird angenommen, dass das entstandene unlösliche Produkt oligomerer und quervernetzter Natur ist, worauf auch die massenspektrometrische Analyse hindeutet ($m/z > 60$ für alle beobachteten Produkte). In Lösung verblieb nur unverbrauchtes Edukt (durch NMR-Spektroskopie bestimmt).



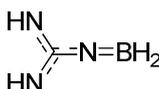
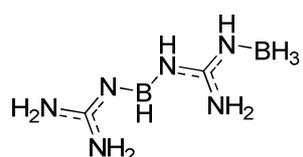
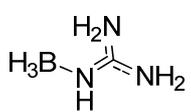
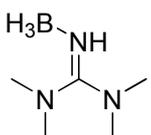
**von 1 bei thermischer
r (0,1 mol-%, 75 °C)**

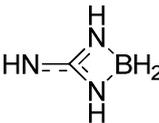
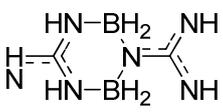
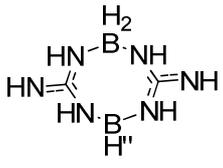
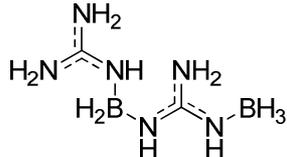
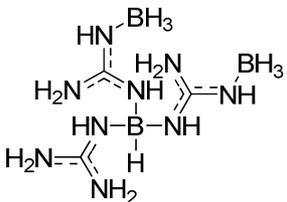
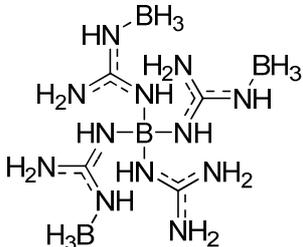
Die erhaltenen unlöslichen Produkte aus den Dehydrierungsreaktionen von **1** und **2** wurden mit Hilfe von ^{11}B -MAS NMR-Spektroskopie untersucht. Das ^{11}B -MAS NMR- Spektrum der thermischen Zersetzung von **1** zeigt scharfe Signale bei -39 ppm, -28 ppm, -17 ppm, -4 ppm und 10 ppm. Die ^{11}B NMR Spektren von **2** zeigen Signale im selben Verschiebungsbereich, die einzelnen Signale sind jedoch aufgrund der besseren Reaktivität von **1** intensiver ausgeprägt. Alle drei Produkte der katalytischen und thermischen Zersetzung zeigen zwei Hauptsignale bei -39 und -4 ppm mit einer Schulter bei -7 ppm. Kleinere Signale erscheinen bei -28 ppm, -16 ppm und bei +9 ppm. Die Spektren unterscheiden sich nur durch die relative Intensität der beobachteten Signale (Abb. 17).

Aufgrund der besseren Signalstärke und der kleineren benötigten Rechenkapazität wurden zum Vergleich mit berechneten ^{11}B NMR Verschiebungen die Spektren von **1** verwendet. Es kann jedoch aufgrund der Ähnlichkeit der NMR-Spektren und des geringen Einfluss der Methylgruppe auf die chemische Verschiebung der Borzentren angenommen werden, dass diese Ergebnisse auch für **2** ihre Gültigkeit haben.

Die ^{13}C -MAS NMR Spektrum von **2** und der Zersetzungsprodukte zeigen beide bei 159 ppm das Guanidinium-Signal und bei 28 ppm das Signal der Methylgruppe, was auf einen unveränderten Kohlenstoffcharakter während der Dehydrierung hinweist.

Tabelle 4: Verbindungen und deren berechneten ^{11}B -NMR Verschiebungen und Bindungslängen der Bor-Stickstoff- und Bor-Wasserstoffbindungen möglicher Zersetzungsprodukte von **1.**

System		$\delta(\text{B})$ ppm	$\delta(\text{B}_2)$ ppm	B-H/N ₁	B-H/N ₂	B-H/N ₃	B-H/N ₄
B ₂ H ₆ (reference)	B3LYP/MP2	16.6	16.6	1.321	1.188		
	RI-MP2	16.6	16.6	1.308	1.184		
BH ₄ ⁻	B3LYP/MP2	-38.76		1.252	1.252	1.252	1.252
	RI-MP2	-40.5		1.232	1.232	1.232	1.232
	Exp. ²	-42.6					
NH ₃ BH ₃	B3LYP/MP2	-15.7		1.686	1.211		
	RI-MP2	-15.6		1.654			
	Exp. ³	-22.3					
	B3LYP/MP2	23.6		1.363	1.200	1.200	
	RI-MP2	25.8		1.393	1.191	1.188	
	B3LYP/MP2	16.1	-21.1	1.454	1.377	1.200	
	RI-MP2	31.3	-19.8	1.435	1.414	1.198	
	B3LYP/MP2	-20.3		1.605	1.219	1.211	1.230
	RI-MP2	-19.4		1.602	1.217	1.211	1.204
	B3LYP/MP2	-16.3		1.610	1.216	1.218	1.222
	RI-MP2	-16.3		1.612	1.212	1.211	1.211
	Exp. ⁴	-19.5					

	B3LYP/MP2	-2.4		1.629	1.629	1.205	1.205
	RI-MP2	0.1		1.611	1.611	1.199	1.199
	B3LYP/MP2	-11.2		1.564	1.578	1.219	1.222
		-10.7		1.565	1.572	1.220	1.232
	RI-MP2	-11.2		1.560	1.565	1.214	1.214
		-10.7		1.562	1.563	1.214	1.214
	B3LYP/MP2	-8.6		1.586	1.564	1.218	1.205
		-8.6		1.586	1.564	1.218	1.205
	RI-MP2	-9.6		1.582	1.556	1.210	1.199
		-9.6		1.582	1.556	1.210	1.199
	B3LYP/MP2	-6.6	-21.1	1.614	1.522	1.221	1.219
				1.596	1.214	1.224	1.220
	RI-MP2	-8.5	-19.7	1.600	1.564	1.209	1.200
	B3LYP/MP2	-4.0	-20.3	1.550	1.568	1.576	1.207
			-21.8				
	RI-MP2	-6.0	-19.7	1.528	1.523	1.609	1.232
			-20.1				
	B3LYP/MP2	0.1	-20.4	1.533	1.556	1.568	1.594
			-20.0				
			-19.8				
	RI-MP2	-3.5	-18.7	1.520	1.521	1.541	1.599
			-18.7				
			-19.7				

Ergebnisse von MP2/GIAO- ^{11}B -NMR-Berechnungen (Gaussian 03, Geometrieoptimierung mit B3LYP (6-31G Basissatz))^[115-119] und RI-MP2/GIAO- ^{11}B -NMR-Berechnungen (Turbomole, Geometrieoptimierung mit TZVP-Basissatz)^[120, 121] der chemischen Verschiebungen für einen Satz möglicher Dehydrokupplungsprodukte aus **1** sind in Tabelle 4 dargestellt. Aufgrund der begrenzten Rechenleistung an unserem Lehrstuhl wurden die Turbomole-Berechnungen von Dr. Alexander Genest, Theoretische Chemie TU München, durchgeführt. Rechnungen auf TZVP-Niveau wurden schon früher erfolgreich zur Vorhersage von ^{11}B -NMR-Spektren verwendet.^[122, 123] Das scharfe Signal bei -39 ppm wird unverbrauchtem BH_4^- zugeordnet, welches als zurückgebliebenes Ausgangsmaterial vorliegen könnte. Das zweite Hauptsignal, bei ca. -4 ppm mit einer Schulter bei -8 ppm, wird vierbindigen Boranstickstoffaddukten zugeordnet, wobei die Verschiebungen mit der Zahl koordinierter Stickstoffzentren ansteigen, von -6.6 ppm für zwei, über -4.0 ppm für drei zu -0.1 ppm für vier gebundene Guanidiniumeinheiten (Abb. 18 b-c). Für eine einzelne Guanidiniumeinheit an einer BH_3 Gruppe (Abb. 18 a) wurde eine chemische Verschiebung von -20 ppm berechnet. Berücksichtigt man, dass die berechneten Resultate 1–3 ppm zu hoch liegen, dann liegt der genannte Wert etwas zu tief feldverschoben, um ihn der gemessenen Bande bei -17 ppm zuzuordnen. Da alle Spezies mit mehreren Guanidiniumeinheiten terminale BH_3 -Gruppen enthalten, ist dadurch das Signal zwischen -17 und -24 ppm gut zu verstehen (vgl. Abb. 18 c, d).

Die Ergebnisse der MP2/GIAO ^{11}B NMR Berechnung der chemischen Verschiebungen^[17,18] für theoretisch mögliche Dehydrokupplungsprodukte aus **1** und der Vergleich mit ^{11}B NMR Spektren aus der Literatur^[19] sind mit den folgenden Zuordnungen in Abb. 18 vereinbar.^[20] Das scharfe Signal bei -39 ppm ist unverbrauchtes BH_4^- , welches als zurückgebliebenes **1** oder als Endgruppe für oligomere Produkte interpretiert werden kann. Das durch Dehydrokupplung entstandene Hauptsignal liegt bei -4 ppm. Dies wird einem HBN_3 Borzentrum zugeordnet (Abb. 18c). Die Schulter des Signals bei -7 ppm entspricht der Verschiebung des Bors in einem BN_4 -Fragment (Abb. 18d). Die bevorzugte Bildung dieser Borzentren steht in guter Korrelation mit den Mengen an entstandenem Wasserstoff in den Kinetikmessungen. Die kleineren Signale bei -13 ppm und -30 ppm stammen von H_2BN_2 (Abb. 18b) und H_3BN_1 (Abb. 18a). Das breite Signal bei +9 ppm wird dem verbrückten BH -Rest zugeordnet (Abb. 18e). Die Richtigkeit der Rechnungen wurde durch einen Vergleich mit den Literaturwerten von 1,1,3,3-Tetramethylguanidiniumboran gezeigt.

Die Unterschiede der beiden Rechenmethoden sind nur sehr gering. Üblicherweise werden aufeinander folgende Rechnungen immer mit den gleichen Rechenmethoden durchgeführt.

Dies konnte bei Gaussian nicht durchgeführt werden, da die Rechenleistungen, speziell für die großen Moleküle bei weitem nicht ausreichten. So wurde zu Geometrieoptimierungen auf DFT-Rechnungen zurückgegriffen, da bekannt ist, dass diese speziell für Geometrieoptimierungen sehr gute Ergebnisse liefern. Für kleinere Produkte (4-Ring und 6-Ring) wurde der Einfluss der Polarisierungsfunktionen getestet. Bei Verwendung von 6-311++(d,p) konnte eine Abweichung von 0.3 ppm im Vergleich zu einem 6-31 Basissatz festgestellt werden.

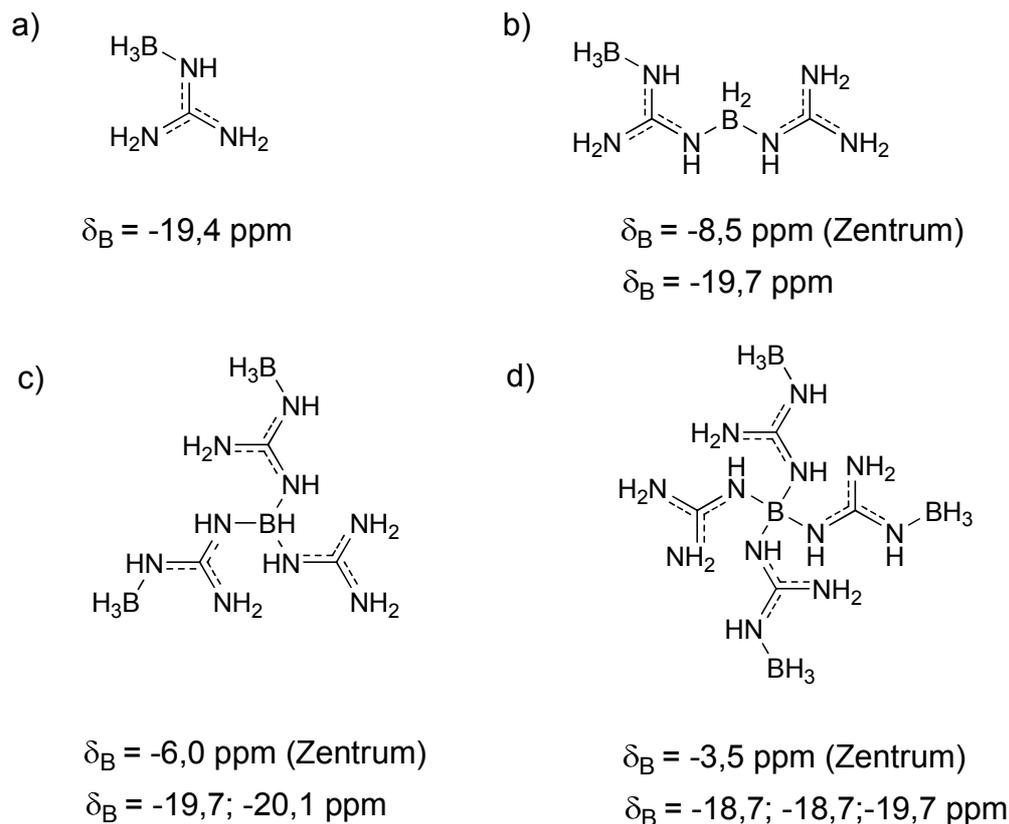


Abbildung 18: Berechnete ^{11}B -NMR-spektroskopische Verschiebung möglicher Zersetzungsprodukte von Guanidinium Borhydrid.

Die ESI-MS-Charakterisierung der Dehydrierungsprodukte von **1** und **2** wurden in warmem Isopropanol durchgeführt. In beiden Fällen löste sich das Produkt nur im Laufe von Tagen. Es wird deshalb angenommen, dass die verbesserte Löslichkeit aus der Hydrolyse oligomerer Produkte herrührt. Die bevorzugte Bildung dimerer und trimerer borverbrückter Einheiten stimmt mit verzweigten Oligomeren als Zersetzungsprodukte überein.

Die thermische und katalytische Zersetzung unter Wasserstofffreisetzung von Verbindung **1** und **2** führt, im Gegensatz zu Ammoniakboran zu definierten festen Produkten. Durch die hohe Kapazität von reinem H_2 , sind diese Substanzen interessant für die Anwendung in der

Wasserstoffspeicherung. Jedoch ist die Zersetzungsenthalpie dieser Substanzen noch deutlich zu hoch um eine Rückreaktion zu ermöglichen. Aus diesem Grunde wurde die Standardbildungsenthalpien der Zersetzungsreaktion im nächsten Abschnitt genauer untersucht.

3.1.2.2 Thermodynamische Untersuchung von Koordinationsverbindungen von Stickstoff und Bor.

Im letzten Abschnitt konnte gezeigt werden, dass die Verwendung von Methylguanidinium und Guanidinium Borhydrid in einer geringeren Reaktionsenthalpie bei der Zersetzung resultieren. So sollen in diesem Kapitel die genauen Einflüsse der Liganden an den Stickstoff- und Boratomen der Koordinationsverbindungen auf die Zersetzungstemperaturen und Enthalpien untersucht werden.

Für diese Untersuchung wurden 17 unterschiedliche B-N Verbindungen synthetisiert um davon die physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften zu untersuchen. Durch die unterschiedlichen chemischen und sterischen Einflüsse von Substituenten ändern sich die physikalischen und als Folge dessen die thermodynamischen Eigenschaften der Stickstoff-Bor-Verbindungen. Durch eine Variation der Liganden an Stickstoff und Bor sollten Trends gezeigt werden, um dann die Standardbildungsenthalpie der Wasserstofffreisetzung möglichst gering zu halten. Die untersuchten Stickstoff-Bor-Verbindungen sind in Abbildung 19 dargestellt.

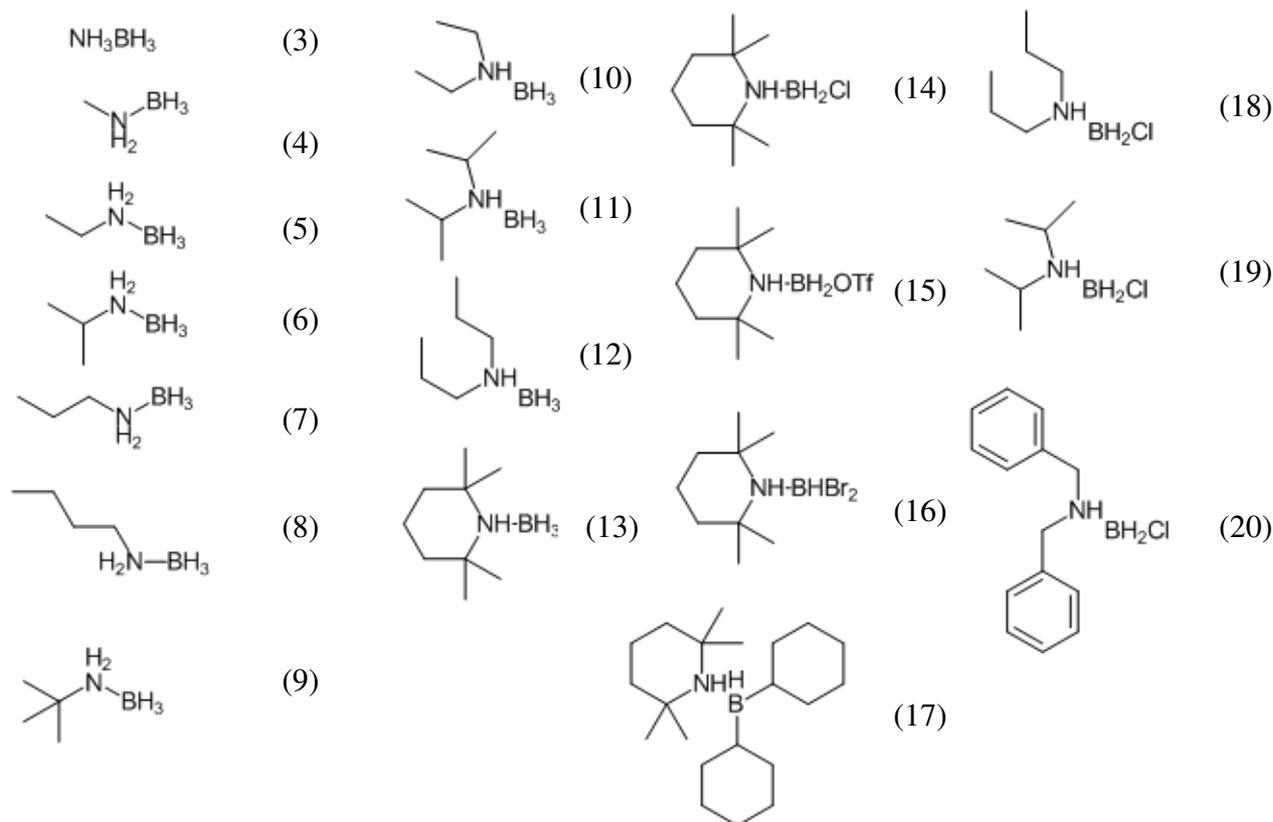


Abbildung 19: Überblick über die Synthetisierten Bor-Stickstoff Koordinationsverbindungen

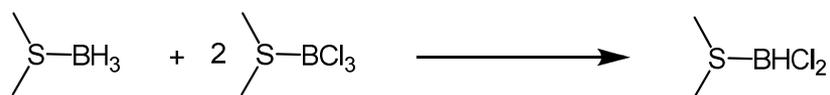
Alle Verbindungen konnten durch Substitution des Dimethylsulfids der Dimethylsulfid-Boran Addukte durch das entsprechende Amin synthetisiert werden. Durch Zugabe des gewähltenamins im Überschuss zur flüssigen Dimethylsulfid-Boran Verbindung wurde das Sulfid verdrängt. Das entstehende gasförmige Sulfid wurde durch H_2O_2 geleitet und vernichtet. Das Produkt kann durch Waschen mit Hexan vom überschüssigen Amin abgetrennt werden. Durch Umkristallisation wird reines Produkt erhalten.



Schema 7: Syntheseweg zu B-N-Koordinationsverbindungen.

Die entsprechenden Dimethylsulfid-Boran Verbindungen können durch Ligandenaustausch gewonnen werden. Wird so z.B. Dimethylsulfid-Boran mit Dimethylsulfid-Bortrichlorid im Verhältnis 1:2 bei 50 °C umgesetzt, entsteht Dimethylsulfid-Dichlorboran. Die Umsätze und

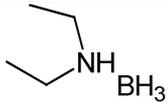
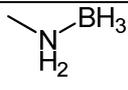
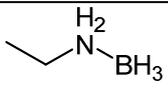
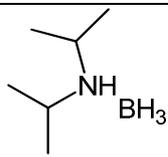
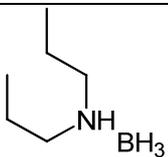
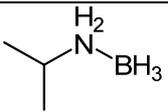
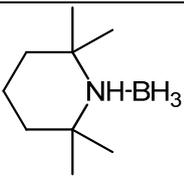
Ausbeuten variieren je nach verwendetem Halogenid und stöchiometrischem Verhältnis, das bei der Umsetzung gewählt wurde. Die Umsätze liegen in den Fällen von Chlor und Brom bei ca. 90%. Die Aufreinigung kann hier erst nach dem nächsten Schritt, der Umsetzung mit dem Amin, durchgeführt werden.

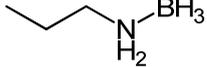
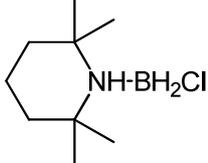
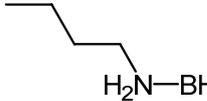
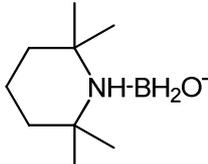
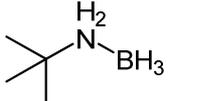
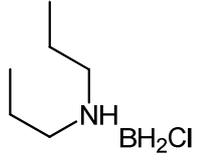
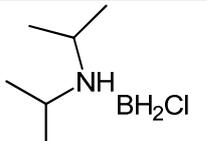
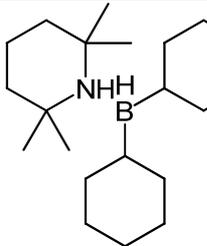
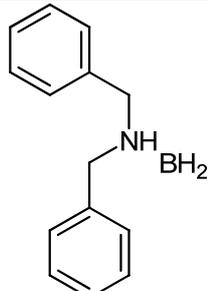


Schema 8: Synthese der Dimethylsulfid-Bor-Halogenide am Beispiel von Dimethylsulfid-Dichloroboran.

Die Zersetzungspunkte – und damit die Temperaturen der Wasserstofffreisetzung – werden durch die Variation der Liganden am Stickstoff und Bor beeinflusst. *Nöth et al.* untersuchte 1960 den Einfluss der Liganden am Stickstoff auf die Zersetzungstemperaturen der B-N-Verbindungen, konnte aber keinen Trend für die Wasserstofffreisetzung feststellen.^[81]

Tabelle 5: Überblick über die Zersetzungstemperaturen der Bor-Stickstoffverbindungen und die pK_a-Werte der zugehörigen Amine.

Substanz	Zersetzungstemperatur	pK _a Amin	Substanz	Zersetzungstemperatur	pK _a Amin
NH ₃ BH ₃	105 °C	9,21		105 °C	10.98
	100 °C	10.55		107 °C	10.63
	120 °C	11.04		116 °C	10.98
	116 °C	10.63		152 °C	11.40

	107 °C	10.66		118 °C	11.40
	112 °C	10.91		72 °C	11.40
	107 °C	10.55		75 °C	10.98
	70 °C	11.65			
	<20	11.40		50 °C	8.02

Nach der Synthese eines breiten Spektrums an Bor-Stickstoffverbindungen konnte jedoch durch DSC-Analytik kombiniert mit TGA Untersuchungen die Zersetzungstemperaturen gefunden werden. Tabelle 5 gibt einen Überblick über diese Werte.

Die Bestimmung der Zersetzungspunkte ist nicht trivial. Durch die Überlagerung der exothermen Zersetzung mit einem endothermen Phasenübergang (vermutlich ein Siedepunkt) bei vielen Verbindungen kann die genaue Temperatur nur indirekt über die Phasenübergänge bestimmt werden. Dies ist bei den Substanzen **3-8**, **10-13** und **17-20** der Fall. Ein Beispiel für solch eine DSC-Kurve ist in Abbildung 20 am Beispiel von Tetramethylpiperidinboran (**13**) zu sehen. Erst in Kombination mit Thermogravimetrie kann das erste Signal als Zersetzungspunkt identifiziert werden. Dieses ist überlagert von dem Schmelzpunkt der Substanz.

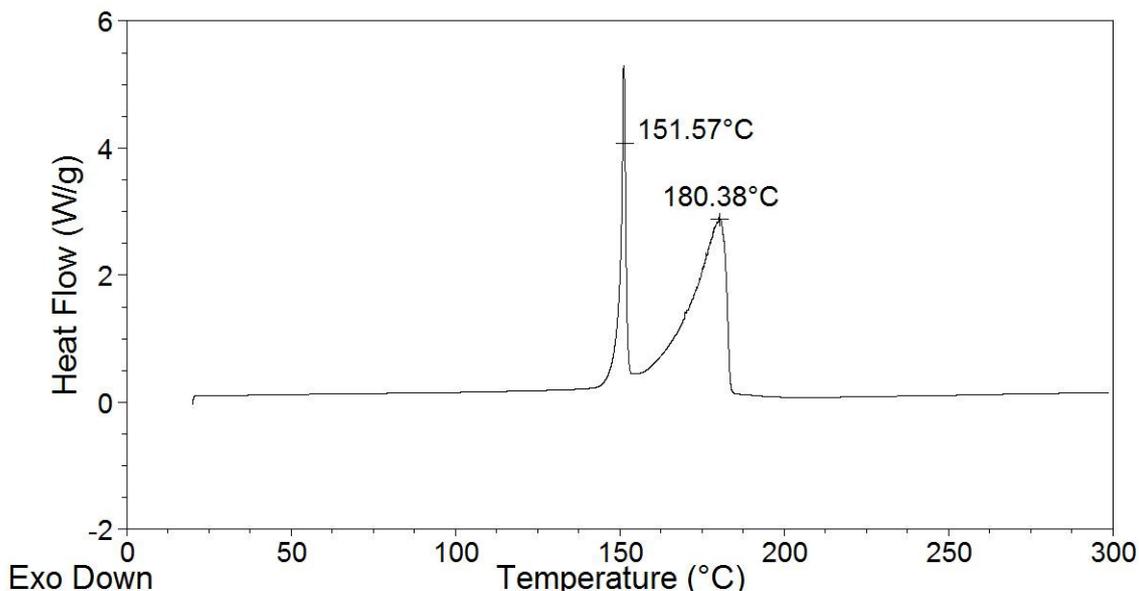
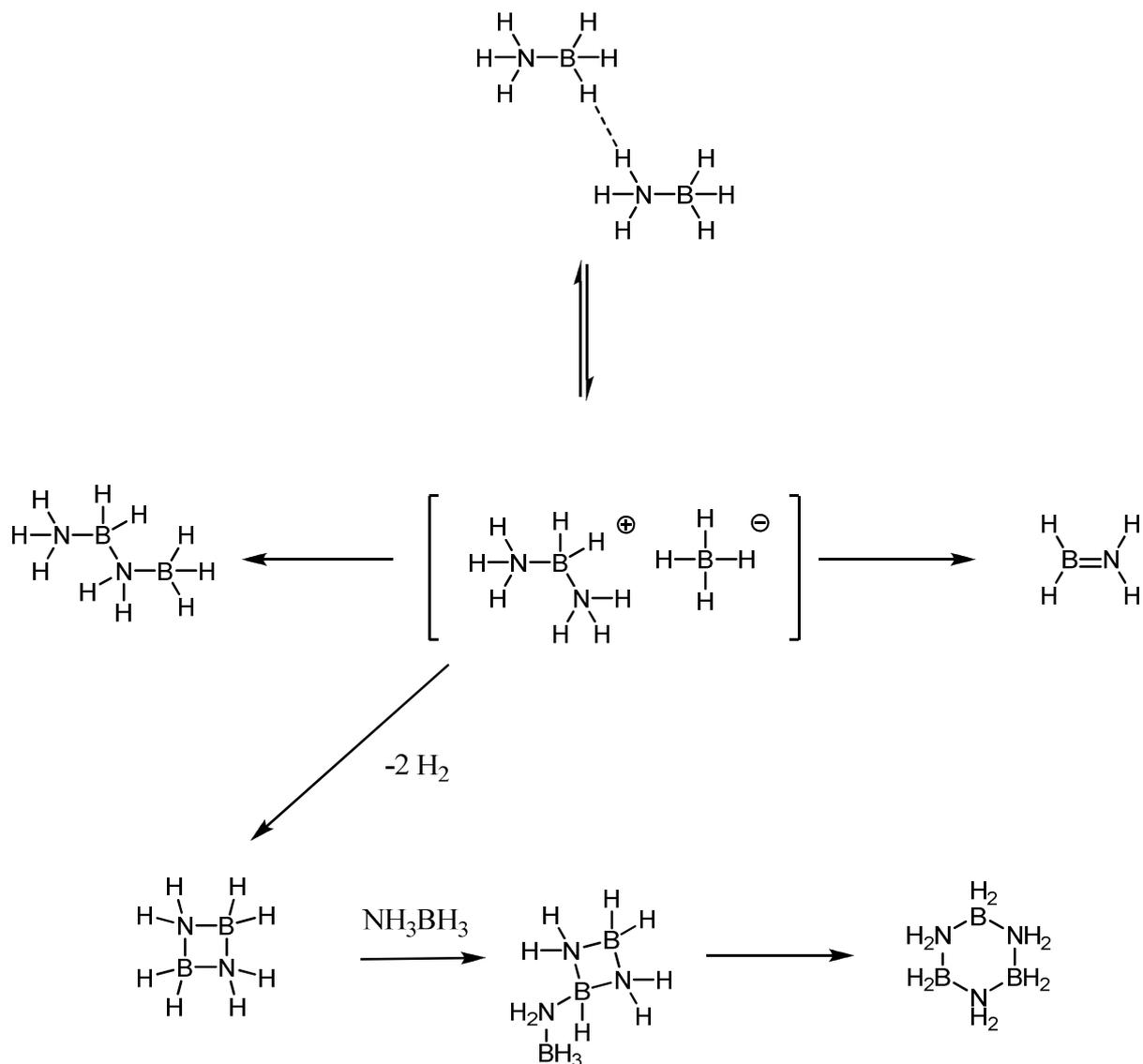


Abbildung 20: DSC-Plot von Tetramethylpiperidin-BH₃ (13)

Es zeigt sich hier, dass der Einfluss der Amine auf die Zersetzungstemperatur nur sehr gering ist. Ungleich größere Unterschiede zeigen sich bei der Wasserstofffreisetzung, wenn die Substituenten des Bors geändert werden. Mit zunehmend elektronenziehenden Substituenten am Bor wird die Temperatur der Wasserstoffabspaltung stark verringert. So sinkt die Zersetzungstemperatur von TMP-BH₃ (13) von 152 °C auf 104 °C bei Substitution eines Hydrids durch Chlor (14) und auf 72 °C bei Substitution durch eine Triflatgruppe (15).

Der Einfluss des Substitutionsmusters am Stickstoffatom des Wasserstoffspeichermaterials stellt sich zunächst nicht so offensichtlich dar. Vergleicht man jedoch die pK_a-Werte der verwendeten Amine mit den Zersetzungstemperaturen der korrelierenden Aminoborane, so erkennt man den Trend, dass mit steigender Acidität (was sinkenden pK_a-Werten entspricht) die Wasserstofffreisetzung beschleunigt wird. Dies wird besonders bei den Verbindungen der Chlorspezies deutlich: Die Chlorborankomplexe von Tetramethylpiperidin (14), Dibenzylamin (20) und Dipropylamin (18) setzen bei 104 °C, 75 °C und 50 °C Wasserstoff frei.

Zusammenfassend wirkt also eine höhere Acidität des Protons und eine verminderte Hydridlabilität, also eine geringere Tendenz das Hydrid abzuspalten, senkend auf eine Abspaltung von Wasserstoff. Diese Beobachtungen sind, auch im Hinblick auf die bis jetzt vermuteten Zersetzungsmechanismen, überraschend. Baker und Autrey untersuchten mit Hilfe von ¹¹B und ¹⁵N NMR Spektroskopie die Zersetzung von Ammoniakboran und stellten folgenden Mechanismusvorschlag auf (Schema 9):^[124]



Schema 9: Mechanismusvorschlag von Baker und Autrey für die thermische Zersetzung von Ammoniakboran.^[124]

Zentraler Gesichtspunkt dieser Zersetzung ist der Transfer des Hydrids auf eine Boraneinheit, die die Zersetzung einleitet. Die Aktivierungsenergien der Wasserstofffreisetzung spiegeln sich in den Zersetzungstemperaturen der Reaktionen wieder, wenn man für alle Verbindungen den gleichen Zersetzungsmechanismus annimmt. Die Aktivierungsenergien sind durch die Übergangszustände der Reaktion beeinflusst. Dass die Annahme eines gleichen Zersetzungsmechanismus für alle Aminoborane wahrscheinlich ist, konnte durch Bestimmung der Aktivierungsenergien und Kinetiken der Reaktion gezeigt werden. Die Zersetzung von Ammoniakboran (**3**) besitzt eine Aktivierungsenergie von 136 kJ/mol^[125],

Methylammoniumboran (**4**) 115 kJ/mol ^[126] und Dipropylammoniumboran (**12**) 110 kJ/mol (Eigene Arbeiten, Kinetikdaten und Plots im Experimentellen Teil, Seiten 113-114). Bei dem von *Autrey* und *Baker* vorgestellten Modell ist die Aktivierungsenergie hauptsächlich durch den Transfer des Hydrids auf das Boran bestimmt.^[124]

Dieser Transfer wird durch eine geringere Basizität des Amins begünstigt, da hierdurch die Koordination des Amins an das Boran und die notwendige Spaltung der Stickstoff - Bor-Bindung begünstigt wird. In besonderer Weise spielt auch die Lewisacidität des Borans eine Rolle, da diese einen Transfer des Hydrids auf das Boran-Fragment des Aminoborans begünstigt. Zwar wird die Bor-Stickstoff-Bindung durch eine erhöhte Acidität des Borans auch verstärkt, jedoch sollte eine Koordination des harten Hydrids an das Boran energetisch günstiger sein.^[127] Die Ergebnisse unserer Untersuchung zur Wasserstofffreisetzung können die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen von *Autrey* und *Baker* an Ammoniakboran bestätigen.

Eine Mechanismusaussage und die Kenntnis über die Zersetzungstemperaturen können jedoch keine Aussagen über die Thermodynamik der Reaktion treffen. Deshalb wurde versucht, von den synthetisierten Stickstoff-Bor-Verbindungen die thermodynamischen Eigenschaften zu bestimmen.

DSC-Untersuchungen

Da der endotherme Phasenübergang und der exotherme Zersetzungsprozess gleichzeitig stattfinden, kann nur bei wenigen Substanzen die Enthalpie der Wasserstofffreisetzung bestimmt werden. Zunächst soll die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinmonochloroboran (**14**) näher charakterisiert werden. Die Molmasse von **14** beträgt 189,15 g/mol, mit einem durch Dehydrokupplung freisetzbaren Wasserstoffanteil von 1,07 gew.-%.

Der zur Auswertung interessante Bereich beginnt bei einer Temperatur von 104 °C (Abbildung 21). Der DSC- Plot stellt den Wärmefluss gegen die Temperatur dar. Ein exothermer Prozess wird hier durch ein Signal nach oben (positiver Wärmefluss), ein endothermer Prozess wird durch einen negativen Wärmefluss dargestellt. Die Fläche des Signals stellt die Energie dar, welche bei einem Prozess (Reaktion oder Phasenübergang) aufgewendet worden oder frei geworden ist. Der Hauptteil des Integrals beginnt ab einer

Temperatur von 104 °C. Das heißt, dass ab dieser Temperatur ein stark exothermer Vorgang startet.

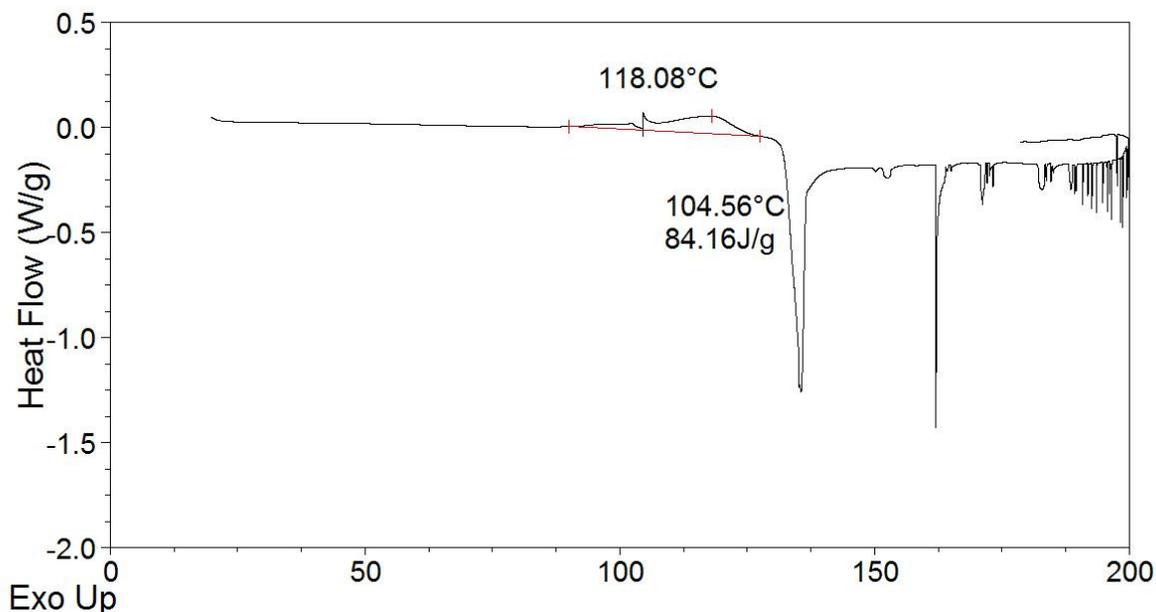


Abbildung 21: DSC-Auftragung von Tetramethylpiperidin-chloroboran (**14**)

Nach Integration der Fläche innerhalb der Integrationsgrenzen von 70 °C bis 130 °C unterhalb der Kurve ergibt sich bei einer Temperatur von 118 °C eine freiwerdende Reaktionsenthalpie von $\Delta H = 15,9 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Für eine bessere Auflösung und damit bessere Ergebnisse könnte die Zersetzung bei geringerer Heizrate führen (*Wolf* zeigte für Ammoniakboran, dass bei 1 °C pro Minute die besten Ergebnisse erhalten werden).^[93]

Zur Kontrolle der Messdaten aus den DSC-Plots wurde zudem der Schmelzpunkt der Verbindungen auf konventionelle Weise bestimmt. Für **14** wurde eine Schmelztemperatur von 141,3 °C ermittelt. Zudem konnte auch eine Gasfreisetzung beobachtet werden. Unter Vernachlässigung der Fehler bei der visuellen Beobachtung und der Fehler des Thermostaten kann die Annahme, dass es sich bei dem scharf endothermen Peak um die Schmelzenthalpie handelt, bestätigt werden.

Weiterhin konnte die Verbindung 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-trifluoromethylsulfonyloxyboran (**15**) untersucht werden (Abbildung 22). Hierbei können ein exothermes Signal zwischen 50 °C und 90 °C und ein endothermes Signal bei 123 °C abgelesen werden.

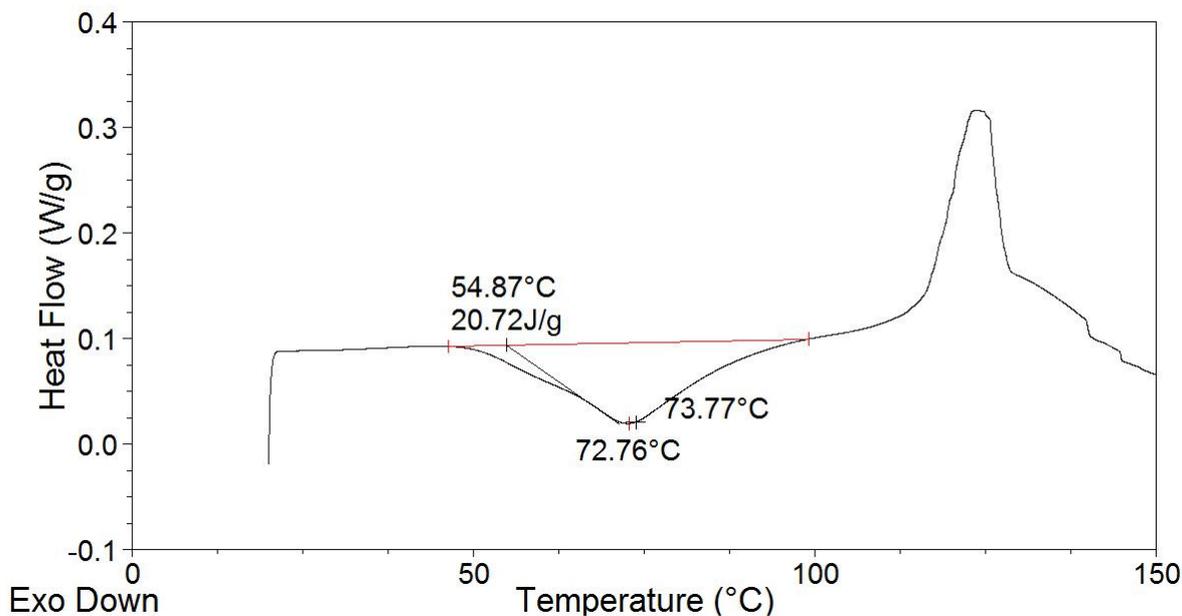


Abbildung 22: DSC-Auftragung von Tetramethylpiperidin-trifluormethylsulfonsäureboran

Aus der Betrachtung des DSC- Plots in Abb. 22 ergibt sich der für die Wasserstoffabgabe relevante Bereich zwischen 50°C und 90°C. Der Massenanteil des Wasserstoffs am Gesamtmolekül beträgt 0,67 gew-%.

Auch hier ist zunächst eine exotherme Reaktion detektiert worden. Die Reaktionsenthalpie konnte auf $\Delta H = 6,28 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ bestimmt werden. Wie bereits bei der oben gezeigten Messung könnte die Auflösung und Genauigkeit durch eine geringere Aufheizrate deutlich gesteigert werden.

Wie oben abzulesen liegt die Schmelztemperatur bei 123 °C. Anhand der Schmelzpunktsbestimmung kann ein Bereich von 118 °C bis 125 °C als Schmelzbereich angegeben werden. Hier liegt der aus dem DSC- Plot erhaltenen Schmelzpunkt im ermittelten Schmelzbereich. Somit ist der zweite Peak in Abb. 22 als die benötigte Schmelzenthalpie von **14** charakterisiert.

t-Butylaminoboran (**9**) zeigt bei 96 °C einen Schmelzpunkt, der anschließend in einem exothermen Signal der Zersetzung endet (Abbildung 23). Die Wasserstoffspeicherkapazität liegt bei 2,32 gew-%. Auch hier sind Schmelzpunkt und Zersetzung nahe beieinander, was durch eine Erniedrigung der Heizrate auftrennbar wäre. Nach Integration der Fläche innerhalb der Integrationsgrenzen von 100 °C bis 120 °C unterhalb der Kurve ergibt sich bei einer Temperatur von 107 °C eine freiwerdende Reaktionsenthalpie von $\Delta H = 5,54 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Dieser

Wert scheint jedoch im Vergleich zu den oben diskutierten Messungen deutlich zu niedrig zu liegen. Vermutlich wird das exotherme Zersetzungssignal durch das intensive Schmelzsignal überlagert. Dadurch werden die Ergebnisse zu kleineren Werten hin verfälscht.

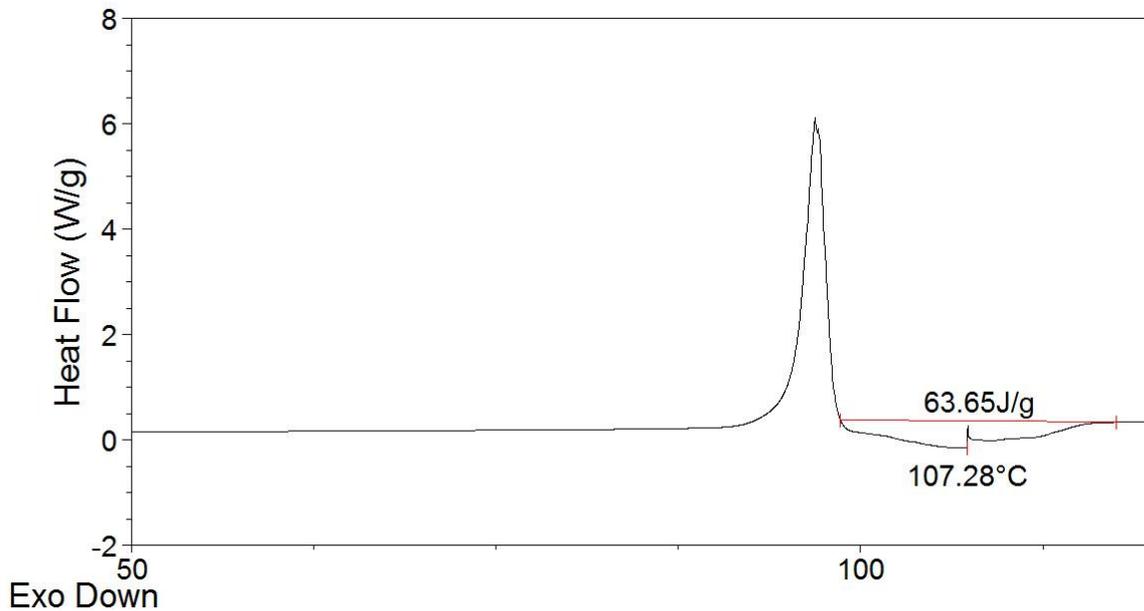
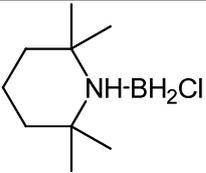
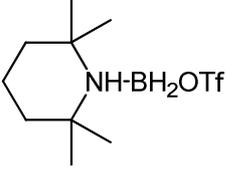
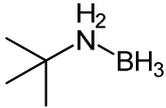


Abbildung 23: DSC-Auftragung von *tert*-Butylaminboran

Die Zersetzungsenthalpien sind in Tabelle 6 zusammengefasst:

Tabelle 6: Reaktionsenthalpien der Zersetzung von B-N Verbindungen.

Substanz	ΔH	ΔG
 <chem>CC(C)(C)N(B)Cl</chem>	-15,9 kJ/mol	-49,4 kJ/mol
 <chem>CC(C)(C)N(B)OTf</chem>	-6,28 kJ/mol	-39,7 KJ/mo
 <chem>CC(C)(C)N(B)H</chem>	-5,54 kJ/mol	-39,04 kJ/mol
<chem>NH3BH3</chem>	-21 kJ/mol	- 54,5 kJ/mol

Die Ergebnisse sind aufgrund des apparativen Aufbaus noch fehlerhaft, zeigen jedoch bereits einen Trend:

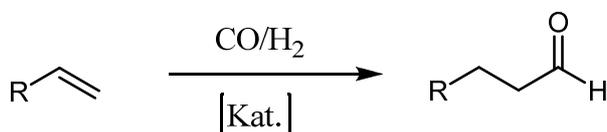
Analog den Berechnungen von *Staubitz et al.* sinkt die Zersetzungsenthalpie von unterschiedlich substituierten Amin-Boran-Addukten mit elektronenziehenden Gruppen am Boratom. Auch sterisch anspruchsvolle Gruppen am Stickstoff zeigen eine enthalpiesenkende Wirkung. Jedoch ist die Menge der analysierbaren Verbindungen aufgrund der überlagernden Schmelz- und Zersetzungspunkte noch zu klein um eine eindeutige und statistisch belegte Aussage treffen zu können.

3.2 Hydroformylierung und Hydrierungen mit metallhaltigen Ionischen Flüssigkeiten.

3.2.1 Hydroformylierung mit kobalthaltigen ionischen Flüssigkeiten

3.2.1.1 Einleitung und Überblick über die Literatur

Nach ihrer Entdeckung im Jahr 1938 entwickelte sich die Hydroformylierung zu einer der größten homogen-katalysierten Reaktionen.^[128, 129] Seit dem Bau der ersten Anlage im Jahr 1945 stieg die Produktion von anfänglich 10000 t/a auf jetzt über $1 \cdot 10^7$ t/a.^[130, 131] Als Produkt der Hydroformylierung entstehen aus Olefinen, Wasserstoff und Kohlenmonoxid Aldehyde. Im Bereich der Industriechemikalien sind die Folgeprodukte, vor allem Alkohole, Carbonsäuren und Aldole interessant. Mit ca. 75 % nimmt die Umsetzung von Propen zu Butanal die Hauptrolle ein. Als Katalysatoren werden fast ausschließlich Carbonylverbindungen der Metalle Rhodium und Cobalt, teilweise aber auch Platin und Ruthenium verwendet.^[130]



Schema 10: Reaktionsschema für eine Hydroformylierungsreaktion

Trotz des alten Prozesses und der intensiven Erforschung dieses Themas in den letzten Jahrzehnten, wirft die Reaktion bezüglich des Mechanismus und der Katalysatorabtrennung noch weitere Fragen auf.

Seit 1953 *Wender, Sternberg* und *Orching* einen Katalysezyklus postulierten und die Einbindung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ als entscheidende Spezies identifizierten, ist der Mechanismus immer noch nicht vollständig aufgedeckt und wird auch noch heute breit diskutiert.^[132-134] Aus vielen kinetischen Messungen wurde jedoch ermittelt, dass bei der kobaltkatalysierten Reaktion die Aktivierung von molekularem Wasserstoff der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist.^[135]

Ein weiteres weit untersuchtes Feld ist die Katalysatorabtrennung und Rückgewinnung.^[129] Aufgrund der hohen Preise für die Metalle Rhodium und Kobalt ist es wichtig, den Katalysator aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen. Als Strategien für eine Phasenseparation und ein Katalysatorrecycling werden die folgende Methoden diskutiert: Die Verwendung von harten Lewis-Basen,^[136-138] biphasige Hexan/Wasser-Systeme,^[139, 140] Mischungen aus Ionischen Flüssigkeiten und Hexan^[141, 142] oder superkritisches CO_2 als Reaktionsmedium.^[143-145] Auch heterogene Systeme mit geträgerten Ionischen Flüssigkeiten (SILPs) werden untersucht.^[146, 147] Gemeinsam haben alle diese Systeme, dass die verwendeten Katalysatoren ionische Liganden oder sehr polare Gruppen am Ligand besitzen müssen, um eine Löslichkeit in der polaren Phase (Ionische Flüssigkeit oder Wasser, sowie die Heterogenisierung auf Silika) und damit eine quantitative Abtrennung zu gewährleisten.

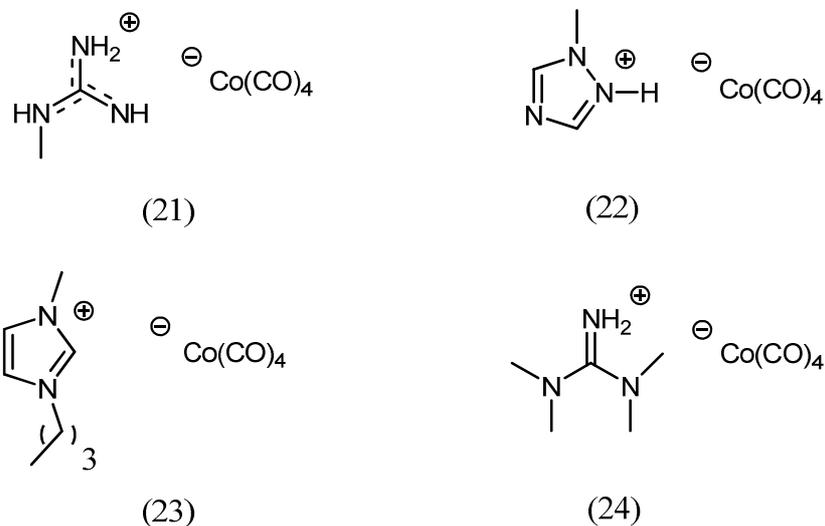
3.2.1.2 Eigene Ergebnisse und Diskussion

Um eine möglichst gute Löslichkeit des Katalysators in der ionischen Flüssigkeitsphase und damit eine hohe Rückgewinnung des Kobalts zu erreichen, war die Ausgangsidee, als Katalysator eine Ionische Flüssigkeit zu verwenden. Zudem sollte untersucht werden, ob durch Verwendung von nucleophilen Aminen, die sich während des Reaktionszyklus aus der Ionischen Flüssigkeit bilden, eine schnellere Aktivierung von Wasserstoff auf der Basis einer heterolytischen Aktivierung erreicht werden kann.

Um diese Theorien zu überprüfen, wurden mehrere Ionische Flüssigkeiten auf der Basis von Kobaltcarbonylen synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität getestet. Im letzten Kapitel zeigte sich, dass Methylguanidinium ein gutes Kation zur Bildung von protischen ionischen Flüssigkeiten darstellt. Als Anion wurde in allen Fällen $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ gewählt. Dieses Anion allein, so wurde schon mehrfach gezeigt, ist vollständig inaktiv als Katalysator einer Hydroformylierungsreaktion.^[148, 149] Die katalytische Aktivität ist deshalb durch die Wahl des Kations bestimmt. Dafür wurden vier unterschiedliche Kationen eingesetzt:

Methylguanidinium (21), Methyltriazolium (22), 1-Butyl-3-Methylimidazolium (23) und Tetramethylguanidinium (24).

Alle vier Verbindungen bilden in Kombination mit dem Kobalttetracarbonylanion Ionische Flüssigkeiten.



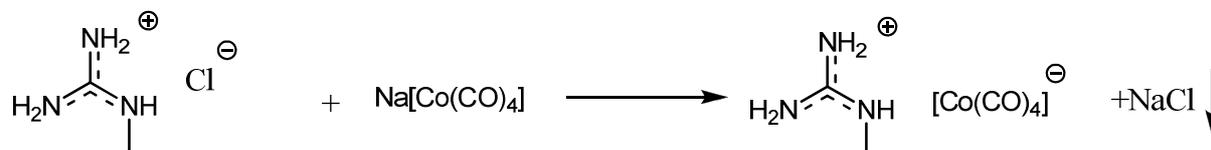
Schema 11: Hergestellte kobalthaltige Ionische Flüssigkeiten (21-24).

Die Ionischen Flüssigkeiten (21-24) konnten aus dem Natriumsalz $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ durch eine Salzmetathese mit dem entsprechendem Hydrochlorid des gewählten Amins oder dem Alkylchlorid der Imidazoliumverbindung umgesetzt werden.

Grundproblem bei der Synthese von Ionischen Flüssigkeiten ist immer die schwere Aufreinigung. Aufgrund ihrer niedrigen Dampfdrücke ist eine Destillation nicht möglich. Auch eine reversed phase Chromatographie führte hier immer zu einer Zersetzung des Produkts auf der Säule. Da die Verbindungen keine Fernordnungen zeigten, konnten die Ionischen Flüssigkeiten auch nicht kristallisiert werden. Der Übergang in die Flüssigphase verlief immer aus dem Glas. Dadurch bedingt muss die Synthese, um reine Produkte zu erhalten, quantitativ verlaufen. Dafür eignen sich besonders gut Zweiphasensynthesen, damit von einer Substanz ein großer Überschuss verwendet werden kann, der anschließend durch Filtration einfach abgetrennt werden kann.

Die verwendeten Hydrochloride sind unlöslich in THF, während das Natriumcobaltat und die entstehenden Ionischen Flüssigkeiten hierin sehr gut löslich sind. Durch Rühren einer $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ -Lösung in THF in einer Suspension aus Chloridsalzen können so über Nacht in

quantitativen Ausbeuten die gewünschten Ionischen Flüssigkeiten hergestellt werden. Das entstandene NaCl und das überschüssige Hydrochlorid wurden durch Filtration entfernt.



Schema 12: Syntheseweg am Beispiel von Guanidinium tetracarbonylcobaltat (21).

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich unter anderem durch ihre niedrigen Schmelzpunkte unter 100 °C aus. Bei der Verflüssigung wird zwischen drei verschiedenen Prozessen unterschieden. Der einfachste Prozess ist der Phasenübergang aus dem kristallinen Zustand in eine Flüssigkeit (a). Dies bedingt eine Fernordnung der Ionen, die aufgrund der häufigen (aber auch gewollten) Asymmetrie der Kationen und Anionen nicht oft vorkommen. Deshalb ist der Übergang aus dem Glaszustand in eine Flüssigkeit sehr häufig bei Ionischen Flüssigkeiten zu beobachten (b). Ein Glasübergang ist jedoch kein wirklicher thermodynamischer Phasenübergang. Die dritte Möglichkeit sind unterkühlte Flüssigkeiten. Diese sind bei tiefen Temperaturen ein Glas, gehen in die flüssige Phase über, kristallisieren bei weiterem Erwärmen und schmelzen dann. Bei erneutem Abkühlen geht diese wieder direkt in den Glaszustand über (c).

Schmelz-, Glas-, und Kristallisationsübergänge der entstandenen Ionischen Flüssigkeiten werden mit Hilfe von DSC kalorimetrisch bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abbildung 24 dargestellt. Schmelz- und Kristallisationspunkte sind die Hochpunkte der endothermen bzw. exothermen Signale, während Glasübergangstemperaturen durch den Wendepunkt des kleinen Wärmekapazitätsanstiegs beim Erwärmen aus dem Glas in die Flüssigkeit definiert sind.

Verbindung **21** zeigt ein Verhalten wie in (c) beschrieben. Beim Erwärmen von -150 °C erkennt man bei -82 °C einen Glasübergang, welcher in eine unterkühlte Flüssigkeit übergeht. Bei -39 °C kristallisiert die Flüssigkeit und schmilzt anschließend bei -31 °C. Die Ionischen Flüssigkeiten **22**, **23** und **24** zeigen ein Verhalten nach (b). Bei -88 °C verflüssigt sich **22**, bei -73 °C **23**. Verbindung **24** wird bei einer Temperatur von -63 °C flüssig. Wie in der Literatur beschrieben, werden die T_g Werte von der Kohäsiv-Energie – welche sich aus den attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen des Kation-Anion Paarpotentials zusammensetzt – bestimmt. Deshalb wird vermutet, dass eine Abhängigkeit zwischen der

Glasübergangstemperatur und der Summe der Radien besteht. Dieses Postulat steht in einer guten Korrelation zwischen den Glasübergangstemperaturen und den Größen der hier verwendeten Kationen.^[150]

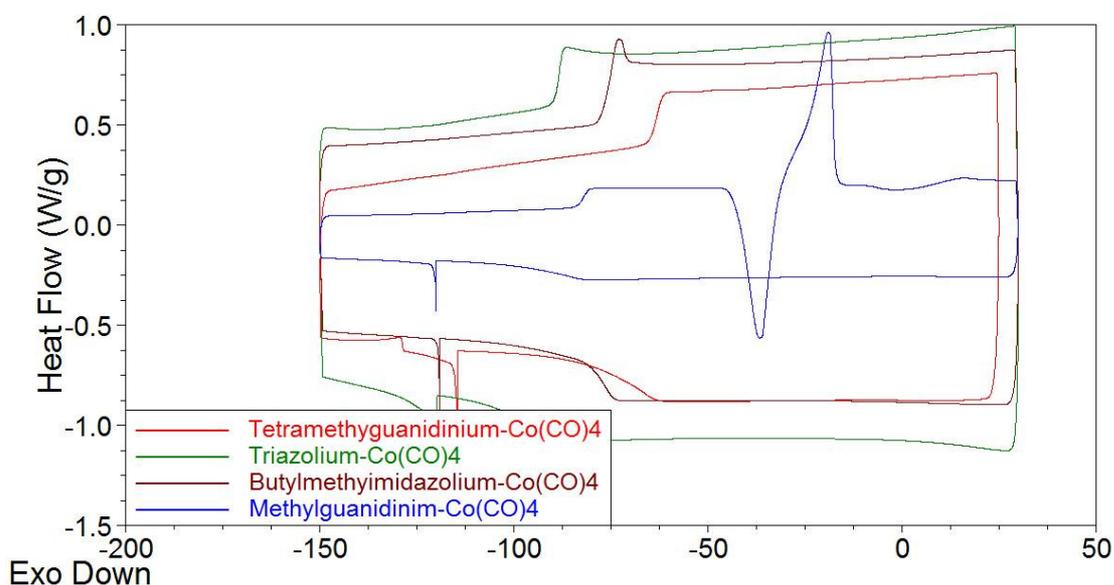
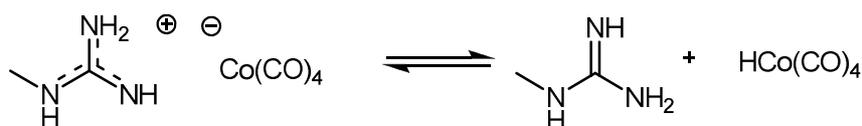


Abbildung 24: DSC-plots der Verbindungen 21-24 im Bereich von -150 °C bis 25 °C mit einer Heizrate von 10 °C/min.

Im Gegensatz zu [BMIM][Co(CO)₄] (**23**) stellen Verbindung **21**, **22** und **24** „protische Ionische Flüssigkeiten“ dar. Per Definition sind Ionische Flüssigkeiten erst Ionische Flüssigkeiten, wenn mehr als 99% der Verbindung in ihrer ionischen Form vorliegen.^[151] Dies nachzuweisen kann speziell bei protischen Verbindungen schwierig sein, da hierbei die Säure-Base-Gleichgewichte eine große Rolle spielen. In diesem Fall hängt das Gleichgewicht zwischen „Ionischer Flüssigkeit“ und „Gemisch zweier Flüssigkeiten“ von den pK_a – Werten ab (siehe Schema 13). HCo(CO)₄ ist eine sehr starke Säure, welche in Wasser komplett dissoziiert. Mit einem pK_a von 8.3 in Acetonitril besitzt sie eine Säurestärke vergleichbar mit HCl.^[152]



Schema 13 Dissoziationsgleichgewicht protischer Ionischer Flüssigkeiten am Beispiel von Methylguanidinium tetracarbonylcobaltat (**21**).

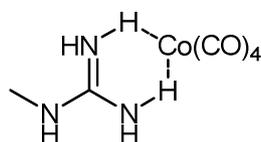
In Kombination mit der hohen Basizität der konjugierten Basen kann davon ausgegangen werden, dass das Gleichgewicht sehr stark auf Seiten der ionischen Verbindung steht und eine komplette Dissoziation vorliegt.

Diese Annahme wird durch IR-Messungen bestätigt. Abbildung 25 zeigt das IR-Spektrum der Verbindung **21**. Die Signale der Carbonylschwingungen aller Verbindungen sind zusätzlich in Tabelle 7 dargestellt, wo sie mit den Schwingungen der Säure und des Natriumsalzes von $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ verglichen werden können.

Tabelle 7: IR-Frequenzen der Carbonyl-Banden in den Ionischen Flüssigkeiten 21-24 sowie von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$

$\text{HCo}(\text{CO})_4^{[152]}$	21	22	23	24	$\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$
2117	2016	2008	2008	2004	2025
2054					1935
2023	1882	1881	1875	1882	1868

Die IR-Streckschwingungen der CO-Liganden sind konsistent mit der Annahme eines Salzes, welches in flüssiger Form eine assoziierte Verbindung darstellt. Dabei werden Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet:



Schema 14: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Ionen der Ionischen Flüssigkeiten, wie es die Ergebnisse der IR-Spektroskopie vermuten lassen.

Durch die ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindungen kommt es zu einer Störung der Tetraeder-Symmetrie des Anions zu einem C_{3v} -System, wie durch das Vorhandensein von zwei Signalen gezeigt wird. Für C_{3v} -Systeme sollten drei Signale sichtbar sein, ein Signal ist jedoch durch die intensive Bande bei 2000 cm^{-1} verdeckt. Ein System mit T_d -Symmetrie kann nur ein Signal zeigen.^[153]

Auf der Basis von IR und NMR Untersuchungen wird angenommen, dass der „resting state“ der Verbindung **21**, **22** und **24** eine über Wasserstoffbrücken verbundene Struktur aufweist, bei welchem das Proton jedoch deutlich an das Stickstoffatom gebunden ist. In der Literatur

konnte dies durch Röntgen Einkristallanalyse an Pyridinium-Co(CO)₄ Komplexen gezeigt werden.^[149] Deshalb können die gezeigten Verbindungen **21-24** als Ionische Flüssigkeiten angesehen werden.

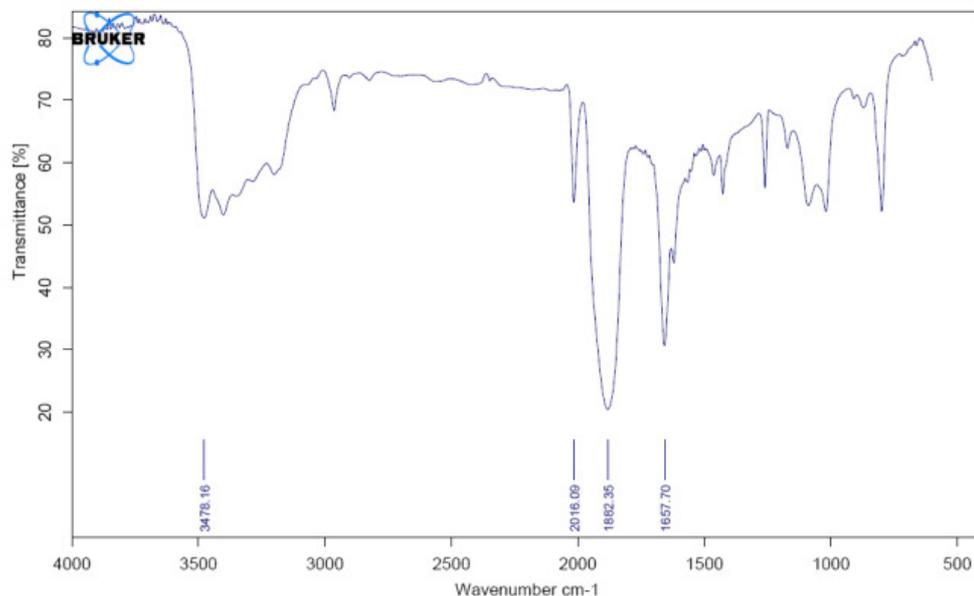


Abbildung 25: IR-Spektrum von Methylguanidinium Tetracarbonylcobaltat.

Zhao *et. al.* konnten zeigen, dass eine Verschiebung der CO-Streckschwingungen bei C_{3v} – Symmetrien zu höheren Frequenzen mit einer stärkeren Wasserstoffbrückenbindung korreliert.^[153] Darauf basierend steigt die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung von **23** über **22** zu **21** und **24**. Diese Eigenschaft scheint einen wichtigen Einfluss auf die katalytische Aktivität der Verbindungen gegenüber Hydroformylierungsreaktionen von 1-Hexen auszuüben (vgl. Tabelle 8).

In Ihrer Aktivität zeigen die vier Katalysatoren unterschiedliches Potential. Salze von [Co(CO)₄] wurden lange Zeit als inert gegen thermische Substitution angesehen. Ungvary *et. al.* konnten jedoch zeigen, dass CO in Na[Co(CO)₄] von ¹³CO bei Raumtemperatur und 1 bar schnell ausgetauscht wird.^[154, 155] Auch aktivierte Olefine verdrängen CO einfach.^[155] Bei Verwendung der aprotischen Ionischen Flüssigkeit [BMIM][Co(CO)₄] (**23**) zeigt sich wie erwartet kein Umsatz. Auch bei hohen Drücken bleibt die Verbindung inaktiv. Dies ist vergleichbar mit Na[Co(CO)₄], welche nicht als Katalysator bei der Hydroformylierung wirken kann. Die restlichen Substanzen **21**, **22** und **24** sollten prinzipiell als Katalysatoren geeignet sein. Ihre Aktivität scheint durch unterschiedliche Einflüsse bestimmt. Bei den

sterisch wenig anspruchsvollen Kationen der Ionischen Flüssigkeiten **21-22** scheint die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung die Hauptrolle zu spielen. Diese wurde, wie oben beschrieben, durch IR-Messungen qualitativ eingeordnet. So zeigt Verbindung **21** die stärkste Bindung und die höchste Aktivität. Diese sinkt auch mit sinkender Wasserstoffbrückenbindung.

Auch der Sterik der Kationen scheint eine besondere Rolle zuzukommen. So sind die Unterschiede in der Aktivität zwischen Methylguanidinium Tetracarbonylcobaltat (**21**) und Tetramethylguanidinium tetracarbonylcobaltat (**24**) trotz der doch recht ähnlichen Frequenzen der CO-Banden im IR-Spektrum sehr unterschiedlich. Dies kann mit dem hohen sterischen Anspruch des Kations erklärt werden.

Auffällig ist auch, dass das Kation mit dem acidesten Proton nicht die stärkste Bindung zum Anion ausbildet und nicht die höchsten Aktivitäten aufweist. Dies ist vermutlich durch die starke Delokalisation des Protons verursacht, welches deshalb auch nicht mehr im NMR zu erkennen ist.

Tabelle 8: Katalytische Aktivität der Verbindungen für Hydroformylierungsreaktion von 1-Hexen

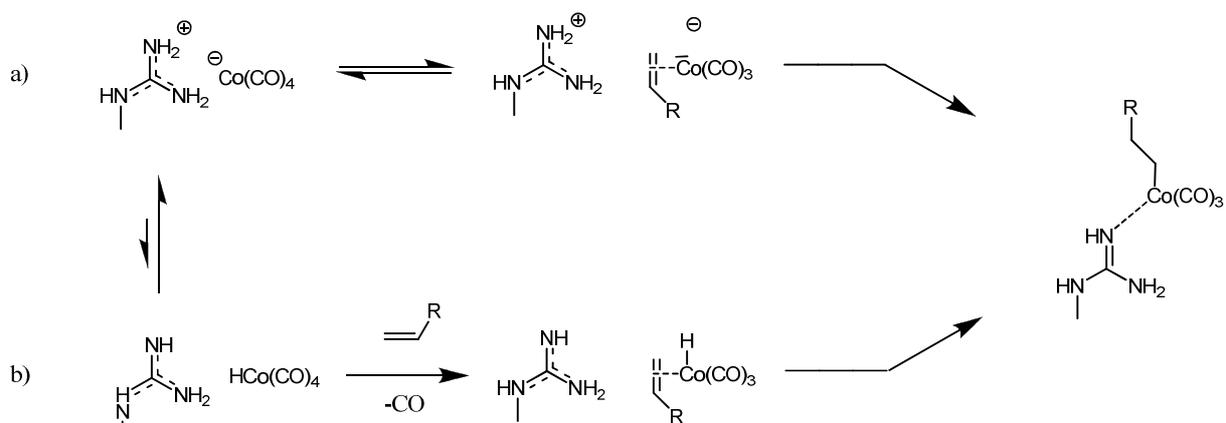
Ansatz	Katalysator	Umsatz. [%]	Aldehyd- Selektivität [%]	n/iso-Selektivität [%]
1	21	87	99	43
2	22	27	99	43
3	23	0	-	-
4	24	0	-	-
5	Co ₂ (CO) ₈	25	99	24
6	Co ₂ (CO) ₈ /2eq. TMG*	42	99	47
7	Co ₂ (CO) ₈ /4eq. TMG*	0	-	-
8	23 /1ml H ₂ O	21	99	51

Bedingungen: 10 ml 1-Hexen 0.5 mol-% Katalysator, 120 °C, 12 h, 30 bar H₂/CO,

*TMG = *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin

Diese Beobachtungen erlauben zwei grundsätzliche Überlegungen: Entweder wird während der Reaktion das katalytisch aktive Zentrum HCo(CO)₄ durch einen Transfer des Protons vom Kation auf das Anion generiert (analog Schema. 15b), oder die Reaktion verläuft nach einem

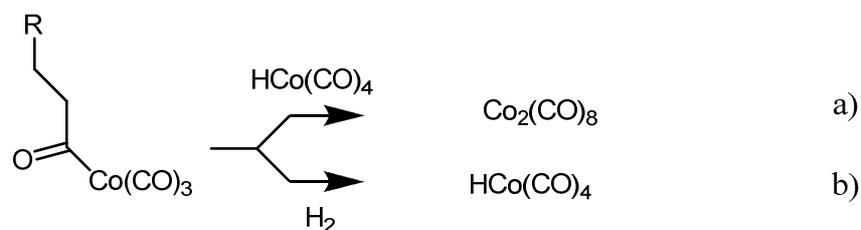
Mechanismus, welcher Kation und Anion gleichermaßen einschließt. Es ist bekannt, dass $\text{HCo}(\text{CO})_4$ das katalytisch aktive Zentrum bei kobaltkatalysierten Reaktionen ist.^[129] Aufgrund der hohen Acidität von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ($\text{pK}_a = 8.3$ in Acetonitril)^[152] in Kombination mit der hohen Basizität von z.B. Methylguanidin ($\text{pK}_b = 0.6$, vergleichbar mit OH^-),^[156] sollten nur sehr wenig aktive Zentren im Reaktionsgefäß vorhanden sein. Die Aktivität müsste dementsprechend niedrig sein. Die hohen Umsätze von **21** deuten stark darauf hin, dass $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$ hier nicht die eigentliche aktive Spezies ist. Die möglichen Mechanismusvorschläge sind in Schema 15 vorgestellt.



Schema 15: Mechanismusvorschlag über (a) die ionische Form und (b) über eine neutrale Variante.

In der Literatur wurde bereits beschrieben, dass Pyridin-Verbindungen die katalytische Aktivität von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ erhöhen. Die detaillierteste Studie wurde durch *Iwanaga* durchgeführt, der den Effekt von Stickstoffbasen auf die Reaktionsgeschwindigkeit untersuchte.^[136] Dabei konnte er feststellen, dass der Effekt mit der Basizität der Verbindungen korrelierte. Pyridinderivate erzielten hierbei die besten Ergebnisse. Als eine Erklärung untersuchten *Marcó et al.* und *Rybakov et al.* die Bildung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ aus $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.^[157-159] Jedoch konnten sie damit nicht den Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit erklären. Ein Anstieg der Reaktivität wäre nur durch eine erneute Bildung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ während der Reaktion zu erklären.

Da der Mechanismus der kobaltkatalysierten Hydroformylierung nicht abschließend geklärt werden konnte, sind die zwei kontrovers diskutierten Vorschläge in Schema 16 die zur Zeit als am wahrscheinlichsten angesehenen.^[133, 160-164]



Schema 16: Die zwei wahrscheinlichsten Mechanismusvorschläge für die Hydrierung der Acylkomplexe.

Pfad (a) führt zu einer Bildung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ durch die Reaktion des Acylkomplexes mit HCo(CO)_4 . Bei hohen Drücken wird Pfad (b) bevorzugt. Hierbei wird durch Hydrierung des Acylkomplexes mit H_2 direkt das freie Kobaltcarbonylhydrid erzeugt.

Um den Grund für die Reaktivitätssteigerung zu untersuchen wurden Katalyseversuche bei unterschiedlichen Drücken und CO/H_2 Verhältnissen durchgeführt. Versuche 9-17 (Tabelle 9) zeigten den Einfluss von CO - und Wasserstoffdruck auf die Umsätze. Mit steigendem Partialdruck des Wasserstoff steigen die Umsätze, mit steigendem CO -Druck sinken sie. Dies ist in guter Korrelation zu kinetischen Untersuchungen an Kobaltkatalysatoren, bei denen folgende Abhängigkeit gefunden wurde:^[135]

$$r = k \times [\text{Substrat}] \times [\text{Katalysator}] \times \frac{[p(\text{H}_2)]}{[p(\text{CO})]}$$

Tabelle 9: Katalytische Aktivität von 1 in Abhängigkeit der Partialdrücke von CO und H_2 .

Ansatz	Katalysator	H_2/CO [bar]	Umsatz. [%]	n/iso-Selektivität [%]
9	21	10/20	9	-
10	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	10/20	0	-
11	21	10/10	24	51
12	21	15/10	50	41
13	21	20/15	86	46
14	21	20/10	92	47
15	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	20/10	42	39
16 ^a	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	70/70	73	83
17 ^a	21	70/70	41	84

Reaktionsbedingungen: 0.5 mol % Katalysator, 120 °C, 12 h; a) Reaktionsbedingungen: 0.5 mol % Katalysator, 120 °C, 1 h

Der Einfluss bei höheren Drücken (140 bar) ist in Versuchen 16 und 17 gezeigt. Bei einem Anstieg des Gesamtdrucks von 30 bar auf 140 bar kehrt sich der Einfluss bei Zugabe von IL als Katalysator um: Hydroformylierungen bei niedrigen Drücken werden beschleunigt, bei hohen Drücken gehemmt. Dies gibt einen wichtigen Hinweis auf den Reaktionsmechanismus sowohl von durch kobalthaltigen Ionischen Flüssigkeiten katalysierten, als auch von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – katalysierten Hydroformylierungen. Bei Drücken um 30 bar findet eine Hydroformylierung nach 17a statt. Bei Drücken von 140 bar verläuft die Reaktion über Schema 17b.

Der postulierte Reaktionsmechanismus ist in Schema 17 zusammengefasst. Daraus lässt sich entnehmen, dass der Endpunkt der Reaktion immer die ionische Form ist. Aufgrund dieser Eigenschaft sollte sie sich ideal in einer Ionischen Flüssigkeit lösen. Diese Theorie wurde durch Recyclingversuche bestätigt (Abb. 26). Als Phasen wurde Hexan (50 ml) und [Guanidinium][BF₄] verwendet. Nach der Reaktion konnten diese zwei Phasen einfach durch dekantieren getrennt werden. Abhängig vom angelegten Druck und der Reaktionszeit konnte der Katalysator in der Ionic-Liquid Phase zurückgewonnen werden.

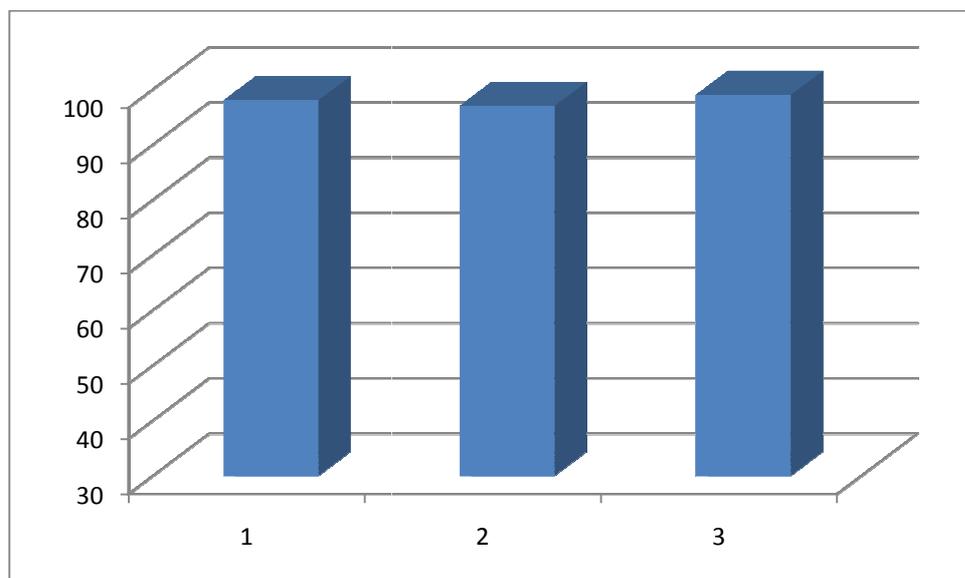
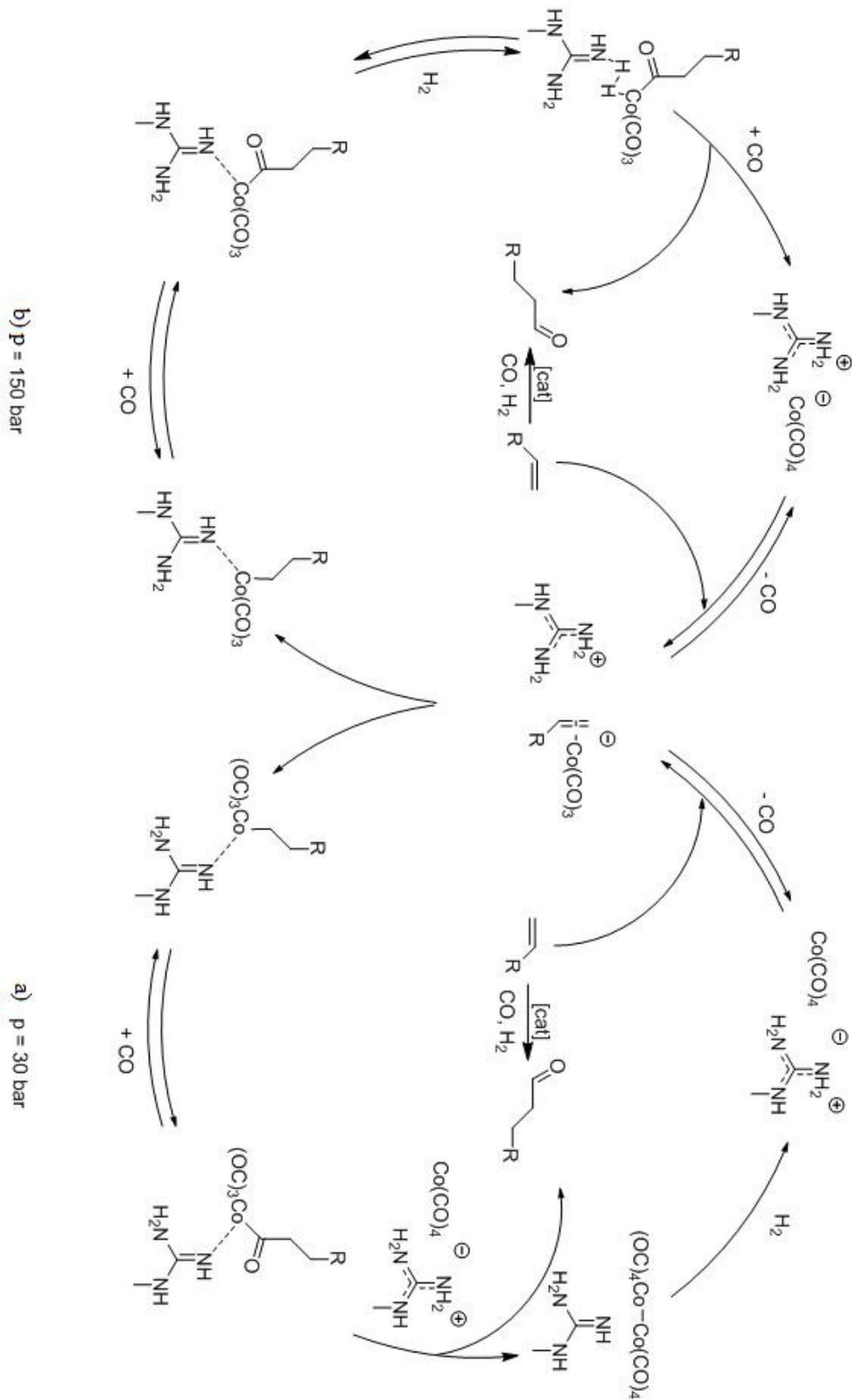


Abbildung 26: Cyclisierungsversuche mit Methylguanidinium tetracarbonylcobaltat in [Guanidinium] [BF₄]. Reaktionsbedingungen: 0.5 mol % Katalysator 21, 120 °C, 12 h, 140 bar H₂/CO im Verhältnis 1/1.



Schema 17: Mechanismusvorschlag für die Hydroformylierung mit Cobalthaltigen Ionischen Flüssigkeiten

3.2.2 Hydrierungen mit eisenhaltigen Ionischen Flüssigkeiten

3.2.2.1 Einleitung und Überblick über die Literatur

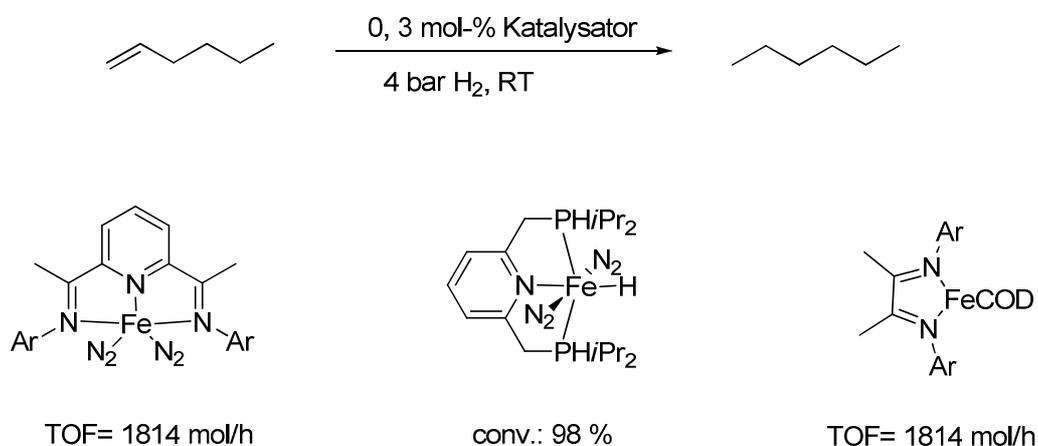
Die Entwicklung nachhaltiger, effizienter und selektiver Prozesse in der organischen Synthese ist eines der zentralen Ziele in der Chemie. In diesem Blickpunkt sind vor allem effiziente Katalysatoren gefragt, da mehr als 80% der chemischen Produktpalette durch katalytische Prozesse synthetisiert werden. So sind homogene und heterogene Katalysatoren ein wichtiges Werkzeug für eine ökonomische und nachhaltige Produktion in der chemischen und pharmazeutischen Chemie.^[165]

Von besonderer Bedeutung bezüglich Aktivität und Selektivität ist insbesondere die Wahl des Zentralmetalls in Verbindung mit den umgebenden Liganden. Während der letzten Jahrzehnte wurden deshalb mannigfaltige Edelmetall-Katalysatoren aufgrund ihrer oft außergewöhnlichen Aktivität für eine breite Anwendung synthetisiert. Durch ihren hohen Preis und ihre Giftigkeit ist es jedoch sinnvoll, nach günstigeren und umweltfreundlicheren Alternativen zu suchen. Eine Möglichkeit dafür ist die Verwendung von Katalysatoren auf Basis der ersten Übergangsmetallreihe, wie Zink, Eisen, Kupfer, Cobalt und Mangan oder die Anwendung metallfreier Katalysatoren.

Insbesondere Eisen kann hier eine tragende Rolle bei der Entwicklung neuer Katalysatoren spielen, ist es doch mit 4.7 gew.-% das zweithäufigste Metall der Erdkruste.^[165] Zudem ist Eisen vergleichsweise ungiftig, da es sogar in eine Vielzahl von biologisch aktiven Prozessen (z.B. Hämoglobin) eingebunden ist. Des Weiteren zeichnet sich Eisen durch den einfachen Übergang zwischen den Oxidationszahlen II und III und eine hohe Lewisacidität aus, und ist so Kandidat als Katalysator für eine Vielzahl von Transformationen (Oxidation, Reduktion, Hydrierungen, Cyclisierungen...)^[166] Industrielle Anwendung haben zwar nur wenige eisenkatalysierte Reaktionen erlangt, doch zeigen diese, dass dieses Metall durchaus in der Lage sein kann, Edelmetalle als Katalysatoren zu ersetzen. Prominenteste Beispiele dafür sind der Fischer-Tropsch Prozess, das Haber-Bosch-Verfahren und die Reppe-Reaktion.^[167, 168]

Hydrierkatalysatoren auf der Basis von Eisenkomplexen sind jedoch rar. So ist bekannt, dass Eisenpentacarbonyl als schlechter Katalysator für die Hydrierung von Iminen oder Ketonen mit molekularem Wasserstoff eingesetzt werden kann.^[169-172] Es konnte jedoch gezeigt werden, dass dieser in Triethylamin als Lösungsmittel ein aktiver Katalysator bei 120 °C - 160 °C und 100 bar für die Hydrierung von Aldehyden und Iminen ist.^[162, 163] Chirik *et al.* konnten dann 2004 zeigen, dass niedervalente Eisenkomplexe in der Lage sind, bei deutlich

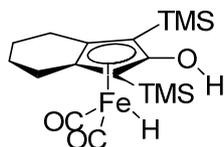
milderen Bedingungen von 4 atm. Wasserstoffdruck und Raumtemperatur Alkene und Alkine mit hohen Umsätzen zu reduzieren (Siehe Schema 18).^[173-176]



Schema 18: Katalysatoren für die Hydrierung von Olefinen mit Wasserstoff

Bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen werden hier sehr hohe Umsätze erzielt. Vergleicht man diese mit gängigen Hydrierkatalysatoren, so zeigt sich, dass diese Eisenkatalysatoren eine deutlich höhere Aktivität aufweisen (Pd/C TOF = 366 mol/h; Wilkinson-Katalysator TOF = 10 mol/h). Jedoch sind die vorgestellten Eisenkatalysatoren aufgrund der hohen Lewisacidität intolerant gegenüber funktionellen Gruppen, was deren Anwendbarkeit deutlich einschränkt.

Auch für die Hydrierung von C=O Bindungen konnte ein Katalysator gefunden werden. In Anlehnung an den für die Hydrierung polarer Doppelbindungen bekannten Shvo-Katalysator gelang es der Gruppe um Casey einen Eisenkatalysator für die Hydrierung von Ketonen zu synthetisieren (Schema 19). Als Reduktionsmittel kann hier Wasserstoff bei einem Druck von 3 atm. oder Isopropanol über eine Transferhydrierung verwendet werden.^[177-179]



Schema 19: Hydrierkatalysator für die ionische Hydrierung

3.2.2.2 Eigene Ergebnisse und Diskussion

Um die Vorteile der einfachen Abtrennung mit den Möglichkeiten der heterolytischen Aktivierung von Wasserstoff auf Basis von Eisencarbonylverbindungen zu kombinieren, wurde versucht, eisencarbonylhaltige Ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren für eine Hydrierung polarer Doppelbindungen herzustellen. Zielverbindungen dafür waren Ionische Flüssigkeiten auf der Basis des Anions $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ und der Kationen BMIM und Ethylguanidinium (Abbildung 27).

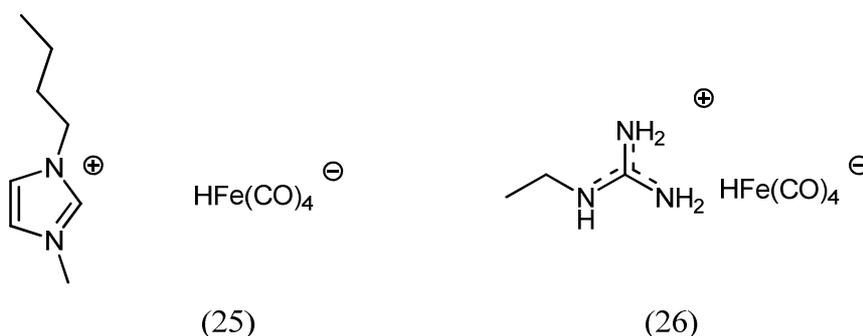
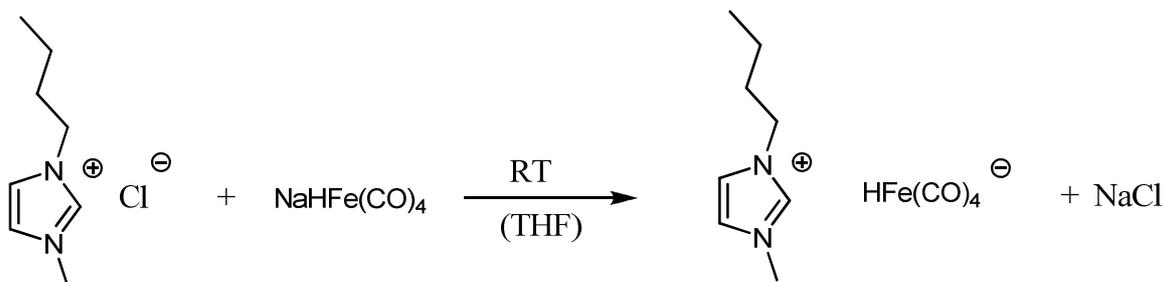


Abbildung 27: Eisenhaltige Ionische Flüssigkeiten

Analog den Synthesen der Ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Cobaltcarbonylen, gelingt die Herstellung auch hier über eine Salzmetathesereaktion. Die Ionische Flüssigkeit **25** wird erhalten, indem Natrium-Hydridocarbonylferrat und BMIM-Cl in THF bei RT über Nacht gerührt werden. $\text{NaHFe}(\text{CO})_4$ ist in THF löslich, ebenso wie das entstandene Produkt. Durch Filtration kann deshalb das entstandene NaCl und überschüssiges BMIM-Cl abfiltriert werden. In Lösung verbleibt das Produkt, welches nach dem Entfernen des Lösungsmittels als orange-rote Flüssigkeit erhalten werden kann.



Schema 20: Synthese der eisenhaltigen Ionischen Flüssigkeiten am Beispiel von $[\text{BMIM}][\text{HFe}(\text{CO})_4]$ (25)

Wärmekalorimetrische Messungen ergaben, dass **25** einen Glasübergangspunkt T_g von $-63,8\text{ °C}$ aufweist. Analog den kobalthaltigen Ionischen Flüssigkeiten liegt dies an dem unsymmetrischen Aufbau des Imidazolium-Ions, wodurch eine Kristallbildung nicht stattfinden kann.

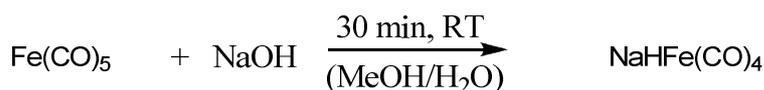
Die Ionische Flüssigkeit **26** wird erhalten, indem Natrium Carbonylhydridoferrat und Ethylguanidiniumchlorid mit THF versetzt werden und das Reaktionsgemisch über Nacht bei RT gerührt wird. Analog der Synthese von BMIM-HFe(CO)₄ fällt Natriumchlorid aus, wobei das hellgelbe Produkt quantitativ entsteht. Die Verbindung verfärbt sich nach wenigen Stunden auch unter der Argonatmosphäre der Glovebox rötlich.

Die wärmekalorimetrischen Messungen (DSC) ergaben, dass diese Verbindung **26** eine Glasübergangstemperatur T_g von $-59,7\text{ °C}$ aufweist. Ein Schmelzpunkt T_m wird nicht beobachtet.

Zwar stellt H₂Fe(CO)₄ mit einem pK_s von 4,7 eine schwächere Säure als HCo(CO)₄ dar, in Kombination mit der starken Base Ethylguanidin, sollte die Deprotonierung jedoch ebenfalls vollständig sein.^[180] Deshalb kann wie zuvor bei den kobalthaltigen Verbindungen davon ausgegangen werden, dass auch diese Verbindungen Ionische Flüssigkeiten darstellen.

Trotz des hohen Bekanntheitsgrades der Hieberschen Basenreaktion konnten bei der Literaturrecherche nur fünf Publikationen gefunden werden, in denen die Synthese von Natriumtetracarbonylhydridoferrat (NaHFe(CO)₄) ausgehend von Eisenpentacarbonyl beschrieben wird. Dort wird die Bildung eines roten, nicht näher charakterisierbaren Nebenprodukts bei der klassischen Basenreaktion in Gegenwart von Natriumhydroxid beschrieben. Um Ionische Flüssigkeiten zu synthetisieren, müssen die Edukte jedoch sehr sauber sein, da eine Aufreinigung nach der Synthese nicht mehr möglich ist.

Die Synthese von Natriumhydridotetracarbonylferrat wird im Allgemeinen mit der Hieberschen Basenreaktion assoziiert (Schema 21). Eisenpentacarbonyl wird dabei mit einer wässrigen, alkalischen Lösung versetzt, wobei sich NaHFe(CO)₄ und ein rotes Nebenprodukt als Feststoffgemisch bilden. Dieses Feststoffgemisch zersetzt sich jedoch im Festkörper, ist also nur sehr schwer aufzureinigen. Das Nebenprodukt wird in der Literatur als anionische Polyseisenhydridverbindung interpretiert.^[181]

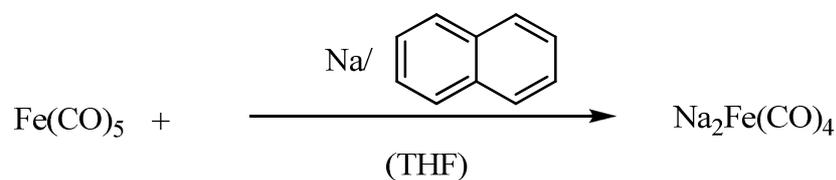


Schema 21: Standardsynthese von NaHFe(CO)₄ über die Hieber'sche Basenreaktion

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit gelang die Charakterisierung dieses Komplexes mittels IR nicht. Sowohl bei der Verwendung von KBr-Presslingen als auch von KBr-Scheiben konnten keine Schwingungen im Bereich zwischen 2000 und 1750 cm⁻¹ – welche den Carbonylschwingungen zugeschrieben werden – beobachtet werden, oder solche, die mit den Literaturwerten nicht übereinstimmen.^[181] Die Elementaranalyse weist erhebliche Abweichungen (>30%) von den theoretischen Werten auf. Jedoch sind die Produkte nur als THF-Addukte stabil. Eine Elementaranalyse kann deshalb keinen genauen Aufschluss über die Reinheit der Produkte liefern. Anhand der Charakterisierung der Folgeexperimente (NMR/Elementaranalyse) kann dennoch gefolgert werden, dass das Natriumhydridotetracarbonylferrat synthetisiert wurde. Da NaHFe(CO)₄ erst als Feststoff aufgearbeitet und gereinigt werden kann, muss ein Syntheseweg gefunden werden, der diese Verbindung in quantitativen Ausbeuten und sehr hoher Reinheit liefert.

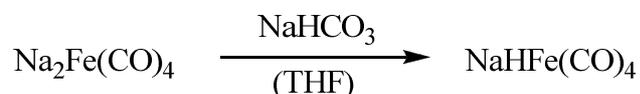
Um Natriumhydridotetracarbonylferrat selektiv herzustellen, wurde zunächst das Collman's Reagenz (Na₂Fe(CO)₄) hergestellt und anschließend mit Natriumhydrogencarbonat unter Bildung der Hydridspezies protoniert.

Das Collman's Reagenz wurde über eine Standardprozedur erhalten, indem eine Lösung aus Natriumnaphthalid in THF hergestellt und mit Eisenpentacarbonyl versetzt wird (Schema 22). Das dabei gebildete Produkt wird mittels Pentan ausgefällt.



Schema 22: Synthese von Na₂Fe(CO)₄

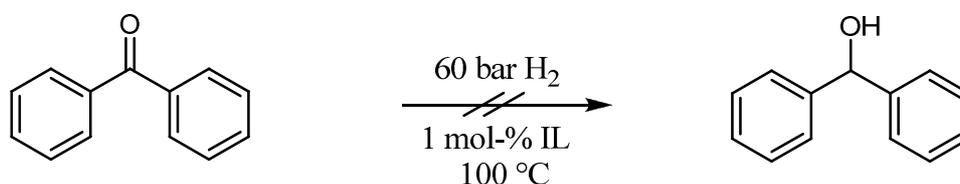
Um das Hydridoferrat zu synthetisieren, wurde das Collman's Reagenz in THF gelöst und mit Natriumhydrogencarbonat versetzt. Dabei wurde das Produkt in quantitativen Ausbeuten gebildet (Schema 23).



Schema 23: Synthese von $\text{NaHFe}(\text{CO})_4$

Im folgenden Abschnitt wurde untersucht, ob die zwei synthetisierten Ionischen Flüssigkeiten Wasserstoff aktivieren können. Dazu sollen C=O- und C=N-Doppelbindungen zum Alkohol bzw. zum Amin reduziert werden.

Im ersten Experiment wurde versucht, Benzophenon in Anwesenheit von 1 mol-% Ionischer Flüssigkeit mit Wasserstoff zu reduzieren; die Reaktion wird bei 100 °C und 60 bar durchgeführt. Nach 16 h wird mittels ^1H - und ^{13}C -NMR die Reaktionslösung untersucht, wobei kein Umsatz festgestellt werden konnte.



Schema 24: Versuchte Hydrierung von Benzophenon mit den Ionischen Flüssigkeiten 25 und 26 als mögliche Katalysatoren.

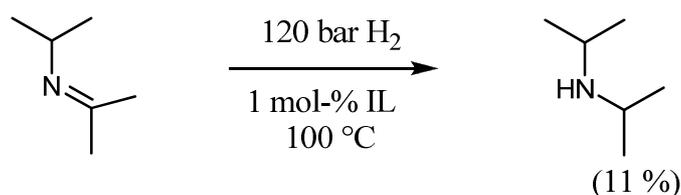
Deshalb wurde untersucht, inwieweit die Ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren für die Hydrierung von Iminen wirken können. Dabei wurde *N*-Isopropylimin als zu reduzierende Spezies speziell ausgewählt. Zugrunde liegt eine mechanistische Überlegung, dass Wasserstoff analog zur Aktivierung mit frustrierten Lewispaaren oder der heterolytischen Wasserstoffaktivierung agieren kann. Dabei kann mit steigender Nucleophilie des bei der Reduzierung mit Wasserstoff entstehenden Amins Wasserstoff besser aktiviert werden.

Diese oben genannten Mechanismen liefern ein starkes Indiz für den postulierten Katalysezyklus: nach Protonierung der C=O- bzw. C=N-Doppelbindung durch Ethylguanidinium-IL (**26**) wird Wasserstoff durch Koordination zwischen Eisen und dem Guanidinstickstoff polarisiert, wodurch die C=O oder C=N-Doppelbindung reduziert werden

kann. Es wäre daher wünschenswert, wenn das reduzierte Imin eine höhere Nuklophilie als 1-Ethylguanidin besäße. Dadurch könnte *in situ* die katalytische Aktivität gesteigert werden. In diesem Modellversuch wurde deshalb Diisopropylimin verwendet, da der pK_A -Wert des reduzierten Produkts Diisopropylamin bei 11 liegt und somit einer der höchsten für sekundäre Amine ist. Der pK_A -Wert von Methylguanidinium wird mit 13,4 angegeben, wobei der pK_A -Wert von Ethylguanidin aufgrund des induktiven Effekts ausgehend von der Ethylgruppe etwas höher liegen dürfte.

Als Erstes wurde versucht, das Imin bei 60 bar und 100 °C zu hydrieren; unter den angeführten Bedingungen kam es jedoch nicht zur Bildung des Amins.

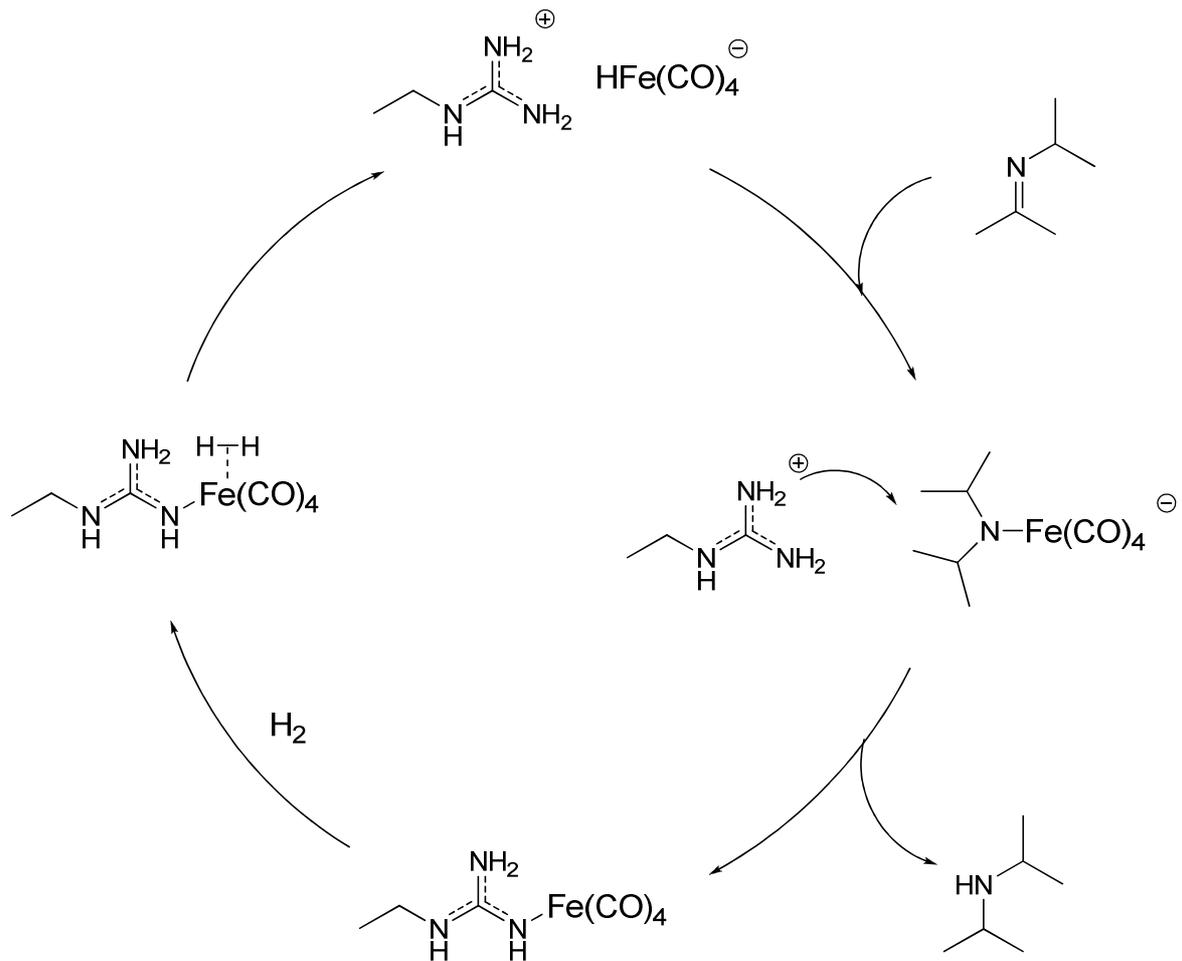
Deswegen wurden in weiteren Versuchen die Reaktionen in einem Hochdruckautoklaven bei 120 bar untersucht. Unter den geschilderten Bedingungen werden 11% Diisopropylamin erhalten. Dies zeigt, dass Wasserstoff mittels Ethylguanidinium-IL **26** aktiviert werden kann. Verwendet man BMIM-IL **25** bei gleichen Bedingungen konnte keine Umsetzung nachgewiesen werden.



Schema 25: Hydrierung von Diisopropylimin mit Wasserstoff und [Ethylguanidinium][FeH(CO)₄] (26**) als Katalysator.**

Diese Untersuchungen lassen ähnliche Mechanismusüberlegungen (Schema 26) zu wie bei der Cobalt-katalysierten Hydroformylierung. Das Proton am Kation bildet auch hier die wichtige Einflussgröße für eine Aktivität der Ionischen Flüssigkeit als Katalysator.

Diisopropylimin wird durch die Ethylguanidinium-IL **26** im ersten Schritt unter Bildung eines Eisen-Amids koordiniert. Das Proton des Kations wird nun auf das koordinierte Amin übertragen und setzt dieses frei. Dies geschieht analog den Überlegungen bei Cobalt-katalysierten Hydroformylierungen unter Zugabe von Lewis-Basen. Im darauffolgenden Schritt wird Wasserstoff zwischen Hydridoferrat und Guanidin koordinativ gebunden, wodurch das Wasserstoffmolekül polarisiert und die H-H-Bindung so stark geschwächt wird, dass ein Hydrid-Ion auf das Eisencarbonyl sowie ein Proton auf das Guanidin übertragen und der Katalysator rückgebildet wird.



Schema 26: Postulierter Katalysezyklus der Reduktion von Diisopropylimin mit 26 als Katalysator

3.2.3 Ionische Flüssigkeiten aus Metallclustern

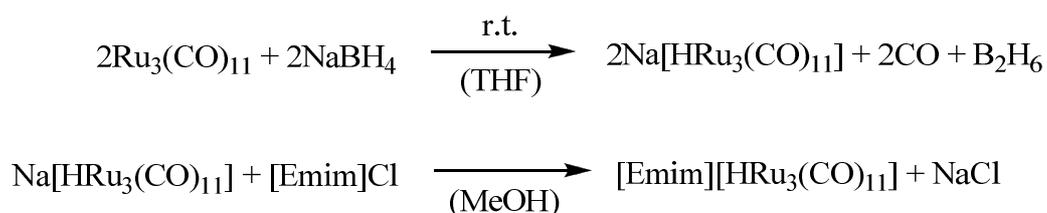
3.2.3.1 Eigene Ergebnisse und Diskussion

Für Eisen und Cobalt konnte gezeigt werden, dass Carbonylverbindungen gute Anionen für Ionische Flüssigkeiten darstellen und niedrige Schmelzpunkte aufweisen. Aus diesem Grund wurde versucht, Carbonylcluster-Anionen als Komponenten in Ionische Flüssigkeiten einzubinden.

Dazu wurden die homoleptischen Carbonylclusteranionen $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ und $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ ausgewählt. Es ist bekannt, dass diese Anionen als homogene Katalysatoren in Hydroformylierungs-, Hydrierungs-, Hydrosilylierungs- und Wassergas-shift-Reaktionen wirken können.^[182] Es wird auch vermutet, dass diese Verbindungen katalytisch aktive Zentren der Fischer-Tropsch-Reaktion sind.^[183]

Die Synthese der Ionischen Flüssigkeiten erfolgt analog den bereits beschriebenen Synthesewegen der Cobalt- und Eisenverbindungen. Durch Salzmetathese des in Methanol löslichen $\text{Na}[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ mit Imidazoliumchlorid kann die Ionische Flüssigkeit in hohen Ausbeuten erhalten werden. Das entstandene NaCl kann durch Filtration abgetrennt werden. Saubere Produkte werden durch abziehen des Lösungsmittels und Extraktion mit THF erhalten.

Die Natriumsalze des Rutheniumcluster-Hydrids können einfach nach einer Synthese von *Georg Süß-Fink* hergestellt werden.



Schema 27: Reaktionsgleichung zur Herstellung der Ionischen Flüssigkeit $[\text{Emim}][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$

Als Kationen für die Komplexe wurden N-Ethyl-N'-Methyl-1-Methylimidazolium (EMMIM) und N-Ethyl-N'-Methyl-Imidazolium (EMIM) verwendet. Es konnte schon im Kapitel der kobalt- und eisenhaltigen Ionischen Flüssigkeiten gezeigt werden, dass die Wahl des Kations einen großen Einfluss auf die Schmelzpunkte der entstehenden Verbindungen hat. Die wichtigsten Einflussgrößen sind die Masse der Kationen und die Fähigkeit, Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden. Dies konnte auch hier gezeigt werden.

[EMMIM][HRu₃(CO)₁₁] zeigt einen definierten Schmelzpunkt bei 81 °C, die Verbindung ist dementsprechend eine klassische Ionische Flüssigkeit. Ersetzt man die Methylgruppe am Imidazolium-Kation durch ein Proton, steigt der Schmelzpunkt über die Zersetzungstemperatur von 98 °C.

Der gleiche Effekt kann bei den Verbindungen auf Basis von [HFe₃(CO)₁₁]⁻ beobachtet werden. [EMMIM][HFe₃(CO)₁₁] schmilzt bei einer Temperatur von 79 °C aus dem kristallinen Zustand, während [EMIM][HFe₃(CO)₁₁] sich bei Temperaturen oberhalb von 100 °C zersetzt, ohne dass die Verbindung einen Schmelzpunkt aufweist.

Es konnte gezeigt werden, dass [EMMIM][HRu₃(CO)₁₁] als Katalysator für Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt werden kann. Die Eisenkatalysatoren zeigen keine Aktivität bezüglich einer Hydroformylierung.

Tabelle 10: Katalyseversuche zur Hydroformylierung von 1-Hexen.

Katalysator	Druck [bar] ^(a)	Temperatur [°C]	Umsatz [%]	n/iso [%]
EMMIM[HRu ₃ (CO) ₁₁] (27)	100	100	23.1	84.9
EMMIM[HRu ₃ (CO) ₁₁] (28)	100	50	23.9	79.2
EMMIM[HRu ₃ (CO) ₁₁] (29)	50	150	28.5	83.2
EMIM[HRu ₃ (CO) ₁₁] (30)	50	150	27.8	79.5

(a)CO und H₂ wurden immer im Verhältnis 1/1 verwendet, 12 h Reaktionszeit.

Im Vergleich zu kobalthaltigen Ionischen Flüssigkeiten zeigen rutheniumhaltige Ionische Flüssigkeiten eine geringere Aktivität, jedoch eine deutlich höhere Selektivität gegenüber *n*-Aldehyden. Weiterhydrierungen der entstandenen Aldehyde zu Alkoholen finden nicht statt. Der Einfluss des Kations von EMMIM und EMIM auf Umsatz und Selektivität ist sehr gering. Es konnte auch gezeigt werden, dass die Verbindungen inaktiv gegenüber Hydrierungen von Aldehyden oder Ketonen sind. Auch Hydroformylierungen mit CO₂ konnten nicht mit diesen Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden.

4 CO₂-Aktivierung

4.1 Einleitung und Überblick über die Literatur

Als Folge der vermehrten Freisetzung von CO₂ aus fossilen Brennstoffen und Energieträger ist der Kohlendioxidgehalt in der Erdatmosphäre in den letzten Jahrhunderten stark gestiegen.^[1-3] Aus diesem Grund und den daraus resultierenden politischen Entscheidungen (auch im Hinblick auf die CO₂-Lizenzen) ist CO₂ als Rohstoff für chemische Produkte und Energieträger vermehrt in den Fokus geraten. CO₂ könnte somit als Ersatz für fossile Rohstoffe in der Produktion mancher Substanzen dienen.

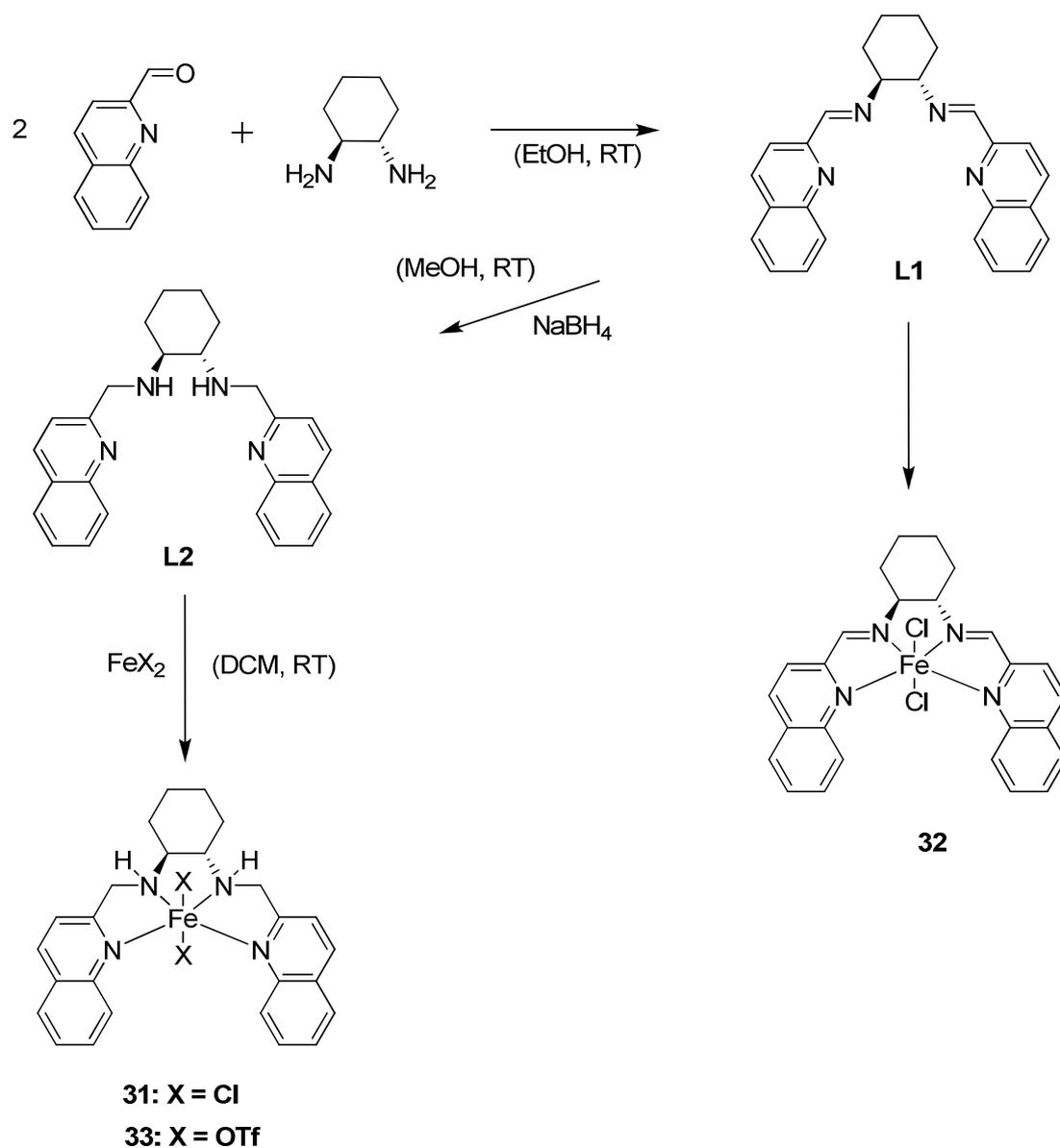
Heutzutage wird CO₂ hauptsächlich in der Synthese zweier Verbindungen verwendet: Salizylsäure wird seit mehr als einem Jahrhundert aus CO₂ synthetisiert^[184, 185] und die Synthese von Harnstoff ist mit einer Jahresproduktion von 100 Mio. Tonnen das größte Verfahren mit Kohlendioxid als Rohmaterial.^[186-188] Ein weiterer kommerziell wichtiger Prozess ist die Synthese von polymeren und cyclischen Carbonaten.^[6, 189-191] Cyclische Carbonate werden als Intermediate für Polycarbonate,^[192, 193] als Elektrolyte in Lithium-Ionen-Batterien oder als Lösungsmittel verwendet.^[194, 195] Cyclische Carbonate aus Oxirane und Kohlendioxid wurden 1950 erstmals in einem industriellen Prozess für Propylen- und Ethylen-Carbonat synthetisiert.^[189-191] Seitdem wurden zahlreiche Katalysatoren für diese Reaktion entwickelt: Onium-Verbindungen,^[189, 196, 197] Metallchloride,^[198] und geträgerte Metall-Chloride auf Zeolithen, Kohlenstoff und Aluminiumoxid, Lanthanidoxychloride und Übergangsmetallkomplexe.^[199-203] Als Übergangsmetallkomplexe zeigen Salen-Komplexe von Aluminium,^[204-207] Chrom,^[204, 208, 209] Cobalt,^[210-213] Zink^[214-217] und Zinn,^[218] sowie Porphyrin- und Phthalocyaninkomplexe basierend auf Aluminium^[219, 220] hohe Aktivitäten. Jedoch sind die verwendeten Metalle zumeist sehr toxisch, insbesondere die am häufigsten verwendeten Komplexe von Chrom und Cobalt, was deren Anwendungsmöglichkeit und die der entstehenden Produkte deutlich einschränkt. In den meisten Fällen muss noch zusätzlich ein Cokatalysator zugegeben werden, um eine Aktivität zu erhalten.^[209] Das Anion von Tetrabutylammoniumbromid kann das Oxiran öffnen und das entstehende Amin destabilisiert die trans-koordinierten Liganden des Metallkatalysators.^[214] Cokatalysatorfreie Reaktionen sind selten und fast ausschließlich auf Zinkkatalysatoren beschränkt. Im folgenden Abschnitt wird die Synthese und katalytische Aktivität der ersten homogenen metallorganischen

Komplexverbindung für die eisenkatalysierte Cyclisierung von Propylenoxid zu Propylencarbonat vorgestellt.

4.2 Eigene Ergebnisse und Diskussion^[221]

4.2.1 Komplexsynthese und Charakterisierung

Der Syntheseweg für die Komplexe und Liganden ist in Schema 28 dargestellt:



Schema 28: Syntheschema der Eisenkatalysatoren 31-33.

Ligand **L1** ist eine Schiffbase, welche durch Kondensation von (*S,S*)-1,2-Diaminocyclohexan mit Chinaldin-2-Aldehyd bei Raumtemperatur in Ethanol hergestellt wird. Die Hydrierung von **L1** zu **L2** wurde mit NaBH₄ in Methanol durchgeführt.^[222-224] Charakterisiert wurden die Liganden durch hochauflösende Massenspektrometrie, ¹H und ¹³C NMR Spektroskopie. Die Synthese von Komplex **32** erfolgte analog einer Vorschrift von *Repo et al.* durch Reaktion von FeCl₂ und Ligand als Suspension in DCM.^[225] Das Rühren einer Lösung des Liganden **L2** in DCM über unlöslichem FeCl₂ ergibt den Komplex **31**, der sich im Lösungsmittel löst in quantitativen Ausbeuten und welcher sich deshalb gut von dem restlichen FeCl₂ abtrennen lässt. IR-Spektroskopie zeigte eine Verbreiterung der N-H Streckschwingungen nach der Komplexierung. In der FIR-Region bestehen starke Banden bei 232 cm⁻¹, 269 cm⁻¹ und 32 cm⁻¹, welche den Eisen-Stickstoff-Schwingungen zugeordnet werden können. Fe-Cl Streckschwingungen können bei 195 cm⁻¹ beobachtet werden.^[226, 227] Dies zeigt eindeutig eine Koordination des Liganden an das Eisen.

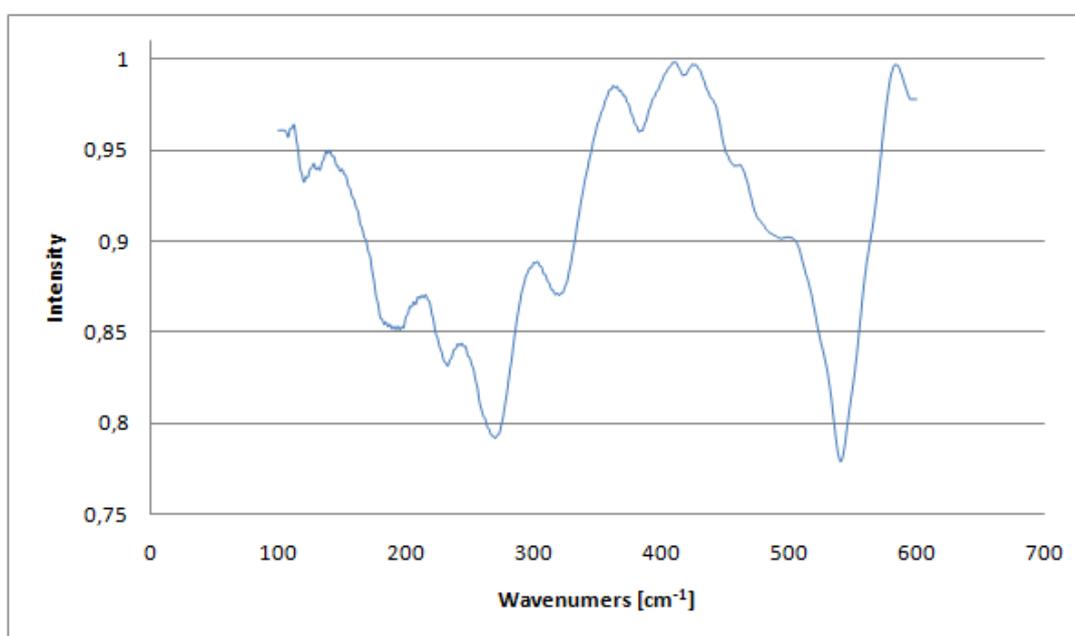


Abbildung 28: FIR-Spektrum der Verbindung 31

Grundsätzlich können vierzählige Liganden dieser Architektur drei unterschiedliche Topologien besitzen (Chlorid *trans*, *cis-α*, *cis-β*) (siehe Abbildung 29). Mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Röntgenstrukturanalyse kann gezeigt werden, dass der Komplex sowohl in Lösung als auch im Festkörper eine *trans*- Topologie ausbildet.

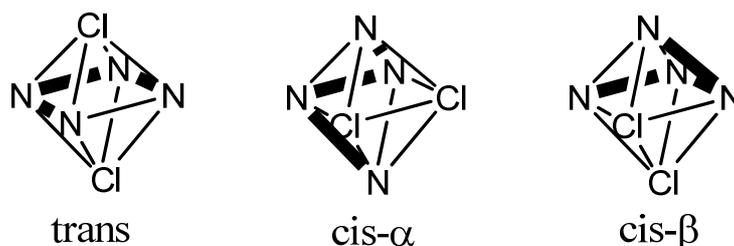


Abbildung 29: mögliche Topologien der Eisenkomplexe

Für vierzählige Liganden mit sekundären oder primären Aminen als interne Donoren sind *cis-α* oder Mischungen aus *cis-α* und *cis-β* Isomeren die typischen Topologien. Zu Komplex 1 verwandte Verbindungen mit Pyridinyl oder Quinolin als Donoren nehmen bevorzugt *cis-α* – Strukturen an, sowohl in monometallischen als auch in bimetalischen Komplexen, da diese Konformation energetisch bevorzugt sind.^[228-231] Nur wenige *trans*-Strukturen, normalerweise mit sehr rigiden Backbones, welche die Verbindung in eine *trans*-Topologie zwingen, sind in der Literatur beschrieben.^[232-240] Ein Einkristall, welcher für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet war, konnte durch langsame Diffusion von Pentan in eine Lösung von **31** in Chloroform erhalten werden. Das ORTEP-Diagramm ist in Abbildung 30 gezeigt.

Im Gegensatz zu den mit vierzähligen Liganden erhaltenen Fe(II)-Komplexen, zeigt das Molekül im Kristall eine planare oder *trans*-Geometrie, welche üblicherweise bei Schiff-Basen oder Porphyrinen auftritt.^[241] Eine Einkristallanalyse beweist die erwartete Chiralität und C_2 -Symmetrische Komplexierung des Liganden **L2**. Die Eisen-Chlor-Bindung ist mit 2,495(1) und 2,509(1) Å länger, als es für vergleichbare Komplexe üblich ist (z.B. 2,397(2) Å,^[242] 2,401(2) Å^[229]). Die Eisen-Stickstoff-Bindungen sind mit 2,187(2), 2,197(3), 2,193(3), und 2,213(3) Å dementsprechend kürzer als vergleichbare Amin-Komplexe.^[229, 243, 244] Die Koordinationsgeometrie um das Fe(II) – Zentrum ist nicht ideal oktaedrisch. Der vermutliche Grund ist die hohe Ringspannung, welche durch die 5-Ring Metallacyklen ausgeübt werden und die unterschiedliche chemische Natur der Stickstoffatome. Aus sterischen Gründen sind auch die Ebenen (C18-C26, N4 und C1-C9, N1) der Quinaldin-Einheiten nicht planar auf äquatorialer Ebene. Mit einem Öffnungswinkel von 17 ° bilden sie einen chiralen Käfig um das in der Mitte liegende Eisen-Zentrum. Die Cl1–Fe–Cl2 Bindungswinkel von 172,90(3)° zeigen eine nahezu axiale Orientierung. Die Abweichung von dem Idealwert von 180 ° sind vermutlich auf Packungseffekte des Kristalls oder der Chiralität des Liganden zurückzuführen.

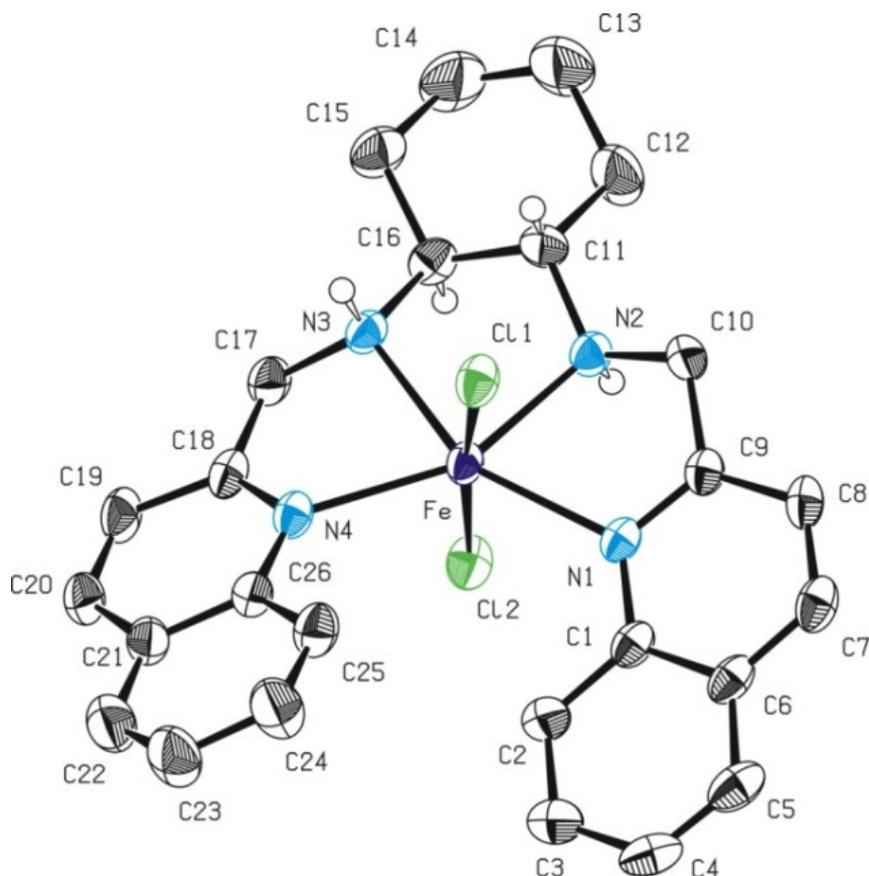


Abbildung 30: ORTEP Zeichnung von Verbindung 31. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit wegen nicht dargestellt. Ausnahmen sind die Wasserstoffatome an den chiralen Zentren N2, C11, C16, N3. Thermische Ellipsoide sind mit 50% Wahrscheinlichkeit gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Winkel (deg.): Fe–Cl1 2,495(1), Fe–Cl2 2,509(1), Fe–N1 2,187(2), Fe–N2 2,197(3), Fe–N3 2,193(3), Fe–N4 2,213(3); Cl1–Fe–Cl2 172,90(3), Cl1–Fe–N1 84,87(7), Cl1–Fe–N3 95,50(8), N1–Fe–N2 74,8(1), N2–Fe–N3 78,0(1), N3–Fe–N4 74,5(1), Cl2–Fe–N2 87,76(8).

Mit Hilfe von $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie kann die Topologie in Lösung untersucht werden. Da die Eisenverbindungen **31-33** paramagnetisch sind, sind ihre Signale stark aufgespalten. Die NMR-Spektren wurden im Bereich von -70 bis +70 ppm aufgezeichnet. Das Spektrum von **31** zeigt, dass Eisen(II) chlorid *N,N'*-bis-quinolin-2-ylmethylencyclohexan-*trans*-1,2-diamin in Lösung nur ein einziges Isomer bildet. Die Anzahl von elf Signalen erlaubt eine *trans* oder *cis*- β Konformation. Aus den Verschiebungen der Quinaldin-Signalen lässt sich jedoch erkennen, dass auch in Lösung eine *trans*-Konfiguration vorherrscht. Auch ein Übergang der Struktur in andere Konformationen findet nicht statt. Auch das Erwärmen der Lösung auf 50 °C für zwölf Stunden führt zu keinem Übergang in eine andere der vorgeschlagenen

Konformationen. Verbindung **32** zeigt ein identisches Muster im $^1\text{H-NMR}$. Aufgrund der schwächer koordinierenden Triflat-Liganden sind die Signale weniger stark aufgespalten. Auch das Spektrum von Verbindung **33** weist nur elf Signale auf. Dieses zeigt jedoch ein anderes Verschiebungsmuster. Da kein 2-D-Spektrum dieser paramagnetischen Verbindung aufgenommen werden konnte, können die Signale nicht den einzelnen Protonen der Verbindung zugeordnet werden. Es kann deshalb nicht endgültig bewiesen werden, ob die Verbindung als *trans* oder *cis- β* Konformation in Lösung besteht. Jedoch ist eine *cis- β* Konformation wahrscheinlich.

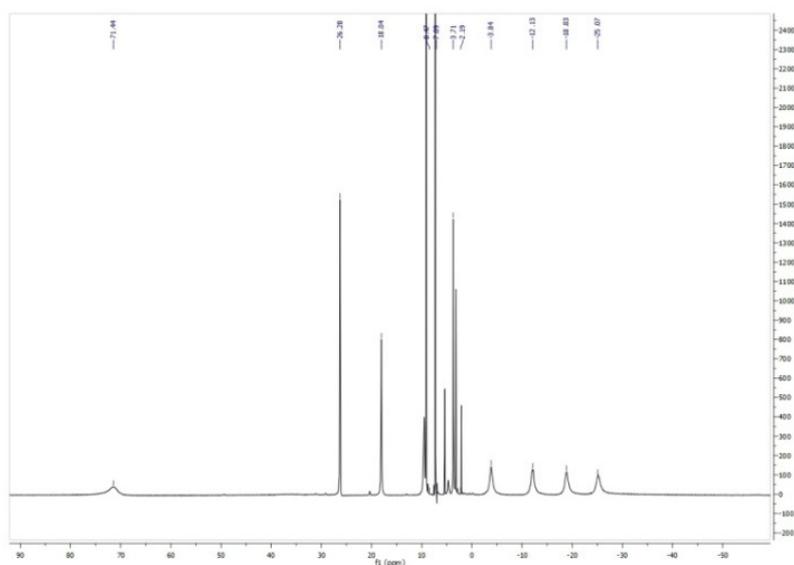


Abbildung 31: $^1\text{H NMR}$ Spektrum von Verbindung **31** bei Raumtemperatur in DCM-d_2 im Bereich von -70 bis 70 ppm.

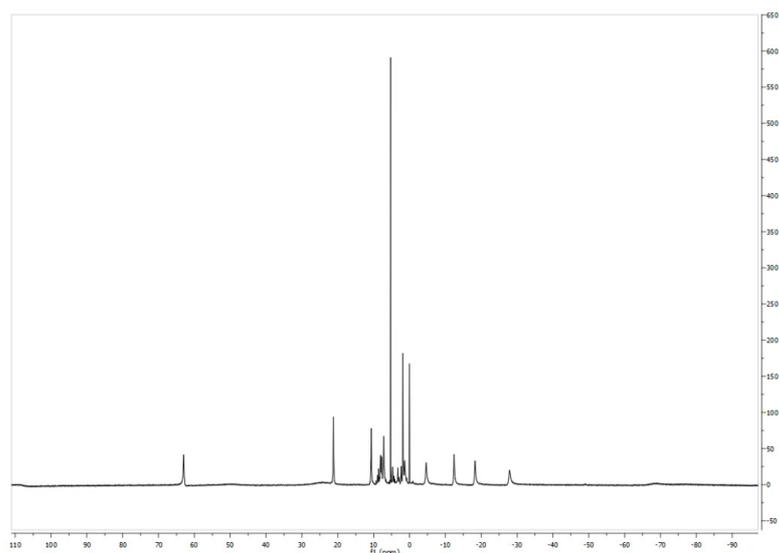


Abbildung 32: ^1H NMR Spektrum von Verbindung 32 bei Raumtemperatur in d_2 DCM im Bereich von -70 bis 70 ppm.

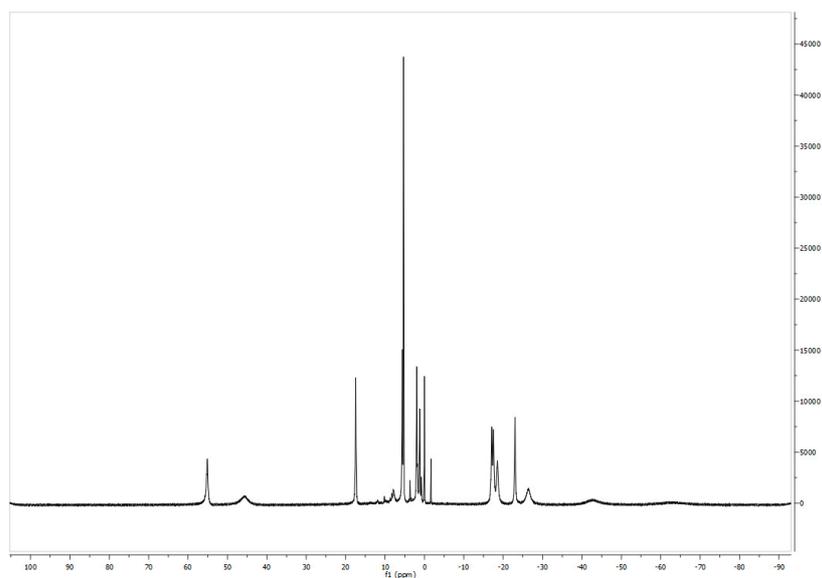


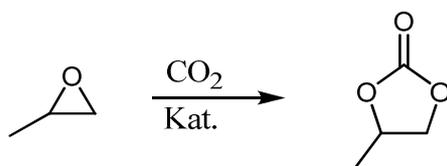
Abbildung 33: ^1H NMR Spektrum von Verbindung 33 bei Raumtemperatur in d_2 DCM im Bereich von -70 bis 70 ppm.

4.2.2 Katalyseversuche

Ursprünglich geplant für diese Komplexe waren Hydrierungen von Aldehyden und Iminen mit Wasserstoff. Diese Versuche waren jedoch nicht erfolgreich. Grund dafür war die Instabilität der Hydrid- und Amidverbindungen. Die Deprotonierung des Amins zum Amid oder die Umsetzung des Komplexes mit Natrium Borhydrid resultierte immer, unabhängig

von den Bedingungen in einer Zersetzung. Ein Grund dafür könnte ein Übergang der highspin Eisen-Chloridverbindung in eine lowspin Eisen-Hydridverbindung sein. Diese Übergänge sind schwierig und führen oft zu einer Zersetzung der Komplexe.^[245]

Deshalb und aufgrund seiner hohen Lewisacidität wurde der Katalysator für die Aktivierung von CO₂ verwendet. Die Standard-Testreaktion hierfür war die katalytische Umsetzung von Propylenoxid zu zyklischem Carbonat (Schema 29).



Schema 29: Testreaktion zur eisenkatalysierten Zyklisierung von Epoxiden mit Kohlendioxid.

Als mögliche Katalysatoren für eine Umsetzung wurden die Eisenkomplexe **31-33** getestet.

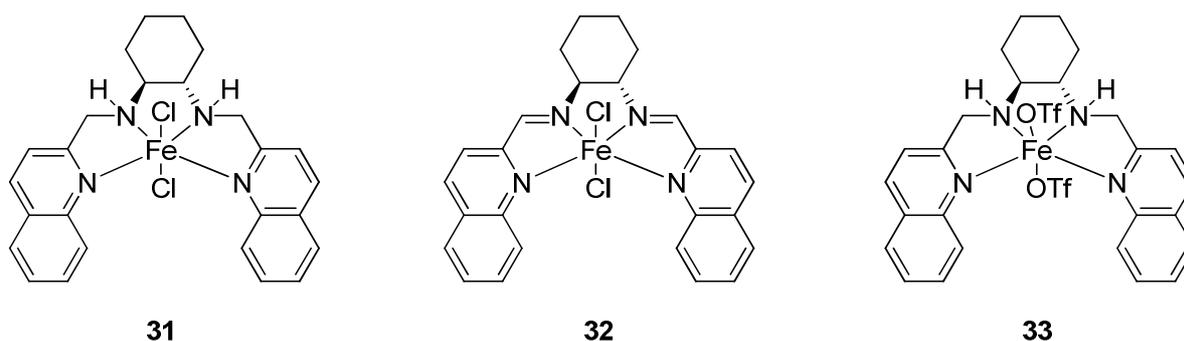


Abbildung 34: Strukturformeln der verwendeten Katalysatoren

Alle Reaktionen (außer kinetische Messungen) wurden in reinem Propylenoxid durchgeführt. Zur Untersuchung der Kinetik dieser Reaktionen wurde als Lösungsmittel DCM verwendet. Bei 100 °C und 15 bar CO₂ – Druck wurden die Umsätze nach zwei Stunden bestimmt. Diese sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 11: Übersicht über die Katalysetestes zur Zyklisierung von Propylenoxid von CO₂ mit den Katalysatoren 1-3.

Ansatz	Verbindung	Umsatz [%] ^[a]
1	Tetrabutylammoniumbromid	Spuren
2	31	80
3	32	Spuren
4	33	41
5	31 + TBAB	100
6	32 + TBAB	82
7 ^[b]	31 + TBAB	82
8 ^[c]	31 + TBAB	80

[a] Reaktionsbedingungen: 1 mol-% Katalysator, sofern benötigt 1 mol-% Cokatalysator, 100 °C, 15 bar CO₂, 2 h. [b] Reaktionsbedingungen: 1 mol-% Katalysator, sofern benötigt 1 mol-% Cokatalysator, 100 °C, 15 bar CO₂, 1 h. [c] Reaktionsbedingungen: 0,1 mol-% Katalysator, sofern benötigt 1 mol-% Cokatalysator, 100 °C, 15 bar CO₂, 2 h. Die Umsätze wurden mit ¹H NMR Spektroskopie bestimmt.

Ohne Metallkatalysator konnte bei den angewendeten Bedingungen keine Reaktion beobachtet werden (Ansatz 1, Tabelle 11). Mit Komplexen **31** und **33** konnten jedoch hohe Umsätze auch ohne die Zugabe an Cokatalysator erzielt werden. Überraschend ist auch die totale Inaktivität von Verbindung **32** ohne Verwendung von Cokatalysator Tetrabutylammoniumbromid (TBAB). Die Verwendung von TBAB steigert bei allen Katalysatoren die Aktivität, während die Verwendung von TBAB alleine zu keinem messbaren Umsatz führt. Verbindung **31** zeigt mit 80 % die höchsten Umsätze, bei Zugabe von 1 mol-% TBAB verdoppeln sich die Umsätze. Diese Verdopplung ist auch bei der Verwendung von **33** als Katalysator zu sehen. Ohne Cokatalysator liegen die Umsätze nach 2 Stunden bei 40 %, bei Zugabe von 1 mol-% TBAB werden 82 % Umsatz erhalten. Verwendet man PPnCl als Cokatalysator, wird nur das Homopolymer Poly(propylenoxid) erhalten.

Bei Verwendung von Cyclohexenoxid statt Propylenoxid entsteht bei Verwendung von Katalysator **31** in Kombination mit TBAB kein cyclisches Carbonat sondern Polycyclohexencarbonat in geringen Ausbeuten (ca 10 %). Ohne Cokatalysator zeigt sich bei Verwendung von Cyclohexenoxid kein Umsatz.

4.2.3 Kinetische Untersuchungen

Um die hohe Aktivität des Eisenkatalysators zu verstehen, wurde die Reaktion auf ihre Kinetik hin untersucht. Dafür wurde der aktivste Katalysator – Verbindung **31** – ausgewählt. Die Messungen der katalytischen Reaktion wurden in einem *in-situ* IR-Autoklaven durchgeführt. Da sich der Katalysator zu Beginn der Reaktion nicht in Propylenoxid löst, sondern erst nach einiger Zeit im gebildeten Propylencarbonat, musste für diese Reaktion ein inertes Lösungsmittel gefunden werden. Es stellte sich heraus, dass stark koordinierende Lösungsmittel wie Ether oder THF nicht geeignet sind, da sie die Reaktion fast vollständig zum Erliegen bringen. Als Lösungsmittel eignet sich DCM, da dieses als aprotisches, nichtkoordinierendes Lösungsmittel kaum die Reaktivität des Katalysators beeinflusst und die Produkte und der Katalysator darin löslich sind. Der Reaktionsfortschritt wurde jede Minute über einen Zeitraum von acht Stunden aufgezeichnet. Abbildung 35 zeigt einen typischen Reaktionsverlauf, wie er durch das IR-Spektrometer geliefert wird.

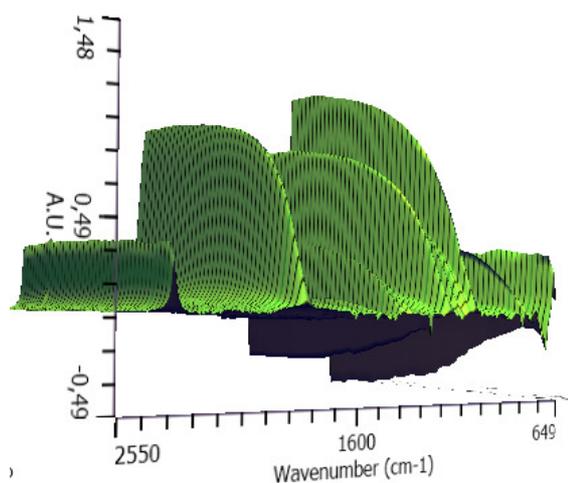


Abbildung 35: ATR-FT-IR Spektren während der Synthese von Propylencarbonat aus Propylenoxid in DCM als Lösungsmittel als Funktion der Zeit (1 mol% **31, 1 ml Propylenoxid, 3 ml DCM, 15 bar CO₂ bei 100 °C)**

Die Reaktionen bei unterschiedlichen Bedingungen können verglichen werden, wenn der Anstieg der Signale des Propylencarbonats beobachtet wird. Um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, muss die dafür notwendige Integration bei allen Reaktionen immer in denselben Integrationsgrenzen erfolgen. Als ideal hat sich die Bande der C=O Streckschwingung von Propylencarbonat bei einer Wellenzahl von 1791 cm⁻¹ herausgestellt, deren Intensität im Verlauf der Reaktion proportional mit der Konzentration des gebildeten Propylencarbonats ansteigt.

North et al. konnten zeigen, dass die Reaktionskinetik unter lösungsmittelfreien Bedingungen von pseudo-nullter Ordnung in Bezug auf die Zunahme des Produktes ist (wie es bei heterogenen Reaktionen zu erwarten ist), die Reaktionskinetik der Reaktion in Lösung jedoch einem Zeitgesetz erster Ordnung in Bezug auf das Produkt folgt.^[246] Auch die eisenkatalysierte Reaktion in DCM folgt einem Zeitgesetz erster Ordnung. Diese kinetische Auffälligkeit konnte schon bei früheren nucleophilen Ringöffnungsreaktionen beobachtet werden. Ein wichtiger Aspekt der chromkatalysierten Ringöffnungsreaktionen von Epoxiden ist zum Beispiel, dass der Komplex sowohl den Angriff auf das Nucleophil als auch auf das Elektrophil in einem bimetalischen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt katalysiert.^[247-249] Als Folge zeigt sich eine Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration zweiter Ordnung in der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit. Für die Copolymerisationen mit CO₂ und Epoxid findet sich eine ähnliche Abhängigkeit zweiter Ordnung von der Katalysatorkonzentration.^[250, 251]

Um diesen Aspekt bei der eisenkatalysierten Cyclisierungsreaktion mit CO₂ und Propylenoxid zu untersuchen, wurde die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration untersucht. In den ersten Sekunden der Reaktion ist bei dieser Reaktion immer eine kleine Initiierungsperiode zu beobachten.^[251] Dies kann an einer Diffusionslimitierung des Kohlendioxids in der Reaktionslösung oder an einer eventuell nötigen Aktivierung des Präkatalysators zu Beginn der Reaktion liegen. Zur Bestimmung der Reaktionsordnungen werden die Anfangsgeschwindigkeiten der jeweiligen Ansätze miteinander verglichen. Um vergleichbare Werte zu erhalten, wird die Steigung der Geraden an dem Wendepunkt nach der Initiierungsperiode des Reaktionsprofils bestimmt.

Zur Bestimmung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Katalysatorkonzentration werden drei Reaktionen mit konstanter Temperatur, CO₂-Druck und Menge an Propylenoxid und Lösemittel mit unterschiedlichen Konzentrationen an Katalysator **31** umgesetzt. Abbildung 36 zeigt die FTIR-Daten, welche bei 0,5 mol-%, 1,0 mol-% und 1,5 mol-% des Katalysators entstanden sind.

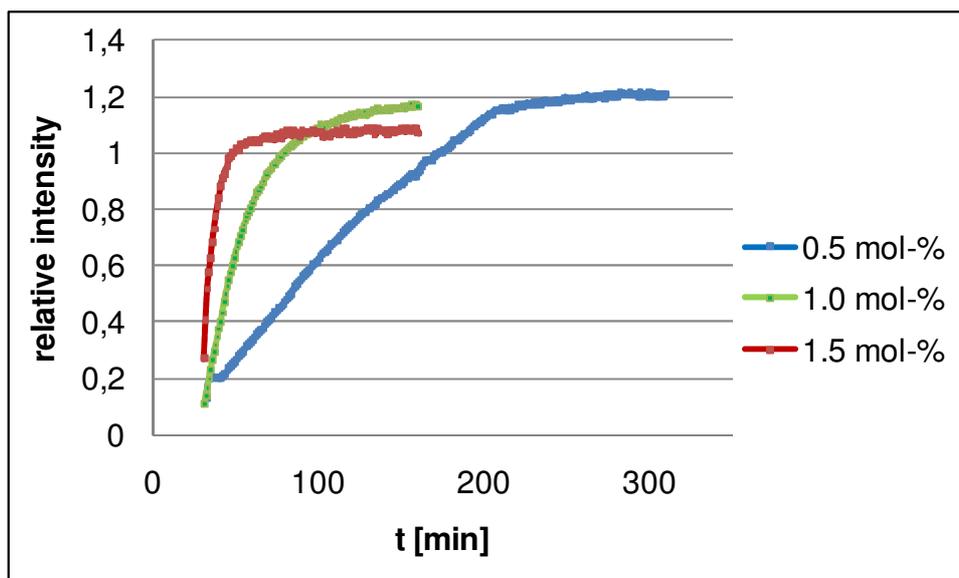


Abbildung 36: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Bildung von zyklischem Carbonat, katalysiert durch Verbindung 31 bei drei verschiedenen Kohlendioxid drücken (0.5 mol-%, 1.0 mol-% and 1.5 mol-%).

Als Anfangsgeschwindigkeiten konnten die in Tabelle 12 dargestellten Werte gefunden werden.

Tabelle 12: Überblick über die Reaktionsgeschwindigkeiten bei oben genannter Reaktion

Reaktion	Katalysator-konzentration	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{obs} [h ⁻¹]
1	0,5 mol%	0,432
2	1,0 mol%	1,788
3	1,5 mol%	3,018

Katalysator: *N,N*-Di(quinoline-2-methylene)-1,2-cyclohexyldiamin Eisen(II)chlorid (**31**)

Verwendete Äq. an PO/Kat.: 100/1

Reaktionsbedingungen: 100 °C, 8 h, 4 mL DCM pro Ansatz

Wird nun der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeit gegen den Logarithmus der Katalysatorkonzentration aufgetragen, ergibt sich eine Gerade, deren Steigung die Information über die Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration enthält (Abb. 37). Die Steigung der Gerade von 2 zeigt deutlich eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

zweiter Ordnung von der Katalysatorkonzentration und als Folge dessen einen bimolekularen Mechanismus der Reaktion.

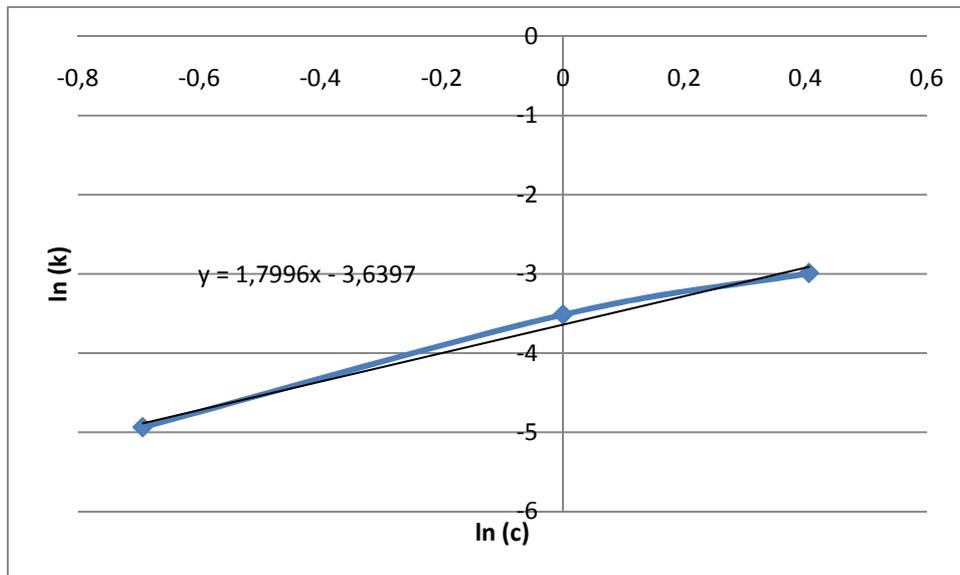


Abbildung 37: Logarithmische Auftragung der Anfangsgeschwindigkeiten gegen die Katalysatorkonzentration

Auch ein starker Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit konnte gezeigt werden. Bei höheren Temperaturen stieg die Reaktionsgeschwindigkeit erwartungsgemäß an. Bei 100 °C zeigte der Katalysator seine höchste Aktivität, die bei noch höheren Temperaturen stark abfällt. Eine thermische Zersetzung des Komplexes konnte jedoch in Substanz erst bei 300 °C durch TGA nachgewiesen werden. Jedoch sind die Zersetzungstemperaturen im Kristall und in Lösung oft nicht identisch.

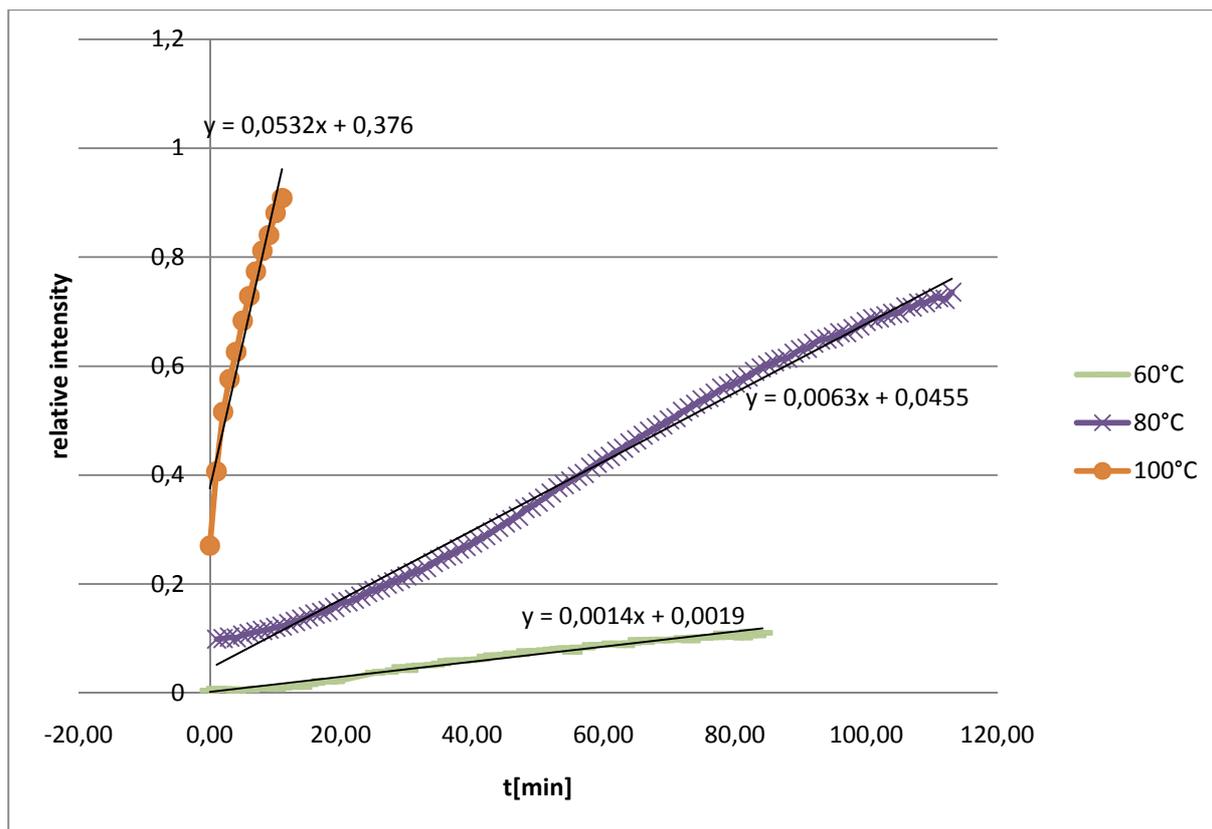


Abbildung 38: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Bildung von zyklischem Carbonat, katalysiert durch Verbindung 31 bei drei verschiedenen Reaktionstemperaturen (60 °C, 80 °C and 100 °C).

Tabelle 13: Überblick über die Reaktionsgeschwindigkeiten bei oben genannter Reaktion

Reaktion	Temperatur [° C]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
		k_{obs} [h^{-1}]
1	60	0,084
2	80	0,378
3	100	3,192

Katalysator: *N,N*-Di(quinoline-2-methylene)-1,2-cyclohexyldiamin Eisen(II)chlorid (**31**)
 Verwendete Äq. an PO/Kat. 100/1
 Reaktionsbedingungen: 15 bar CO₂, 8 h, 4 mL DCM pro Ansatz

Aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten konnte die Aktivierungsenergie E_A für die Bildung von zyklischem Propylencarbonat durch Erstellung eines Arrhenius Plots ermittelt

werden (Abb. 39). Durch Auftragen von $\ln[k_{\text{obs}}]$ gegen $1/T$ konnte aus der Steigung $m = \frac{-E_A}{R}$, E_A gemäß folgender Formel bestimmt werden.

$$k = A \times e^{\frac{-E_A}{RT}}$$

Hierbei ergab sich für die Zyklisierung eine Aktivierungsenergie E_A von 93.8 kJ/mol. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Darensbourgh et al.*, für die Cr(salen)-katalysierte Zyklisierung von Propylenoxid mit CO_2 , welche eine Aktivierungsenergie von 100,5 kJ/mol aufweist.^[250]

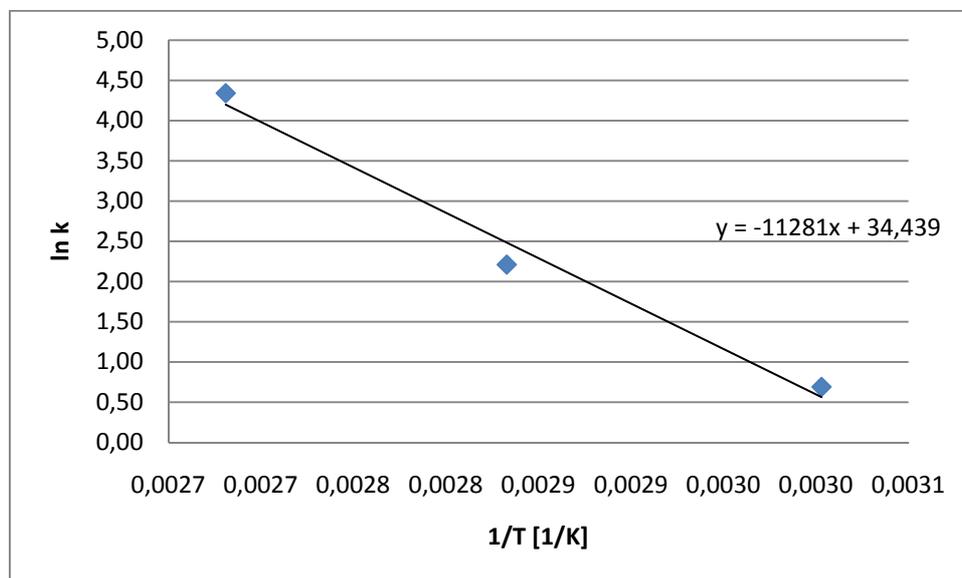


Abbildung 39: Arrhenius Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A zur Bildung von zyklischem Propylencarbonat.

Um Aussagen über die Abhängigkeit der Bildung von zyklischem Propylencarbonat vom CO_2 Druck treffen zu können, wurden kinetische Messungen bei unterschiedlichen CO_2 -Drücken und einer konstanten Temperatur von 100 °C durchgeführt (Abb. 40). Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{obs} sind in Tabelle 14 aufgeführt. Da die Lösungsgeschwindigkeit von CO_2 deutlich schneller als die Bildung von cyclischem Carbonat ist, bildet sich ein Gleichgewicht aus, bei dem eine konstante Kohlenstoffdioxidkonzentration im Lösungsmittel vorherrscht. Die CO_2 -Konzentration zeigt bei niedrigen Drücken, wie sie hier vorherrschen, eine lineare Abhängigkeit zu den verwendeten CO_2 -Drücken.

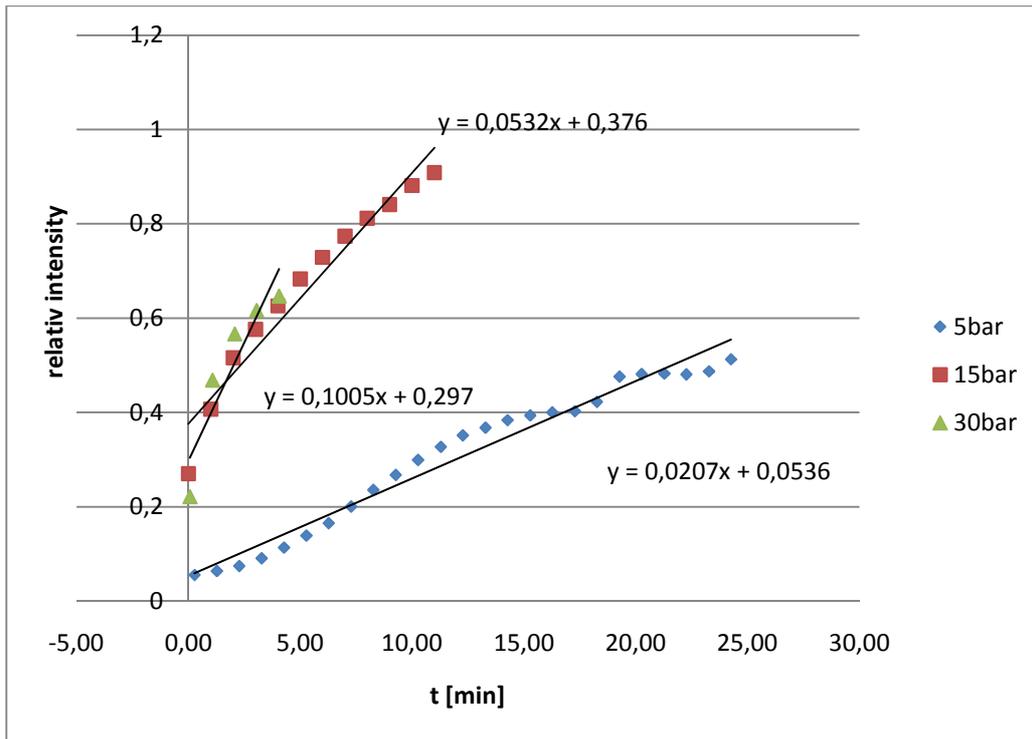


Abbildung 40: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{obs} der zyklischen Carbonatsynthese durch Katalysator 31 bei unterschiedlichen CO_2 -Drücken und einer konstanten Temperatur von $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 14: Überblick über die Reaktionsgeschwindigkeiten bei oben genannter Reaktion

Reaktionsansatz	CO_2 Druck [bar]	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{obs} [h^{-1}]
1	5	1,242
2	15	3,192
3	30	6,03

Katalysator: *N,N*-Di(quinoline-2-methylene)-1,2-cyclohexyldiamin Eisen(II)chlorid (31)

Verwendete Äq. an PO/Kat.: 100/1

Reaktionsbedingungen: $100\text{ }^\circ\text{C}$, 8 h, 4 mL DCM pro Ansatz

Die Reaktionsordnung für den Kohlenstoffdioxiddruck konnte durch Auftragen von $\ln[k_{\text{obs}}]$ gegen $\ln[p(\text{CO}_2)]$ bestimmt werden. Aus Abbildung 41 kann für die Steigung der Wert $m = 1,45$ entnommen werden. Untersuchungen von *North et al.* konnten für den Kohlenstoffdioxiddruck eine Reaktionsordnung von 1 ermitteln.^[246] Die hohen Umsätze und

die damit verbundenen Ungenauigkeiten, vor allem bei einem Druck von 30 bar, könnten in unserem Fall zu Ungenauigkeiten der Ergebnisse geführt haben.

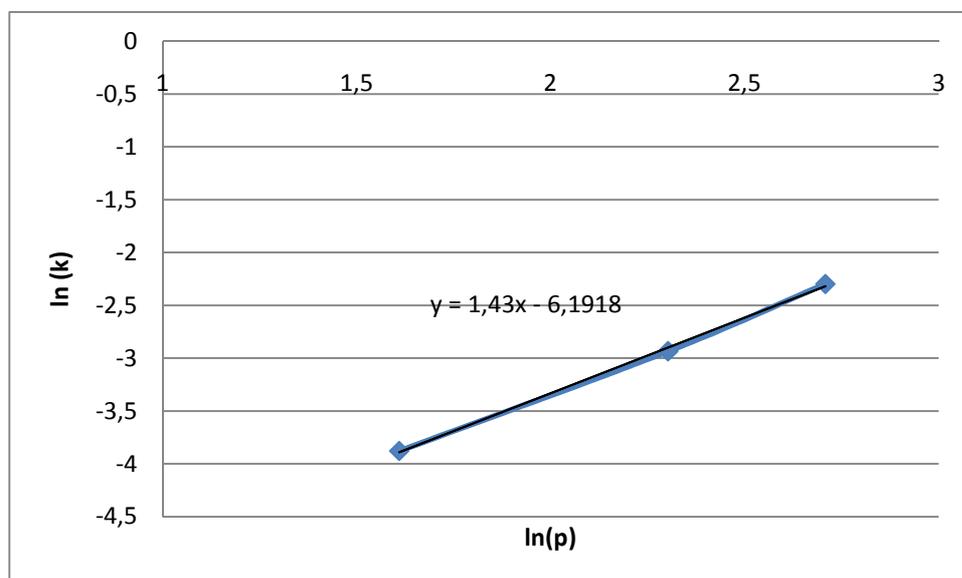
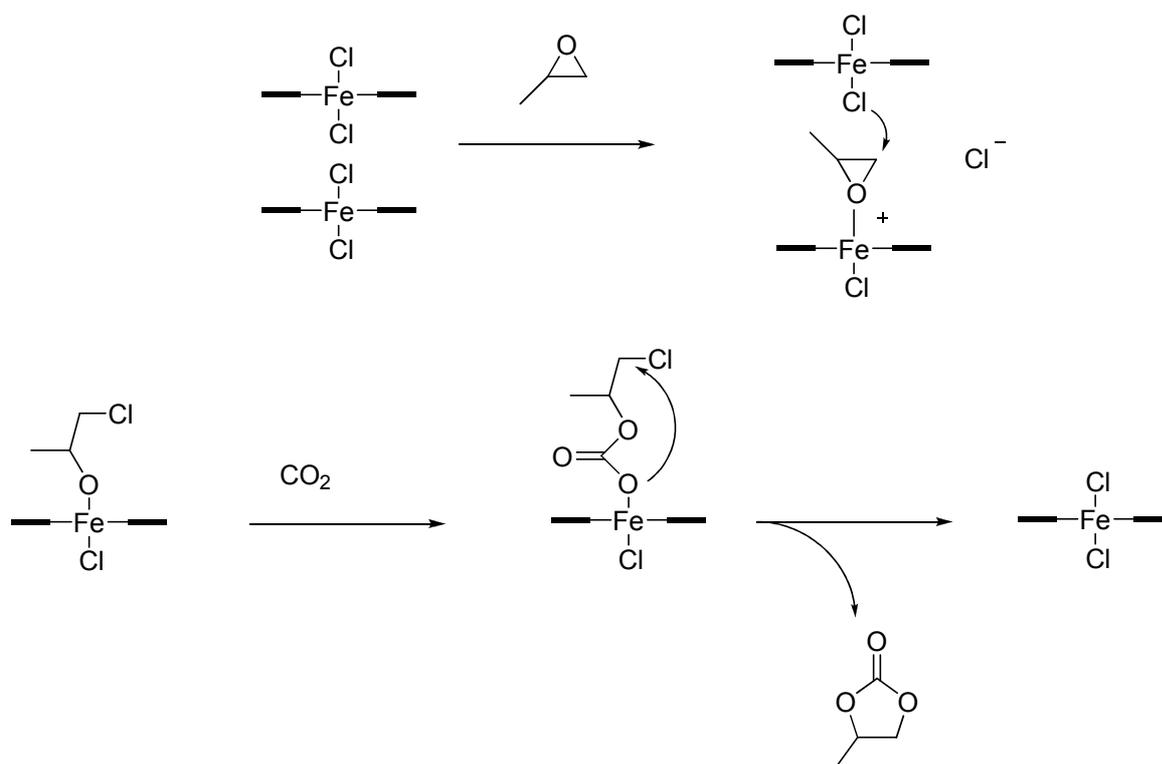


Abbildung 41: Bestimmung der Reaktionsordnung des Kohlenstoffdioxiddruckes durch Auftragung von $\ln[k_{\text{obs}}]$ gegen $\ln[p(\text{CO}_2)]$.

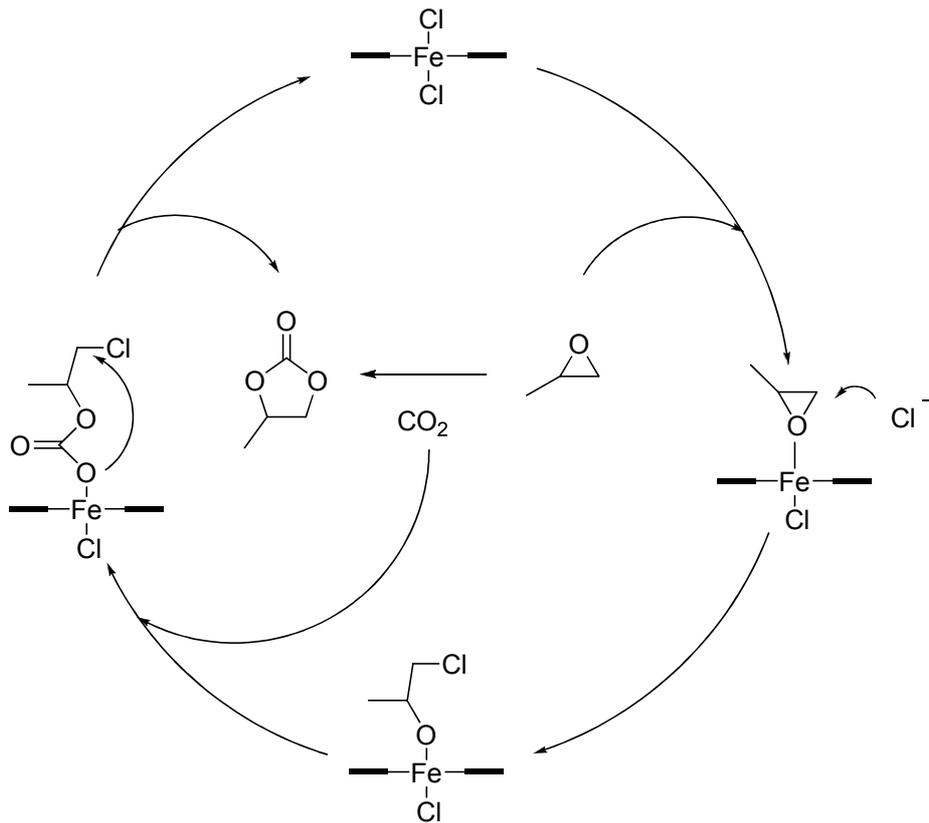
Es stellt sich nun die Frage, warum die Katalysatoren **31** und **33** so unterschiedliche Aktivitäten im Vergleich mit Verbindung **32** zeigen. Verbindung **31** zeigt eine hohe Aktivität während Verbindung **32** nur bei Zusatz von TBAB katalytisch aktiv ist. Wie North *et al.* gezeigt haben, spielt der Cokatalysator zwei entscheidende Rollen im Katalysezyklus: Er liefert das Bromid zur Öffnung des Epoxids, und bildet dann *in-situ* Tributylamin durch Zersetzung des Tetrabutylammonium-Kations über eine Hoffmann Eliminierung, welches die Aktivierung von CO_2 unter Bildung eines Carbamats katalysiert.^[214] Die Amin-Funktionalität von Verbindung **31** könnte so die ausschlaggebende Einflussgröße der unterschiedlichen Aktivität sein. Um dies zu Überprüfen, wurde Tributylamin als Cokatalysator mit Verbindung **32** getestet. Es zeigte sich wiederum kein Umsatz. Der Grund für die Aktivität von Verbindung **31** liegt deshalb in dessen Fähigkeit, leicht ein Chloridion abspalten zu können. Dabei bildet sich ein kationisches Eisenzentrum, an welches PO leicht koordinieren kann. Ein Chlorid Anion des zweiten Komplexes kann nun einfach das koordinierte Epoxid öffnen. Diese Theorie wird durch die bereits diskutierte Kristallstruktur bekräftigt. Die extrem lange Fe-Cl-Bindung induziert die Labilität des Anions. Diese Überlegung deckt sich mit den Erkenntnissen eines bimolekularen Mechanismus. Der Komplex ist dementsprechend der

Lieferant für eine Lewis Säure welche das Epoxid koordiniert bzw. aktiviert und gleichzeitig das Nucleophil für die Ringöffnung freisetzt.^[247-249] Auf der Basis dieser Information und den bereits von *Darensbourg et al.* vorgeschlagenen mechanistischen Modellen,^[251] können wir für die eisenkatalysierte Zyklisierung von CO₂ und Epoxid folgenden Mechanismus vorschlagen:



Schema 30: Möglicher bimolekularer Mechanismus für die katalytische Zyklisierung von Propylenoxid und Propylencarbonat.

Die Beobachtung einer zweiten Ordnung lässt sich auch ohne die Verwendung eines Mechanismus mit zwei Metallzentren erklären. In den Fällen, in denen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der nucleophile Angriff auf das Propylenoxid ist, ist diese Reaktionsordnung auch durch einen monometallischen Mechanismus erklärbar.^[252] Unter Berücksichtigung einer Kinetik nach Michaelis-Menten ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



Schema 31: Möglicher Reaktionsmechanismus für die katalytische Zyklisierung von Propylenoxid und Propylencarbonat.

Im ersten Schritt wird das Chlorid Anion abgespalten und Propylenoxid koordiniert. Das freie Chloridion greift das koordinierte und damit aktivierte Propylenoxid an und öffnet den Ring. In die Eisen-Sauerstoffbindung kann nun CO_2 insertieren und bildet ein koordiniertes Carbonat. Durch „backbiting“ des Carbonatkettenendes wird nun das cyclische Carbonat abgespalten und der Katalysator zurückgebildet

5 Zusammenfassung

5.1 Wasserstoffaktivierung und Speicherung

Im ersten Teil der Arbeit liegt der Schwerpunkt auf Wasserstoffspeichermaterialien mit den Elementen Bor und Stickstoff. Dabei konnten mit Guanidinium und Methylguanidinium Borhydrid Speichermaterialien gefunden werden, welche 10,7 gew-% bzw. 9,0 gew-% Wasserstoff durch Dehydrokupplung freisetzen können.



Schema 32: Strukturformeln von Guanidinium und Methylguanidinium Borhydrid.

Methylguanidinium Borhydrid ist eine ionische Flüssigkeit, welche bei -5 °C aus dem Glaszustand in eine Flüssigkeit übergeht. Sie ist so die erste ionische Flüssigkeit mit Diwasserstoffbrückenbindungen, welche als Wasserstoffspeichermaterial mit einer hohen gravimetrischen und volumetrischen Speicherkapazität verwendet werden kann.

Schwerpunkt der Arbeit ist jedoch die Untersuchung der Produkte nach der Wasserstofffreisetzung. Dabei wurden NMR-spektroskopische Untersuchungen mit quantenmechanischen Berechnungen kombiniert. Nach der Zersetzung der Speichermaterialien entstand ein unlöslicher, weißer Feststoff. Die ¹¹B-MAS-NMR Untersuchungen zeigten, dass durch die Zersetzung ein relativ homogenes Produkt entsteht. Dies ist von Bedeutung, da für eine reversible Reaktion die Hinreaktion quantitativ ablaufen sollte, um die Rückreaktion möglichst einfach und in guten Ausbeuten durchführen zu können.

Um die erhaltenen Spektren interpretieren zu können, wurden die chemischen Verschiebungen von zu erwartenden Verbindungen mit *ab-initio* Methoden berechnet. Ein Vergleich zeigte, dass als Zersetzungsprodukte hauptsächlich vernetzte B-N-Koordinationspolymere entstehen. Die in Abbildung 42 gezeigten Zersetzungsprodukte stellen dabei die wahrscheinlichsten Produkte dar.

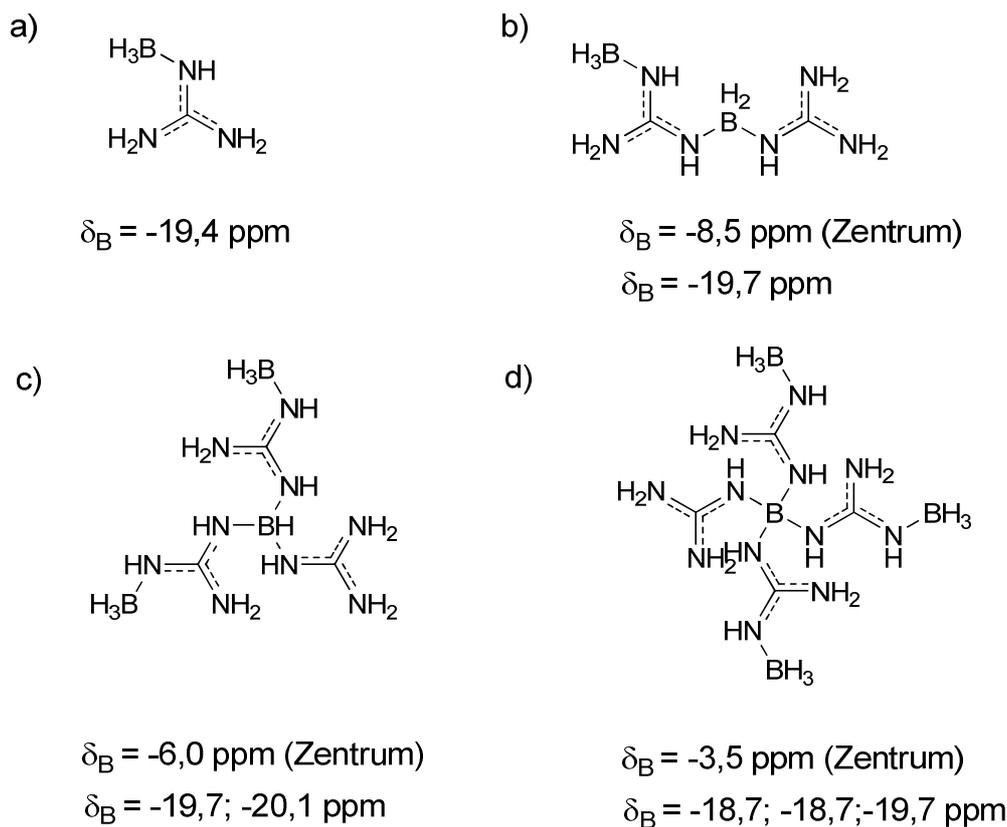


Abbildung 42: Berechnete ^{11}B -NMR-Spektroskopische Verschiebung möglicher Zersetzungsprodukte von Guanidinium Borhydrid.

DSC-Messungen während der Zersetzung zeigten eine exotherme Reaktionsenthalpie. Um die Einflüsse der Liganden auf eine mögliche Reversibilität und die Zersetzungsmechanismen von Bor-Stickstoffverbindungen zu untersuchen, wurde eine Vielzahl von Bor-Stickstoff-Verbindungen mit unterschiedlichen Substituenten synthetisiert. Die Untersuchungen der Zersetzungstemperaturen und der dabei resultierenden Zersetzungsenthalpien bestätigen die theoretischen Untersuchungen von *Staubitz et al.*^[107] Es konnte gezeigt werden, dass bei Verwendung elektronenziehender Substituenten am Bor die Zersetzungsenthalpie sinkt. Weitere Absenkung konnte durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden am Amin erreicht werden.

Im ersten Teil konnte gezeigt werden, dass Methylguanidinium ein stabiles Kation für protische ionische Flüssigkeiten darstellt. Diese Eigenschaft wurde nun im zweiten Teil der Arbeit angewendet.

Um eine bessere Katalysatorabtrennung in zweiphasigen Systemen zu erhalten, wurde in diesem Teil versucht, Ionische Flüssigkeiten als Katalysatoren für Prozesse zu finden, deren Schlüsselschritt die Wasserstoffaktivierung ist.

Als Testreaktionen wurden Hydroformylierungen und Hydrierungen benutzt deren geschwindigkeitsbestimmenden Schritte die Aktivierung von molekularem Wasserstoff sind.

Als Katalysatoren wurde eine Reihe Ionischer Flüssigkeiten auf Basis von Metallcarbonylen synthetisiert.

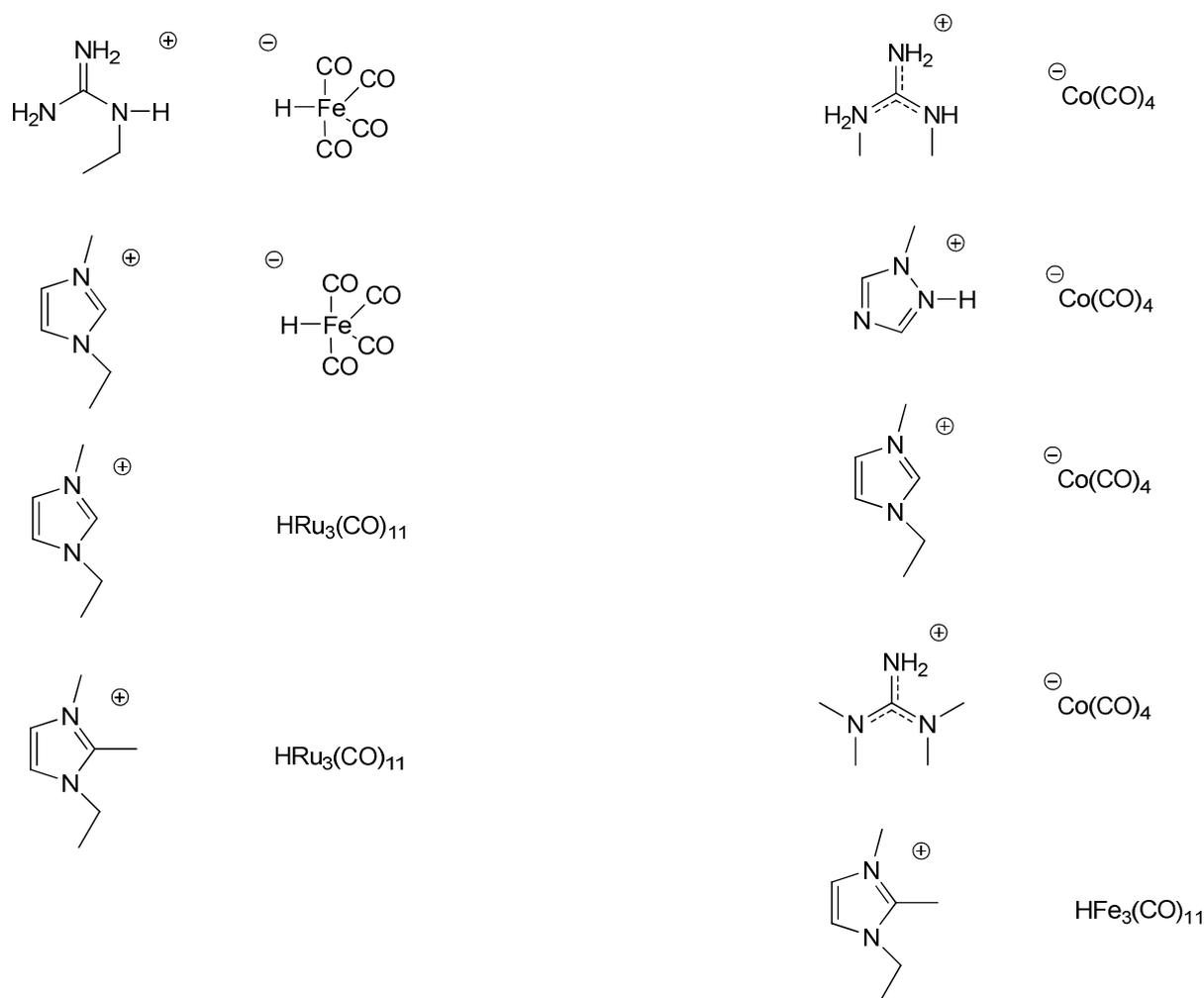
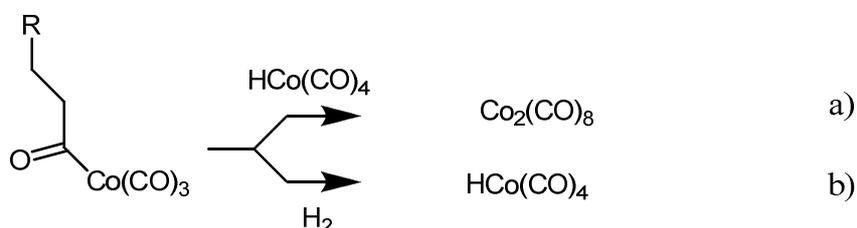


Abbildung 43: Übersicht über die synthetisierten Ionischen Flüssigkeiten

Alle Verbindungen konnten aus dem Natriumsalz des Anions mit dem Chloridsalz des Kations durch Salzmetathese hergestellt werden. Durch die Carbonylliganden des Anions entstanden Ionische Flüssigkeiten mit gegenüber den Chloridsalzen deutlich reduzierten Schmelzpunkten. Diese Verbindungen wurden auf ihre katalytische Aktivität bezüglich der

Hydroformylierung von Olefinen und der Hydrierung von Iminen und Aldehyden getestet. Protische Ionische Flüssigkeiten auf der Basis von Cobaltcarbonylen zeigten hierbei eine hohe Aktivität bezüglich Hydroformylierungen. Aprotische Verbindungen zeigten jedoch keinerlei Aktivität. Diese Beobachtungen lassen deshalb auf einen anderen Reaktionsweg schließen, als es bei $\text{HCo}(\text{CO})_4$ – katalysierten Reaktionen zu finden ist. Insbesondere der Transfer des Protons auf das koordinierte Substrat unterscheidet die Reaktionswege.

Bei Drücken von bis zu 30 bar zeigt sich eine bessere Reaktivität der ionischen Verbindung im Vergleich zu $\text{HCo}(\text{CO})_4$. Durch Untersuchung der Umsätze bei unterschiedlichen Gasdrücken und Gasverhältnissen, zeigte sich, dass bei niedrigen Drücken die Reaktion über einen anderen Mechanismus verläuft als bei hohen Drücken.



Schema 33: Die zwei Mechanismen bei Drücken bis 30 bar (a) und bei höheren Drücken (b).

Die schnellere Aktivierung des gebildeten Dicobaltoctacarbonyl in Anwesenheit von *in-situ* gebildetem Amin führt zu den höheren Reaktionsgeschwindigkeiten. Bei höheren Drücken jedoch behindert das sehr nucleophile Amin durch die Koordination an das Kobalt die Aktivierung von Wasserstoff, was zu einer Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeiten führt. Eine ausführliche Darstellung des Mechanismus ist auf Seite 51, Schema 17 gezeigt. Versuche, den verwendeten Katalysator in einer Ionic Liquid Phase zurückzuhalten, gelangen bei höheren Drücken, da hierbei kein Dicobaltoctacarbonyl gebildet wird, das – bedingt durch seine Unpolarität – sich bevorzugt in der organischen Phase anreichert.

Auch die Hydroformylierungsversuche mit Ionischen Flüssigkeiten, basierend auf Rutheniumclustern waren erfolgreich, zeigten jedoch keine kooperativen Effekte mit den Kationen. Die Reaktivität dieser Verbindungen beschränkte sich bei diesen Verbindungsklassen nur auf das Anion.

Eisenhaltige Ionische Flüssigkeiten zeigten eine geringe Aktivität in der Hydrierung von Iminen. Auch hierbei war wichtig, dass das verwendete Kation ein labiles Proton besitzt, um einen aktiven Katalysator zu bilden.

5.2 CO₂-Aktivierung

Im Zentrum dieser Untersuchung stand die Synthese von Eisen-Amin-Komplexen als Katalysatoren zur Aktivierung von CO₂ und die Umsetzung mit Epoxiden zu Carbonaten. Dazu wurden drei Katalysatoren synthetisiert, welche in Abbildung 44 gezeigt sind.

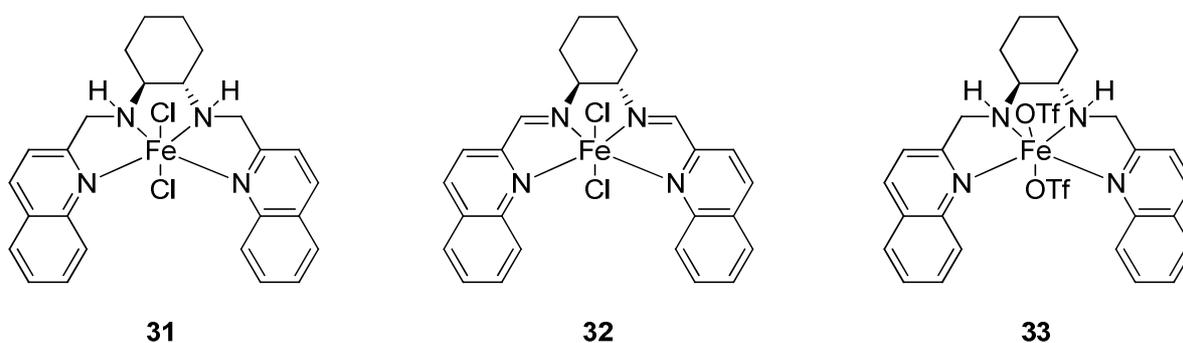


Abbildung 44: Strukturformeln der verwendeten Katalysatoren zur Zyklisierung von CO₂ mit Propylenoxid.

Dabei zeigten besonders die beiden Tetraamin-Komplexe **31** und **33** hohe Aktivitäten in der Umsetzung von Kohlendioxid und Propylenoxid zu zyklischem Carbonat. Es wird vermutet, dass die relativ hohe Aktivität im Vergleich zu anderen Eisenverbindungen in der sehr langen Bindungslänge der Eisen-Chlor- oder Eisen-Triflat-Bindung begründet liegt.

Zur Untersuchung des Mechanismus der Zyklisierung wurden die Umsätze mittels *in-situ* IR Spektroskopie bestimmt. Es konnte so gezeigt werden, dass es sich bei der Reaktion um einen bimolekularen Mechanismus handelt. Auch dies deutet darauf hin, dass für eine hohe Reaktivität der Eisenkatalysatoren eine einfache Abspaltung der Chlorid- oder Triflatliganden von hoher Bedeutung ist. Der ausführliche Mechanismusborschlag für diese Reaktion ist in Schema 30 und 31, Seiten 79 bis 80 dargestellt.

Bei Verwendung von Cyclohexenoxid anstatt Propylenoxid konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass auch Eisenverbindungen in der Lage sind, die Copolymerisation von Epoxiden und CO₂ zu Polycarbonaten zu katalysieren.

5 Summary

5.1 Hydrogen Activation and Hydrogen Storage

In the first part the focus was upon hydrogen storage materials based on the elements boron and nitrogen. Methylguanidinium and guanidinium borohydride were found to be hydrogen storage materials demonstrating hydrogen capacities of 9.0 wt% and 10.7 wt%, respectively. Hydrogen can be released by dehydrocoupling.



Scheme 34: molecular structures of guanidinium and methylguanidinium borohydrid.

Methylguanidinium borohydride is an ionic liquid, which liquefies at $-5\text{ }^\circ\text{C}$ from the glass state. Therefore this compound is the first ionic liquid with dihydrogen bonds, which exhibits high gravimetric as well as volumetric hydrogen storage capacity.

The main topic of this work was the analysis of the reaction products after hydrogen release. Therefore NMR spectroscopic examinations were combined with quantum mechanical calculations. After decomposition of the storage materials, an insoluble white solid was formed. ^{11}B MAS NMR spectroscopy exhibited a defined homogeneous product distribution after decomposition. This is of special importance because these reactions can only be reversible multiple times if the reactions are selective.

For interpretation of the resulting spectra, the chemical shifts of possible decomposition products were calculated by *ab-initio* methods. It became clear, that mainly cross-linked B-N coordination polymers were formed. In Figure 42, the most likely decomposition products are presented.

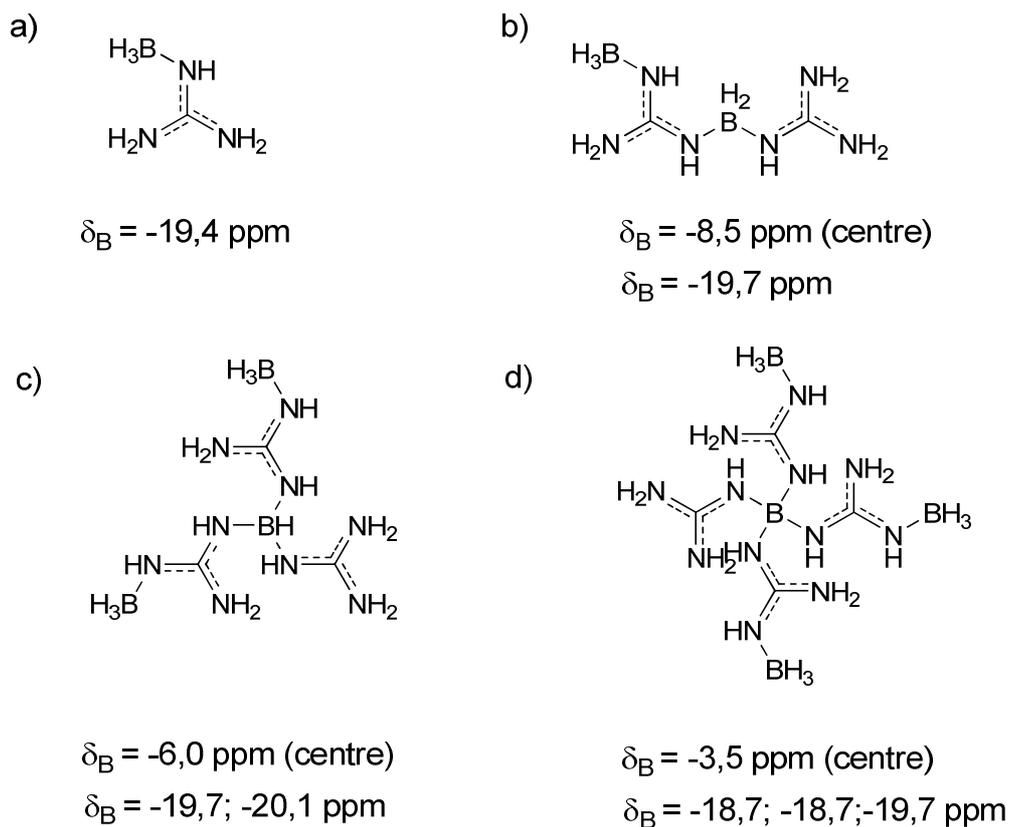


Figure 45: Calculated ^{11}B NMR spectroscopic shifts of possible decomposition products of guanidinium borohydride.

Calorimetric measurements during decomposition resulted in an exothermic reaction enthalpy. To determine the influences of the ligands onto a possible reversibility and decomposition mechanism of boron-nitrogen compounds, several B-N compounds were synthesized. The resulting decomposition temperatures and reaction enthalpies confirmed the theoretical examinations of *Staubitz et al.*^[107]

To obtain a better catalyst separation in ionic liquids as solvent, catalytically active ionic liquids were investigated in the second part of the work. As test reactions the hydroformylation reaction and hydrogenation reaction were applied. In both cases hydrogen activation and subsequent splitting were found to be rate determining steps. As catalysts, several ionic liquid-based catalysts with metal carbonyls as cations were synthesized.

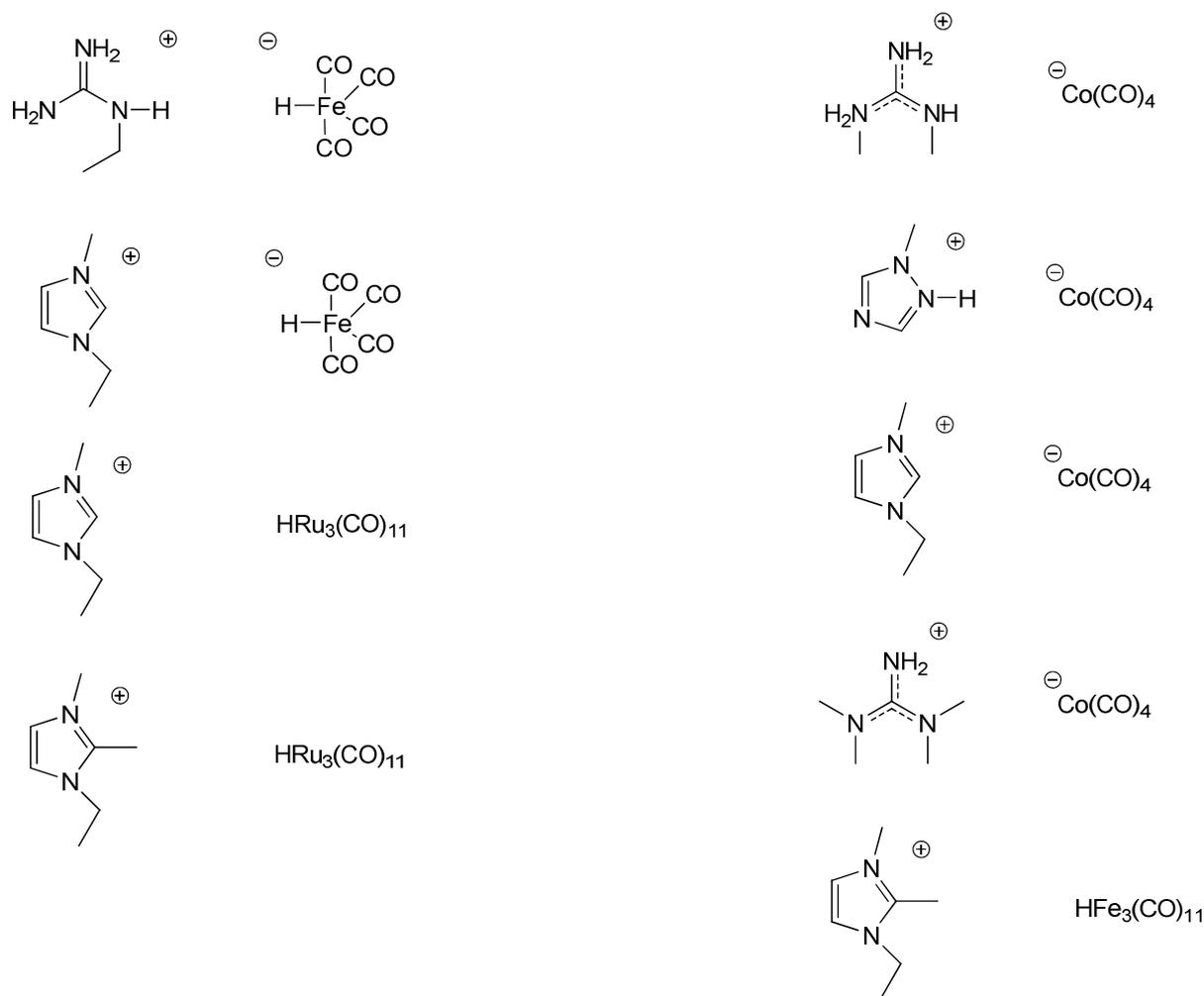


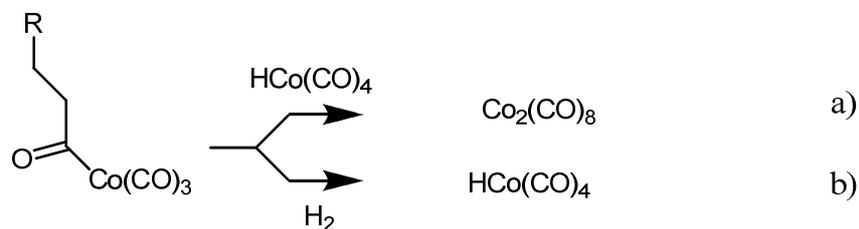
Figure 46: Overview of the synthesized ionic liquids.

All compounds could be obtained by a metathesis reaction of the chloride salt of the anion and the sodium salt of the cation, respectively. The presence of the carbonyl ligands at the metal centre resulted in a much lower glass transition and melting points than was expected for the metal chlorides.

All compounds were tested for catalytic activity in hydroformylation and hydrogenation reactions.

The protic ionic liquids based on cobalt carbonyl anions resulted in a high activity in hydroformylation reaction of 1-hexene. The aprotic BMIM compounds were inactive. These findings suggested a different reaction pathway in contrast to $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -catalyzed reactions. Specifically the transfer of the proton to the coordinated substrate is different in both pathways.

Upon application of 30 bar gas pressure, a higher reactivity of the ionic liquid is observed on comparison with $\text{HCo}(\text{CO})_4$. By examination of the conversions of the reaction at different gas pressures and gas ratios, it becomes clear that the reaction routes are different for pressures of 30 bar and 150 bar.



Scheme 35: The two mechanistic pathways for reaction conditions at 30 bar (a) and at higher pressures (b).

On the grounds of a faster activation of the formed dicobaltoctacarbonyl with the *in-situ* formed amine, the reaction speed is increased. At high pressures, the nucleophilic amine hinders the activation of hydrogen by coordination to the cobalt carbonyl, which results in a decreased reactivity. A detailed presentation of the suggested mechanism is shown in Scheme 17, p. 51. Experiments for catalyst recycling in an ionic liquid phase were successful at higher pressures, because no dicobaltoctacarbonyl was formed, which is soluble in the organic phase. Hydroformylation experiments with ionic liquids bases on ruthenium carbonyl clusters were successful. The catalysts showed no cooperative effects. Reactivity was solely determined by the nature of the anion.

Iron carbonyl-containing ionic liquids exhibited only low activities toward the hydrogenation of imines. Hereby, in accordance with the cobalt ionic liquid phase catalyzed hydroformylation reaction, the acidic proton was the premise for catalytic activity.

5.2 CO₂ activation

The focus of these examinations was upon iron-amine complexes as catalysts for CO₂ activation and the conversion with epoxides to carbonates. Therefore three iron compounds were synthesized (Figure 44):

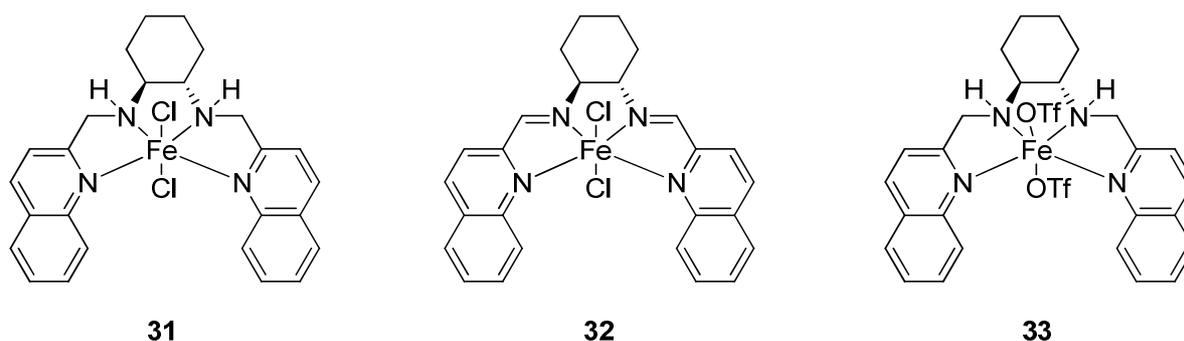


Figure 47: Molecular structures of catalysts for cyclization of CO₂ with propylene oxide.

On application as catalysts, the tetraamine complexes **31** and **33** exhibited high activities in the transformation of carbon dioxide and propylene oxide into cyclic propylene carbonate. It is expected, that the relatively high activities in comparison with other iron compound is a result of the very long iron-chloride or iron-triflate bonds.

To elucidate the mechanism of this reaction, the reaction progress of this reaction was followed by *in-situ* IR spectroscopy under different reaction conditions. A bimolecular mechanism, with respect to the catalyst concentration, could be determined. This indicates again, that an facile splitting of the iron chloride bond is of particular importance. The mechanistic suggestion is detailed in Scheme 30 and 31, p. 79-80.

The use of cyclohexene oxide instead of propylene oxide lead to a formation of polycarbonate. For the first time, an iron catalyst could be presented which is active in the copolymerization of epoxide and CO₂, thus forming polycarbonates.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeine Hinweise

Sofern nicht anders angegeben, sind sämtliche verwendeten Chemikalien kommerziell erhältlich und wurden von den Firmen Acros, Sigma-Aldrich, ABCR, ACE Synthesis und Merck bezogen und ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt. Deuterierte Lösemittel wurden von der Firma *Deutero* in Kastellaun erhalten. Hydrolyse- oder oxidationsempfindliche Synthesestufen wurden durch Anwendung gängiger Schlenk-Methoden oder in einer Glovebox der Firma *MBraun* in getrockneten Glasgeräten und unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die hierfür benötigten Lösemittel Toluol, Pentan, Dichlormethan, Diethylether und THF wurden über das Lösemittelreinigungssystem SPS-800 der Firma *MBraun* getrocknet und anschließend über Molekularsieb (3 \AA) gelagert.

Die NMR-Spektroskopie-Untersuchungen wurden auf einem Avance III AMX-300 Spektrometer (Protonen-Larmor-Frequenz 300 MHz) der Firma *Bruker Biospin* durchgeführt. Alle angegebenen chemischen Verschiebungen (δ) wurden in ppm relativ zum Restprotonensignal des verwendeten Lösemittels angegeben. Die Abkürzungen der Multipletts folgen den gängigen Benennungen (singulett (s), duplett (d), triplett (t) quartett (q) und multipllett (m)). Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molsieb getrocknet und unter Argon aufbewahrt.

Die Elementaranalysen der erstellten Substanzen wurden im Mikroanalyselabor des Instituts für Anorganische Chemie der TU München durchgeführt. Die Verbrennungsanalysen von C, H und N wurden auf einem Vario EL Elementaranalysator der Firma *Elementar* durchgeführt. Die Messungen von ESI-MS wurden auf einem LC-MS 500 Massenspektrometer der Firma *Varian* durchgeführt. Die Messlösungen bestanden aus Isopropanol oder Hexan. Gemessen wurde im Fluss von Isopropanol mit 70 keV positiver und negativer Anregung.

GC-MS Messungen wurden auf einem Varian Saturn 2100T GC-MS System mit einer Varian Factorfour capillar-Kolonnen VF-5ms 30 m \times 0.25 mm durchgeführt. Die Quantifizierungen wurden durch Integration der Signalfäche erhalten. Kalibriergeraden wurden durch Messung von verschiedenen Verhältnissen der gemessenen Substanzen erhalten.

Analysen zur Bestimmung der Temperaturstabilität wurden an einer TGA-Q5000 der Firma TA Instruments bestimmt. Diese wurden mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt und mit der Software TA Universal Analysis ausgewertet. TGA-MS-Messungen wurden an dem

gleiches Gerät mit einem angeschlossenen Hiden Analytical RC RGA Massenspektrometer durchgeführt.

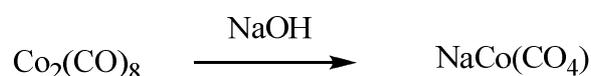
Untersuchungen bezüglich Kristallinität und Glasübergangspunkt wurden an einer DSC-Q2000 der Firma TA Instruments mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min durchgeführt. Sofern andere Heiz- und Kühlraten verwendet wurden, sind diese angegeben. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software TA Universal Analysis.

Infrarot-Spektren wurden auf einem Bruker IFS55 FT-IR Spektrometer gemessen. Luftempfindliche Proben wurden in der Glovebox vorbereitet und als KBr-Pressling oder Nujol-Verreibung analysiert. Bei FIR Spektren wurden die Proben im Mörser fein gemörsert und auf Frischhaltefolie (ALDI) aufgetragen. Anstelle der KBr-Fenster am Spektrometer wurde dieselbe Folie angebracht.

6.2 *Ab-initio* Berechnungen

Berechnungen der chemischen Verschiebungstensoren wurden mit dem Programm Gaussian 03^[119] oder Turbomole 6^[121] durchgeführt. Die Gaussian-Rechnungen wurden auf einem ASUS-Notebook mit Intel Core (1,66 GHz) durchgeführt, die Turbomole 6 auf einem 64-bit AMD Opteron Cluster. Die Geometrien wurden auf B3LYP oder RI-MP2 Level mit 6-31G bzw TZVP Basissätzen optimiert. Chemische Tensoren wurden mit der GIAO Methode mit MP2 Level und gleichen Basissätzen berechnet. Die experimentellen ¹¹B chemischen Verschiebungen wurden relativ zu BF₃OEt₂ (0 ppm) bestimmt. Die Werte der theoretischen chemischen Abschirmungen wurden berechnet, indem man die isotropen Abschirmungswerte von B₂H₆ mit $\sigma_{\text{iso}} = 16.6$ ppm (relativ zu BF₃OEt₂) von den isotropen Abschirmparametern der zu bestimmenden Substanz subtrahiert.

6.3 Natriumtetracarbonylcobaltat

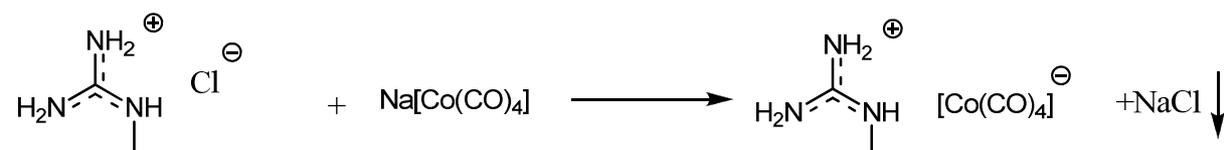


2 g (5,85 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ werden in 20 ml THF gelöst. Anschließend werden im Argon-Gegenstrom 2 g (8,5 eq) NaOH zugegeben und die entstehende Suspension so lange gerührt, bis sich das THF entfärbt und ein violetter Niederschlag entstanden ist. Das Lösungsmittel wird vom Niederschlag abfiltriert und im Vakuum entfernt. Es entsteht $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ in quantitativen Ausbeuten.^[253]

6.4 Standardvorschrift für die Synthese der kobalthaltigen Ionischen Flüssigkeiten

1 g (5.2 mmol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{CO})_4]$ werden in der Glove-Box in absolutem THF gelöst. Unter Rühren werden zwei Äquivalente des gewünschten Chloridsalzes (Methylguanidiniumchlorid, Triazolium-chlorid oder Butyl-methyl-imidazoliumchlorid) zugegeben und 18 Stunden im Dunkeln gerührt. Die organische Phase wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die entstehende Flüssigkeit wird zweimal mit Diethylether gewaschen. Das Produkt wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ im Gefrierschrank gelagert.

6.4.1 N-Methyl-Guanidinium tetracarbonylcobaltat (1)



Ausbeute: 81 % einer leicht gelben Flüssigkeit.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ (ppm) = 5.94-6.57 (br, 5 H), 2.91 (s, 3 H).

^{13}C -NMR (75,5 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ (ppm) = 157.5, 26.3. Das CO-Signal konnte in Übereinstimmung mit der Literatur nicht detektiert werden.^[148]

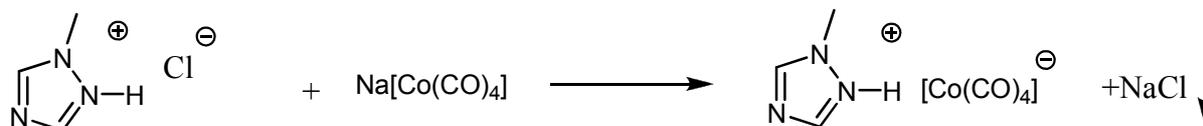
IR (KBr, 20°C): ν ($1/\text{cm}$) = 799, 1657 (C=N), 1882 (C-O), 2016 (C-O), 3020-3478.

ESI-MS (Isopropanol): Positiver Modus: m/z: 73.1. Negativer Modus: m/z: 170.8 ($\text{Co}(\text{CO})_4^-$), 142.8($\text{Co}(\text{CO})_3^-$), 114.8($\text{Co}(\text{CO})_2^-$).

$T_g = -82\text{ }^\circ\text{C}$.

$T_m = -31\text{ }^\circ\text{C}$.

6.4.2 1-Methyl-triazolium tetracarbonylcobaltat (2)



Ausbeute: 69 % als gelbe Flüssigkeit.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ (ppm) = 8.80 (s, 1H), 8.32 (s, 1H), 4.02 (s, 3H). *

^{13}C NMR (75,5 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ (ppm) = 148.0, 143.7, 36.0. Das CO-Signal konnte in Übereinstimmung mit der Literatur nicht detektiert werden.^[148]

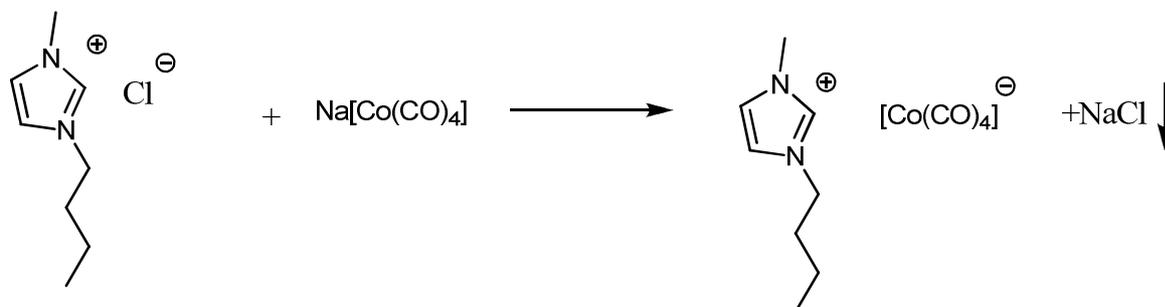
IR (KBr, 20°C): ν (1/cm) = 1881 (C-O), 2008 (C-O), 2961 (C-H), 3146 (C-H).

ESI-MS (Isopropanol): Positiver Modus: m/z : 84 (Methyltriazolium⁺), 73. Negativer Modus: m/z : 170.8 ($\text{Co}(\text{CO})_4^-$), 142.8 ($\text{Co}(\text{CO})_3^-$), 114.8 ($\text{Co}(\text{CO})_2^-$).

$T_g = -88$ °C.

*Wie in der Literatur beschrieben, ist das Proton nicht zwingend im NMR-Spektrum sichtbar.^[69, 152]

6.4.3 1-Butyl-3-methylimidazolium tetracarbonylcobaltate (3)



Ausbeute: 89 % als braune Flüssigkeit.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ (ppm) = 9.32 (br, 1H), 7.58 (br, 2H), 4.26 (t, 2H), 3.98 (br, 3H), 1.88 (br, 2H), 1.39 (m, 2H), 0.97 (t, 3H).

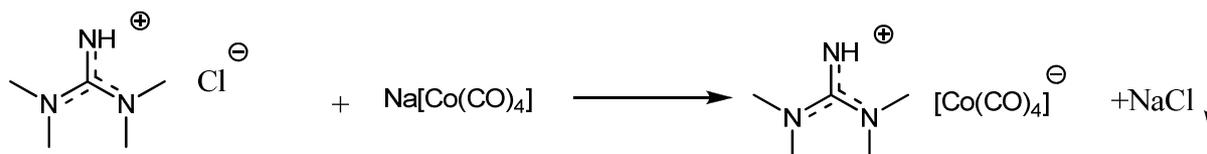
^{13}C NMR (75,5 MHz, CD_2Cl_2 , RT): δ (ppm) = 138.5, 124.7, 123.4, 50.4, 36.6, 33.2, 20.4, 14.0. Das CO-Signal konnte nicht detektiert werden.^[148]

IR (KBr, 20°C): ν (1/cm) = 1569, 1875 (C-O), 2008 (C-O), 2964, 3114, 3161.

ESI-MS (Isopropanol): Positiver Modus: m/z: 139.1 (BMIM⁺), 83.0. Negativer Modus: m/z: 170.8 (Co(CO)₄⁻), 142.8 (Co(CO)₃⁻), 114.8 (Co(CO)₂⁻).

T_g = -74 °C.

6.4.4 *N,N'*-tetramethyl-guanidinium tetracarbonylcobaltate (4)



Ausbeute: 45 % als blaue Flüssigkeit.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ (ppm) = 3.22 (s, 12 H), 7.27 (s, 2 H).

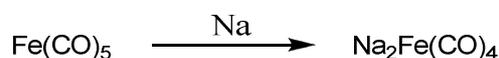
¹³C-NMR (75,5 MHz, CD₂Cl₂, RT): δ (ppm) = 163.7, 40.2. Das CO-Signal konnte nicht detektiert werden.^[148]

IR (KBr, 20°C): ν (1/cm) = 744, 1541 (C=N), 1882 (C-O), 2004 (C-O), 2854-2957 (C-H), 3122 (N-H).

ESI-MS (Isopropanol): Positiver Modus: 73.1. Negativer Modus: 170.8 (Co(CO)₄⁻), 142.8 (Co(CO)₃⁻), 114.8 (Co(CO)₂⁻).

T_g = -64 °C.

6.5 Natriumtetracarbonylferrat (Collman's Reagenz)



655,2 mg (28,5 mmol, 1 äquiv.) Natrium werden in einem 500 mL Kolben vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. 3,74 g (29,2 mmol) Naphtalin werden in 190 mL getrocknetem THF gelöst und mittels Kanüle in den 500 mL Kolben überführt. Nach vollständiger Zugabe wird die sich langsam tiefgrün färbende Lösung 2 h bei 0 °C gerührt. Die Lösung wird anschließend auf -70 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von 30 min wird langsam eine Lösung aus 1,85 mL (13,7 mmol, 1 Äq.) Fe(CO)₅ in getrocknetem THF zu der Natriumnaphthalidlösung hinzugegeben.

Die beige Lösung wird 1 h gerührt und auf RT aufgewärmt. Das Rohprodukt wird anschließend mit 100 mL Pentan gefällt und 30 min gerührt, bevor die Flüssigkeit abfiltriert wird. Das weißbraune Rohprodukt wird in der Glovebox mit 20 mL Pentan gewaschen. Es werden 2,52 g des weißen Produkts als instabiler Feststoff erhalten.

6.6 Natriumhydridotetracarbonylferrat



1,803 g (8,4 mmol, 1 äquiv) Dinatriumtetracarbonylferrat werden in 120 mL THF gelöst, mit 3,529 g (42 mmol, 5 äquiv) Natriumhydrogencarbonat versetzt und über Nacht gerührt. Die gelblich braune Lösung wird mit Hilfe eines Spritzenfilters vom weißen Rückstand abgetrennt und am Vakuum bis zur Trockene eingeengt. Es werden 1,602 g (99%) des weißbraunen Produkts erhalten. Das extrem luftempfindliche und als Feststoff instabile Natriumhydridoferrat färbt sich in der Glovebox unter Argonatmosphäre nach kurzer Zeit rötlich.

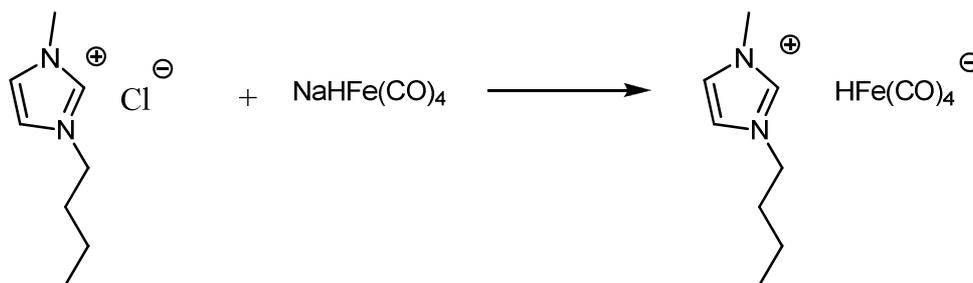
¹H - NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -8,84 (s, H).

¹³C - NMR (75,5 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 223,0 (s, CO).

Elementaranalyse: H: 1,59% (0,53%), C: 10,79% (25,04%).

IR: keine Übereinstimmung mit Literatur. Produkt zuvor zerfallen.

6.7 FeH(CO)₄[BMIM]



437 mg (2,5 mmol, 2 äquiv) 1-Methyl-3-butylimidazoliumchlorid und 240 mg (1,25 mmol, 1 äquiv) Natriumhydridotetracarbonylferrat werden in einem Kolben vorlegt und 30 mL getrocknetes THF hinzugegeben. Nach 12 h wird die gelbe Reaktionslösung mittels Spritzenfilter zweimal vom weißen Bodensatz getrennt und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Es werden 200 mg (52 %) des gelben, zähflüssigen Produkts erhalten.

^1H - NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -8,94 (s, 1 H), 0,97 (t, 3 H, CH_2CH_3), 1,39 (m, 2 H, CH_2CH_3), 1,88 (m, 2 H, CCH_2CH_2), 3,98 (s, 3 H, CCH_3), 4,26 (t, 2 H, CCH_2), 7,58 (d, 2 H, CHCH), 9,32 (br, 1 H, NCHN).

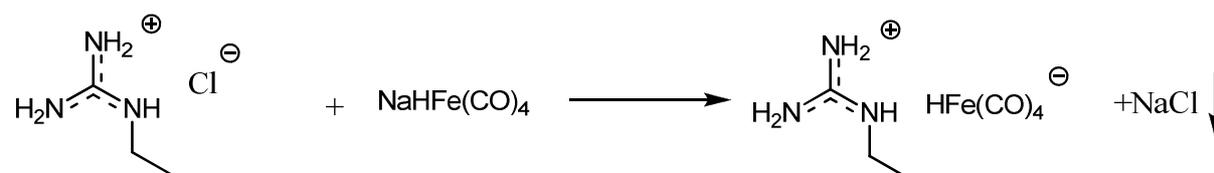
^{13}C - NMR (75,5 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14,0 (s, CH_2CH_3), 20,4 (s, CH_2CH_3), 33,2 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 36,6 (s, CH_3), 50,4 (s, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 123,4 (s, CH), 124,7 (s, CH), 138,5 (s, CH), 222,4 (d, CO)

IR : 1997 (m), 1971 (s, CO), 1922 (m, CO), 1865 (s, CO), 1667 (s), 1571 (m), 1464 (m).

Elementaranalyse: C = 51,90 % (46,78%); H = 6,76 (5,23); N = 9,01% (9,09%)

DSC: $T_g = -68,3$ °C

6.8 $\text{FeH}(\text{CO})_4$ -Ethylguanidinium



960 mg (7,8 mmol, 2 äquiv) 1-Ethylguanidinhydrochlorid und 749 mg (1,25 mmol, 1 äquiv) Natriumhydridotetracarbonylferrat werden in einem Kolben vorlegt und mit 30 mL getrocknetem THF versetzt. Nach 12 h wird die gelbe Reaktionslösung mittels Spritzenfilter vom weißen Bodensatz getrennt und im Vakuum bis zur Trockene eingengt. Es werden 851 mg (84%) des hellroten Produkts erhalten.

^1H - NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -8,91 (s, 0,5 H, FeH), 1,19 (t, 3 H, CH_2CH_3), 1,40 (br, 0,4 H, CH_2NH), 3,39 (br, 2 H, CH_2CH_3), 3,58 (br, 4 H, NH_2CNH_2)

^{13}C - NMR (75,5 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 220 ppm

Elementaranalyse: C = 35,74 % (32,71%); H = 5,68% (4,31%); N = 20,67% (16,35%)

DSC: T_g = -59,73 °C

6.9 Standardvorschrift für Hydrierungen mit Ionischen Flüssigkeiten

In einen ausgeheizten Autoklav werden Benzophenon 1 mol-% Katalysator in 4 mL THF unter Argonatmosphäre gegeben. Anschließend wird unter Argongegenstrom der Reaktor geschlossen. Der Autoklav wird mit der gewünschten Menge Wasserstoff befüllt und auf Reaktionstemperatur erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Reaktor abgekühlt und der Wasserstoffdruck langsam abgelassen. Die Umsätze werden durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

6.10 Synthese von N-Isopropylimin



51,4 mL (0,6 mol, 1,5 äquiv) Isopropylamin und 29,4 mL (0,4 mol, 1 äquiv.) Aceton werden in einem 100 mL Kolben gegeben und langsam mit 0,17 mL konz. HCl versetzt. Die Reaktionslösung wird dann 20 h bei RT am Rückflusskühler gerührt, bevor die Lösung mit 8 g Natriumhydroxid versetzt und wiederum 2 h gerührt wird. Im Scheidetrichter wird die wässrige Phase abgetrennt und das Rohprodukt in Anwesenheit von 1,4 g Natriumhydroxid bei Normaldruck (91-92 °C) destilliert. Es werden 18 g (45%) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

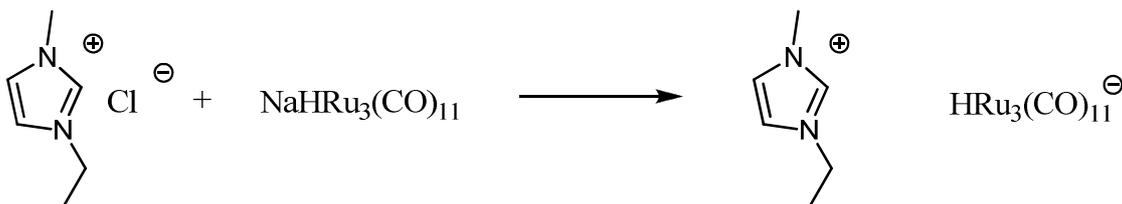
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1,03 (d, 6 H, CH₃CH), 1,76 (s, 3 H, CCH₃), 1,90 (s, 3 H, CCH₃), 3,52 (septett, 1 H, CH₃CH)

6.11 Na[HRu₃(CO)₁₁]



Die Reaktion wird unter Standardschlenkbedingungen durchgeführt. In einem 250 mL Schlenk Kolben löst man 1,0 g (1.56 mmol, 1.0 eq.) Ru₃(CO)₁₂ und 250 mg (6.24 mmol, 4.0 eq.) NaBH₄ in 100 mL trockenem THF. Die Lösung, die sich rot verfärbt, wird für 30 min bei 25 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und anschließend wird das überschüssige Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält Na[HRu₃(CO)₁₁] als oranges Pulver in quantitativer Ausbeute.

6.12 [EMIM][HRu₃(CO)₁₁]



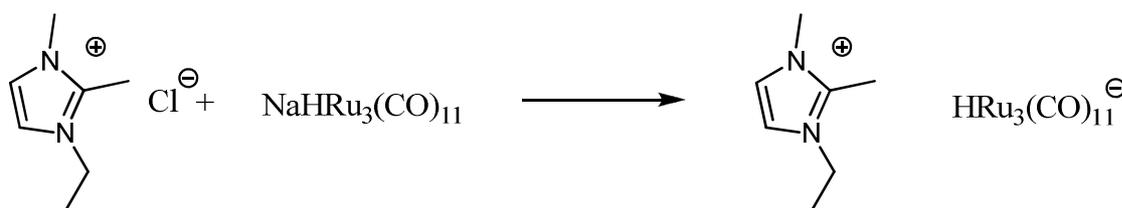
200 mg (0.32 mmol, 1.0 eq.) Na[HRu₃(CO)₁₁] werden mit 55.4 mg (0.38 mmol, 1.2 eq.) [Emim]Cl in 10 mL trockenem Methanol gelöst und für 1 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und löst den Rückstand in trockenem THF. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das überschüssige Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach der Umkristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan (1:1) erhält man das Produkt als roten Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, d⁸-THF, 300 K) δ (ppm) = 9.08 (s, 1H, EtNCHNMe), 7.61 (d, 2H, ³J = 18.5 Hz, EtNCHCHNMe), 4.31 (q, 2H, ³J = 7.3 Hz, NCH₂CH₃), 3.97 (s, 3H, NCH₃), 1.54 (t, 3H, ³J = 7.3 Hz, NCH₂CH₃), -12.55 (s, 1H, RuH)

T_m: 91 °C

IR-Spektrum: 3136 cm^{-1} (C-H-Wasserstoffvalenzschwingung), 2954 cm^{-1} (N-CH₃-Wasserstoffvalenzschwingung), 1924 cm^{-1} (CO-Schwingung), 1620 cm^{-1} (N=C-Schwingung)
 Elementanalyse: *Berechnet*: C: 29.31, H: 1.91, N: 3.80 *Gefunden*: C: 31.46, H: 2.10, N: 4.53
 ESI-TOF: *Berechnet*: m/z ([HRu₃(CO)₁₁]⁻) = 613.67 (100%), 611.67 (87.8%), 610.67 (72.7%) *Gefunden*: 557.5 (- 2CO), 529.6 (- 3CO), 501.5 (- 4CO), 473.6 (- 5CO), 445.6 (-6CO)

6.13 Emmim[HRu₃(CO)₁₁]



200.0 mg (0.32 mmol, 1.0 eq.) Na[HRu₃(CO)₁₁] werden mit 61.1 mg (0.38 mmol, 1.2 eq.) [Emmim]Cl in 10 mL trockenem Methanol gelöst und für 1 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und löst den Rückstand in trockenem THF. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das überschüssige Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Produkt als braunen Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, d⁸-THF, 300 K) δ (ppm) = 7.53 (d, 2H, ³J = 7.3 Hz, EtNCHCHNMe), 4.22 (q, 3H, ³J = 7.3 Hz, NCH₂CH₃), 3.85 (s, 3H, NCH₃), 3.26 (s, 3H, EtNCCH₃), 1.46 (t, 3H, ³J = 7.3 Hz, NCH₂CH₃), -12.55 (s, 1H, RuH)

¹³C-NMR (75,5 MHz, d⁸-THF, 300K) = δ (ppm) = 181.0 (RuCO), 142.0 (N₂CCH₃) 123.7 (EtNCHCHNMe), 121.5 (EtNCHCHNMe), 50.1 (NCH₃), 35.4 (NCH₂CH₃), 15.3 (N₂CCH₃), 9.4 (NCH₂CH₃)

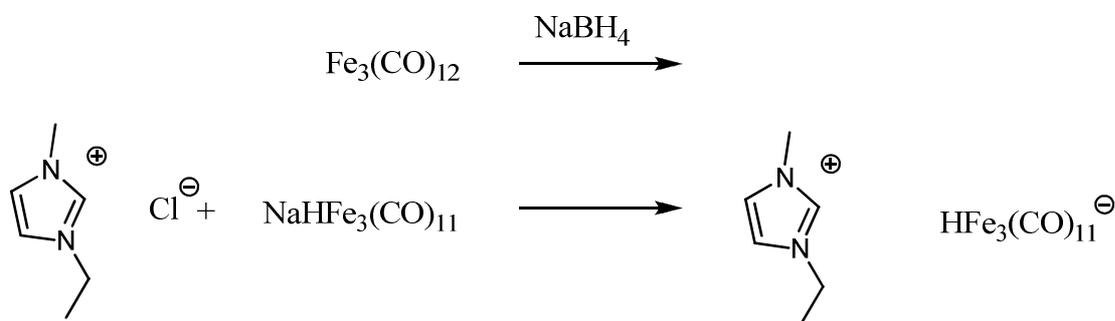
T_m: 81 °C

IR-Spektrum: 3151 cm^{-1} (C-H-Wasserstoffvalenzschwingung), 2924 cm^{-1} (N-CH₃-Wasserstoffvalenzschwingung), 2804 cm^{-1} (C-H-Wasserstoffvalenzschwingung), 1940 cm^{-1} (CO-Schwingung), 1620 cm^{-1} (N=C-Schwingung)

Elementanalyse: *Berechnet*: C: 28.22, H: 1.67, N: 3.87 *Gefunden*: C: 30.69, H: 2.52, N: 5.85

ESI-TOF: *Berechnet*: m/z ([HRu₃(CO)₁₁]⁻) = 613.67 (100%), 611.67 (87.8%), 610.67 (72.7%) *Gefunden*: 613.2, 555.5 (- 2 CO), 502.6 (- 4 CO), 474.6 (- 5 CO),

6.14 Emim[$\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$]



In einem 250 mL Schlenkkolben werden 1,0 g (1.99 mmol, 1.0 eq.) $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in 100 mL trockenem THF gelöst und 300 mg (7.96 mmol, 4.0 eq.) NaBH_4 zugegeben. Die Lösung, die sich nach dunkelrot verfärbt, wird für 30 min bei 25 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird filtriert und anschließend wird das überschüssige Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält $\text{Na}[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ als rotes Pulver in quantitativer Ausbeute.

200.0 mg (0.40 mmol, 1.0 eq.) $\text{Na}[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$ werden mit 70.3 mg (0.48 mmol, 1.2 eq.) $[\text{Emim}]\text{Cl}$ in 10 mL trockenem Methanol gelöst und für 1 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und löst den Rückstand in trockenem Tetrahydrofuran. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das überschüssige Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält das Produkt als dunkelroten Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, d^8 -THF, 300 K) δ (ppm) = 8.87 (s, 1H, EtNCHNMe), 7.61 (d, 2H, $^3J = 17.4 \text{ Hz}$, EtNCHCHNMe), 4.31 (q, 2H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, NCH₂CH₃), 3.97 (s, 3H, NCH₃), 1.55 (t, 3H, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, NCH₂CH₃), -8.93 (s, 1H, FeH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75,5 MHz, d^8 -THF, 300K) δ (ppm) = 222.5 (d, $J = 2.4 \text{ Hz}$, FeCO), 137.2 (EtNCHNMe), 125.0 (EtNCHCHNMe), 123.3 (EtNCHCHNMe), 46.0 (NCH₂CH₃), 36.7 (NCH₃), 15.7 (NCH₂CH₃)

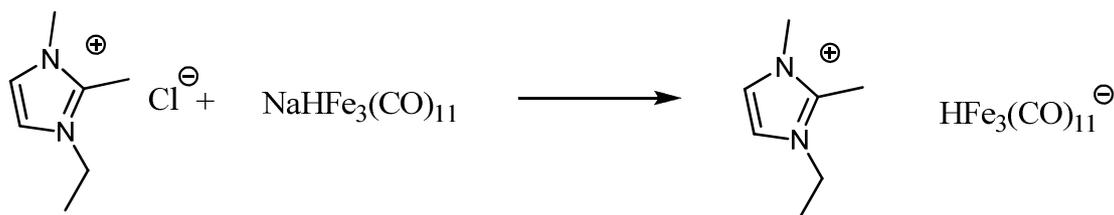
T_m : > 98 °C

IR-Spektrum: 3136 cm^{-1} (C-H-Wasserstoffvalenzschwingung), 2924 cm^{-1} (N-CH₃-Wasserstoffvalenzschwingung), 1849 cm^{-1} (CO-Schwingung), 1575 cm^{-1} (N=C-Schwingung),

Elementanalyse: *Berechnet*: C: 34.74, H: 2.06, N: 4.77 *Gefunden*: C: 38.71, H: 3.56, N: 6.92

ESI-TOF: m/z ($[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$) = 416.6 (- 2 CO), 388.6 (- 3 CO), 360.6 (- 4 CO), 280.7 (- 7 CO oder - Fe(CO)₅)

6.15 Emmim[$\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$]



200 mg (0.40 mmol, 1.0 eq.) Na[$\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$] werden mit 77.6 mg (0.48 mmol, 1.2 eq.) [Emmim]Cl in 10 mL absolutem Methanol gelöst und für 1 h gerührt. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel im Vakuum und löst den Rückstand in absolutem Tetrahydrofuran. Die Reaktionsmischung wird filtriert und das überschüssige Lösungsmittel im Vakuum entfernt und man erhält das Produkt als dunkelroten Feststoff.

¹H-NMR (300 MHz, d⁸-THF, 300 K) δ (ppm) = 7.48 (d, 2H, ³J = 7.8 Hz, EtNCHCHNMe), 4.22 (q, 2H, ³J = 7.3 Hz, NCH₂CH₃), 3.85 (s, 3H, NCH₃), 2.68 (s, 3H, EtNCCH₃NMe), 1.46 (t, 3H, ³J = 7.3 Hz, NCH₂CH₃), -14.84 (s, 1H, FeH)

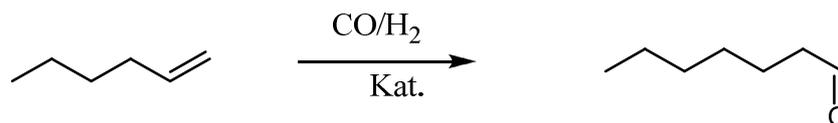
T_m: 87 °C

IR-Spektrum: 3151 cm⁻¹ (C-H-Wasserstoffvalenzschwingung), 2954 cm⁻¹ (N-CH₃-Wasserstoffvalenzschwingung), 1894 cm⁻¹ (CO-Schwingung)

Elementanalyse: *Berechnet*: C: 35.92, H: 2.34, N: 4.65 *Gefunden*: C: 38.88, H: 3.64, N: 6.01

ESI-TOF m/z ([$\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}$]⁻) = 392.5 (- 3 CO), 336.7 (- 5 CO), 308.8 (- 6 CO), 280.8 (- 7 CO oder - Fe(CO)₅).

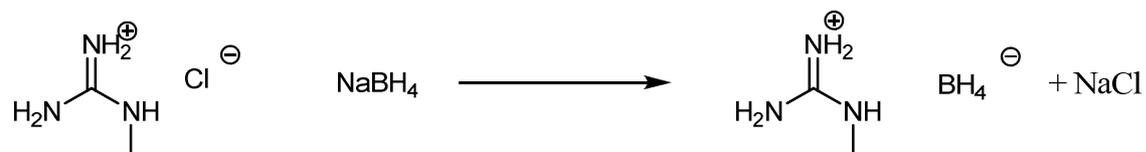
6.16 Standard Hydroformylierungsreaktion



Ein 100 ml Stahlautoklav wird mit 0.4 mmol Katalysator und 10 ml Hexan gefüllt. Der CO/H₂ – Druck wird auf die verwendeten Verhältnisse und Drücke eingestellt es wird und auf 120 °C erhitzt. Nach der jeweiligen Zeit wird der Reaktor abgekühlt und der Druck

abgelassen. 1 µl des Reaktionsgemisches wird in 2 ml Undecan gelöst und mit GC-MS analysiert.

6.17 Methylguanidinium Borhydrid



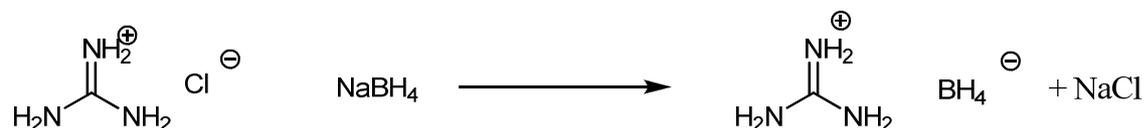
Methylguanidinium Chlorid (3 g) und Natrium Borhydrid (1.06 g) werden in 20 ml THF bei 0 °C unter Argon 18 Stunden gerührt. Die organische Phase wird durch Filtration vom Feststoff entfernt. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird die entstandene Flüssigkeit mit Diethylether gewaschen. Es entstehen 1.9 g (81 %) der Substanz als gelblich viskose Flüssigkeit.

¹H-NMR (CD₂Cl₂ als externer Standard, 300 MHz) δ (ppm) = 6.78 (s, 5H, NH₂), 3.07 (s, 3H, CH₃), 0.11 (q, 4H, *J* = 79.2 Hz, BH₄)

¹¹B-NMR (CD₂Cl₂ als externer Standard, 300 MHz) δ (ppm) = -37 (Quintett, *J* = 80.9 Hz, BH₄);

FTIR: 3327-3176 cm⁻¹ (N-H); 2244 cm⁻¹ (B-H); 1646-1620 cm⁻¹ (C-N, N-H); 1166 cm⁻¹ (CH₃-N); 1084 cm⁻¹ (B-H); 604 cm⁻¹ (N-H).

6.18 Guanidinium Borhydrid



3 g Guanidinium Chlorid und 1,3 g Natrium Borhydrid werden in 20 ml THF suspendiert und bei 0 °C 18 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Feststoffs entstehen zwei Phasen. Die obere Phase wird entfernt. Nach entfernen des Lösungsmittels der unteren Phase entsteht ein Feststoff der mit Diethylether gewaschen wird. Es entstehen 2 g (80 %) eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz) δ (ppm) = 6.93 (s, 6H, NH_2), 0.13 (q, 4H, $J = 81.2$ Hz, BH_4);

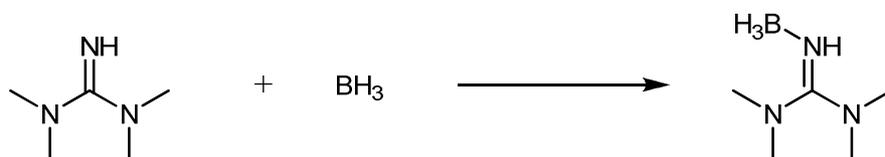
$^{11}\text{B-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz) δ (ppm) = -40 (p, $J = 81.5$ Hz, BH_4);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN , 300 MHz): δ (ppm) = 157.9;

FTIR (KBr): 3150-3399 cm^{-1} (N-H); 2384, 2291, 2223 cm^{-1} (B-H); 1641-1741 cm^{-1} (C-N, NH); 1125 cm^{-1} (B-H); 516 cm^{-1} (N-H).

Elementaranalyse: *Berechnet*: C: 17,00, H: 12,80, N: 55,29 *Gefunden*: C: 16,30, H: 13,45, N: 56,09

6.19 1,1,3,3-Tetramethylguanidinboran



Eine Lösung aus $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{NMe}_3$ (0.42 g, 5.7 mmol) in THF (30 mL) wird über eine Kanüle langsam in eine Lösung aus 1,1,3,3-tetramethylguanidine (644 mg, 5.6 mmol) in Toluol (20 mL) gegeben. Bei -20 °C fallen farblose Kristalle des Produkts aus.^[254]

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz) δ (ppm) = 4.57 (s, 1 H, NH), 2.78 (br. q, $J = 95$ Hz, 3 H, BH_3), 2.53 (s, 6 H, Me2N), 1.78 (s, 6 H, Me2N).

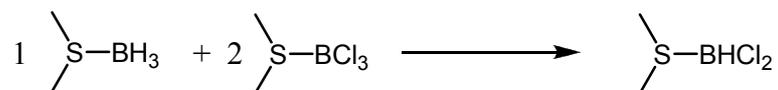
$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , 128 MHz): δ (ppm) = -19.5 (q, $J = 93$ Hz, BH_3).

MS (EI+): m/z (%) = 128.2 [$\text{C}_5\text{H}_{15}\text{BN}_3$] $^+$, 126.2 [$\text{C}_5\text{H}_{13}\text{BN}_3$] $^+$

6.20 Allgemeine Synthese für Halogenborane

Im jeweiligen Verhältnis werden $\text{X}_3\text{B-SMe}_2$ und $\text{H}_3\text{B-SMe}_2$ in einem Kolben gemischt. Die Suspension wird bei der gewünschten Reaktionstemperatur 16 Stunden gerührt, bis alles $\text{X}_3\text{B-SMe}_2$ abreagiert hat.

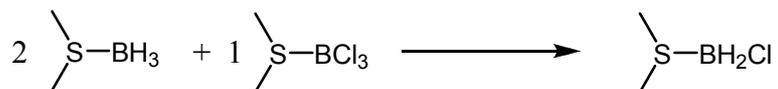
6.20.1 Dimethylsulfid-Dichlorboran



Reaktionstemperatur: Raumtemperatur

^{11}B -NMR (CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 2,2 (d, $J^{\text{BH}} = 157$ Hz)

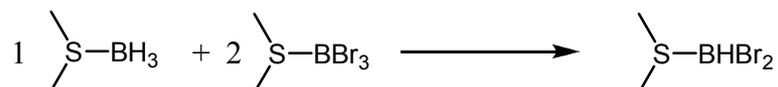
6.20.2 Dimethylsulfid-Monochlorboran



Reaktionstemperatur: 40 °C

^{11}B -NMR (CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 6,7 (t, $J^{\text{BH}} = 130$ Hz)

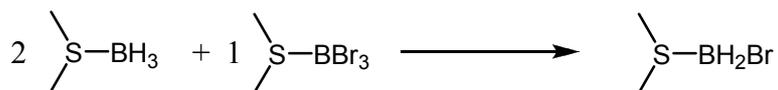
6.20.3 Dimethylsulfid-Dibromboran



Reaktionstemperatur: Raumtemperatur

^{11}B -NMR (CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 7.3 (d, $J^{\text{BH}} = 160$ Hz)

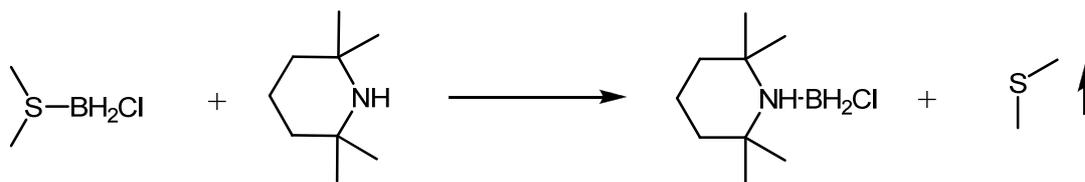
6.20.4 Dimethylsulfid-Monobromboran



Reaktionstemperatur: 65 °C

^{11}B -NMR (CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 10.6 (d, $J^{\text{BH}} = 130$ Hz)

6.20.5 Chloroboran- 2,2,6,6- tetramethylpiperidinkomplex



3 g (27,17 mmol) Monochloroboranmethylsulfidkomplex werden in *n*-Pentan gelöst. Anschließend werden 4,22 g (29,89 mmol) 2,2,6,6- Tetramethylpiperidin langsam zugegeben. Nach 24 h ständigen Rührens, wird die entstandene Suspension vom Lösemittel befreit. Das Produkt entsteht quantitativ (5,1 g, 26,91 mmol) als ein weißer Feststoff.

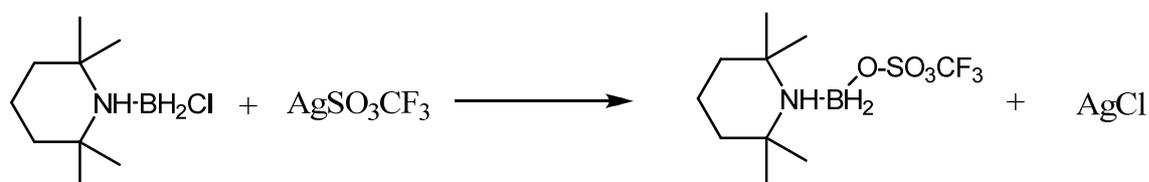
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT): δ [ppm] = 1,34 (s, 6H, CH_3); 1,51 (s, 6H, CH_3).

$^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , RT): δ [ppm] = -3,78 (t, $J_{\text{BH}} = 123,56$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , RT) δ [ppm] = 16,6 (s, 2C); 21,6 (s, 2C); 32,5 (s, 2C); 40,5 (s, 2C); 60,4 (s, 1C).

EI-MS: (m/z): 188.2 (M-H), 126, 69.

6.20.6 2,2,6,6- Tetramethylpiperidin-trifluormethylsulfonylboran



1 g (5,28 mmol) Chloroboran-2,2,6,6-Tetramethylpiperidinkomplex werden in Chloroform gelöst. Anschließend werden 1,49 g (5,80 mmol) Silbertrifluormethansulfonat unter Rühren zugegeben. Nach 24 h ständigen Rührens und anschließender Zentrifugation, wird das Lösemittel abgezogen. Es erfolgt eine Umkristallisation des gewonnenen Feststoffs aus Toluol. Zuletzt wird das Lösemittel abgegossen und der Feststoff getrocknet. Ausbeute: 0,30 g (18 %) eines weißen Pulvers.

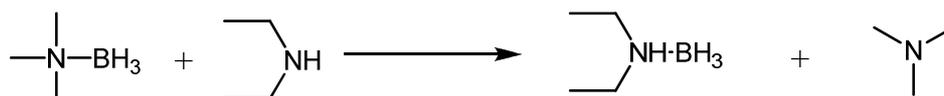
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 0,85 (s, 6H), 1,21 (s, 6H)

$^{11}\text{B-NMR}$ (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 1,32 (t, $J_{\text{BH}} = 114,94$ Hz)

^{13}C -NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 20,1 (s, 2C); 20,7 (s, 2C); 21,5 (s, 2C); 39,2 (s, 2C); 60,2 (s, 1C)

EI-MS: (m/z): 302.1 (M^+), 152.2 (M-OTf), 69 (CF_3).

6.20.7 Boran-diethylamin



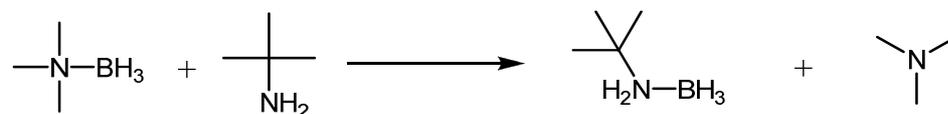
2,00 g (27,4 mmol) Boran-trimethylaminkomplex werden in Toluol gelöst. Anschließend werden 6,02 g (82,3 mmol) Diethylamin unter Rühren zugetropft. Nach 24 h ständigen Rührens wird schließlich das Lösemittel abgezogen. Die nicht abdampfbare Suspension wird danach zur Abtrennung des entstandenen Feststoffs zentrifugiert (Ausbeute: 2 mL Flüssigkeit).

^1H - NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 1,20 (t, 4H, $J_{\text{HH}} = 7,30$ Hz); 2,38 (d, 6H, $J_{\text{HH}} = 14,88$ Hz)

^{11}B - NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = -7,80 (q, $J_{\text{BH}} = 97,89$ Hz, Edukt); -16,30 (q, $J_{\text{BH}} = 97,33$ Hz, Produkt)

^{13}C - NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 11,7 (s, 2C); 49,1 (s, 2C)

6.20.8 Boran-*tert.*-Butylamin



2,00 g (27,42 mmol) Boran-trimethylaminkomplex werden in Toluol gelöst. Anschließend werden 6,02 g (82,25 mmol) *tert.*-Butylamin unter Rühren zugetropft. Nach 24 h ständigen Rührens wird schließlich das Lösemittel abgezogen (Ausbeute: 1,71 g weißes Pulver).

Nach einer Umkristallisation aus einem *n*-Pentan/Toluol-Gemisch erhält man die gewünschte Reinheit (Ausbeute: 0,53 g weißes Pulver).

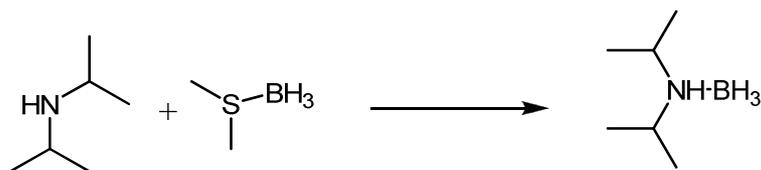
^1H - NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 0,93 (s, 9H, tert. Butyl)

^{11}B - NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = -22,35 (q, $J_{\text{BH}} = 95,30$ Hz)

^{13}C - NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 27,9 (s, 1C); 52,7 (s, 3C)

EI-MS: (m/z): 86.1 (M^+), 57.1 (t-Bu)

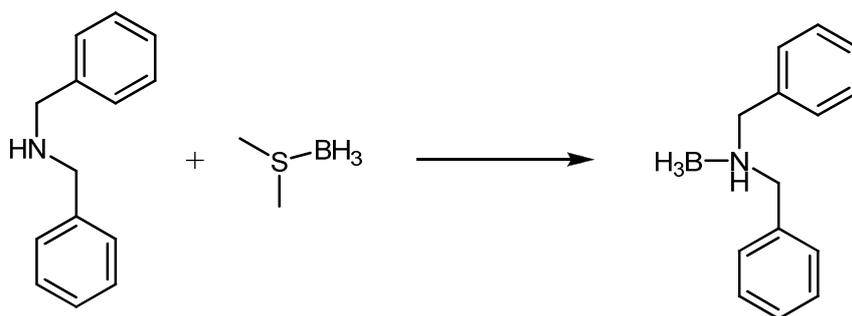
6.20.9 Boran-diisopropylaminkomplex



2,00 g (26,33 mmol) Boran-dimethylsulfidkomplex werden in *n*-Pentan gelöst. Anschließend werden 5,33 g (52,65 mmol) Diisopropylamin langsam unter Rühren zugegeben. Nach 24 h ständigen Rührens wird das Lösemittel abgezogen. Der beim vollständigen Abzugs des Lösemittels entstandene weiße Feststoff verflüssigt sich bei Raumtemperatur (Ausbeute: 3 mL klare Flüssigkeit).

^{11}B - NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = -20, 6 (q, $J_{\text{BH}} = 96,70$ Hz)

6.20.10 Boran-dibenzylamin



2,00 g (26,33 mmol; 2,6mL) Boran-methylsulfidkomplex werden in *n*-Pentan gelöst. Anschließend werden 5,19 g (26,31 mmol) Dibenzylamin zugegeben. Es erfolgt die sofortige Reaktion in Form einer Feststoffbildung. Die Reaktionssuspension wird für weitere 30 min

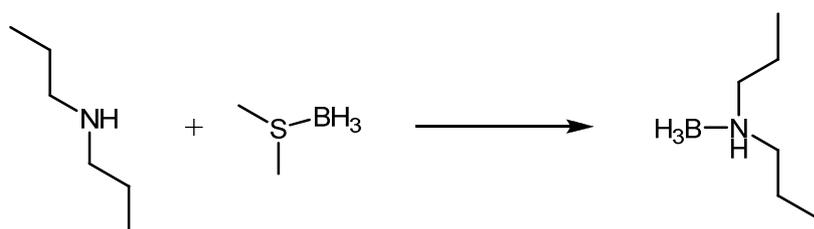
gerührt. Das Lösemittel wird abkanüliert und Feststoff getrocknet. Das Produkt entsteht quantitativ als weißes Pulver.

^1H - NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 3,69 (q, 3H, $J_{\text{HH}} = 6,55$ Hz); 4,08 (q, 3H, $J_{\text{HH}} = 6,12$ Hz), 7,16 (m); 7,24 (m)

^{11}B - NMR (C_6D_6 , RT): -4.71 ppm (q).

EI-MS: (m/z): 197 (M-BH₃).

6.20.11 Boran-dipropylamin

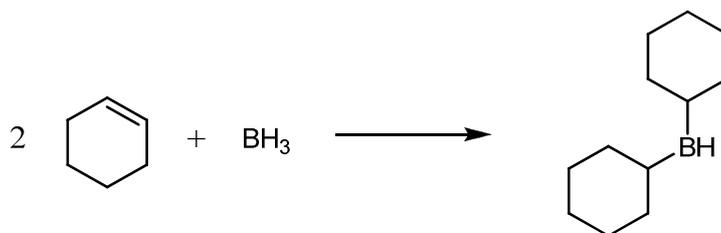


2,00 g (26,33 mmol; 2,6 mL) Boran-methylsulfidkomplex werden in *n*-Pentan gelöst. Anschließend werden 5,33g (52,67 mmol) Dipropylamin langsam zugetropft. Nach zweistündigem Rühren wird das Lösemittel entfernt. Es entsteht zunächst ein weißer Feststoff, der sich bei Raumtemperatur verflüssigt (Ausbeute: 2,09 g, 3 mL). Ausbeute: 69,0%

^1H - NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = 0,776 (t, 6H, $J_{\text{HH}} = 7,44$ Hz); 2,43 (m); 2,63 (m)

^{11}B - NMR (C_6D_6 , RT): δ [ppm] = -15,49 (q, $J_{\text{BH}} = 91,76$ Hz)

6.20.12 Dicyclohexylboran



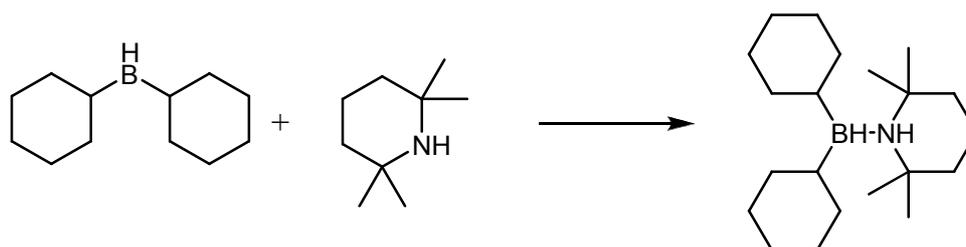
25 mL (25 mmol) Boran-THF-Komplex werden mit 5 mL (4,05 g, 25 mmol, 1 eq) Cyclohexen gemischt und drei Stunden lang gerührt. Es entsteht eine weiße Suspension, von

der das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird und anschließend durch Sublimation aufgereinigt. Es entstehen 3,6 g (20,2 mmol, 80,8 %) einer weißen kristallinen Substanz.

$^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 1.93 – 0.87 (m, 20H, $\text{B}(\text{Ph})_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (91 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 28.0, 27.8, 27.2, 26.1

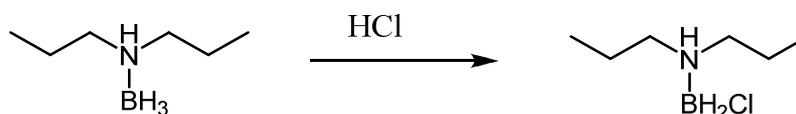
6.20.13 Dicyclohexylborantetramethylpiperidin



1,00 g (5,6 mmol) Dicyclohexylboran werden in 10 mL Pentan gelöst. Der Lösung wird bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 1,9 mL (1,58 g, 11,2 mmol, 2 eq) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin hinzugegeben und eine Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen. Es entsteht ein weißer Feststoff, der bei RT schmilzt und sich sofort zersetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) δ [ppm] = 1.99 (d, $J = 6.5$, 6H), 1.82 (s, 2H), 1.67 (d, $J=11.5$, 4H), 1.60 – 1.34 (m, 11H), 1.28 (s, 1H), 1.09 (t, $J = 6.9$, 3H).

6.20.14 Dipropylaminmonochlorboran



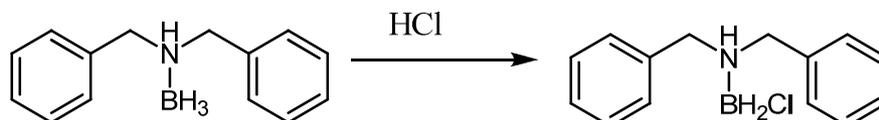
Unter Standardbedingungen werden 2,79 g (24,47 mmol) Dipropylaminboran in 200 mL Tetrachlormethan gelöst. Anschließend werden 20 mL (267 mmol) konz. Salzsäure zugegeben. Nach zehn Minuten werden die Phasen getrennt. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt. Im Kühlschrank entstehen weiße Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.17 (s, 1H), 2.70 – 2.36 (m, 4H), 1.68 – 1.46 (m, 4H), 0.84 – 0.69 (t, 6H).

^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -4.71 (t, $J=96.3$).

EI-MS: (m/z): 148,1 (M^+).

6.20.15 Dibenzylaminmonochlorboran



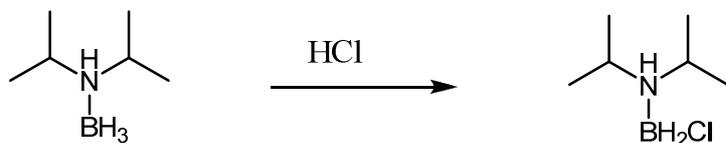
1,83 g (8,67 mmol) Dibenzylaminboran werden in 100 mL Tetrachlormethan gelöst. Hierzu werden 10 mL (133,5 mmol) konz. Salzsäure auf einmal gegeben. Nach zehn Minuten werden die Phasen im Scheidetrichter getrennt, dabei fällt weißer Niederschlag als Nebenprodukt an. Das Lösungsmittel der organischen Phase wird im Vakuum entfernt. Es entstehen weiße Kristalle.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.46 – 7.15 (m, 10H), 4.05 (d, $J=7.8$, 1H), 3.89 - 3.75 (d, 4H).

^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -4.71 (t, $J=96.3$).

EI-MS: (m/z): 245,2 (M^+)

6.20.16 Diisopropylaminmonochlorboran



2,0 g (26,3 mmol) werden in 20 mL Pentan gelöst. Dazu werden 7 mL (5,04 g, 50 mmol, 2 eq) Diisopropylamin auf einmal zugegeben. Nach zwei Stunden wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es entstehen 2,18 g (19,1 mmol, 73 %) eines weißen Feststoffs.

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.53 (dtd, $J=2.3, 6.7, 13.4$, 2H), 1.43 (d, $J=6.5$, 2H), 1.24 (dt, $J=9.9, 19.7$, 12H).

^{11}B -NMR (96 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -16.72 (q, BH_3).

6.21 Kinetikmessungen

Versuchsaufbau:

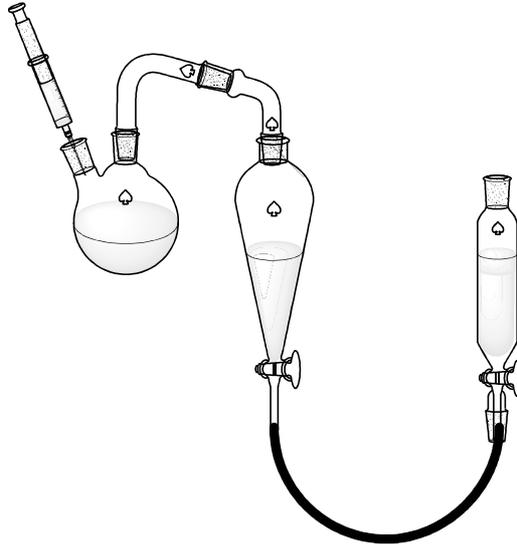
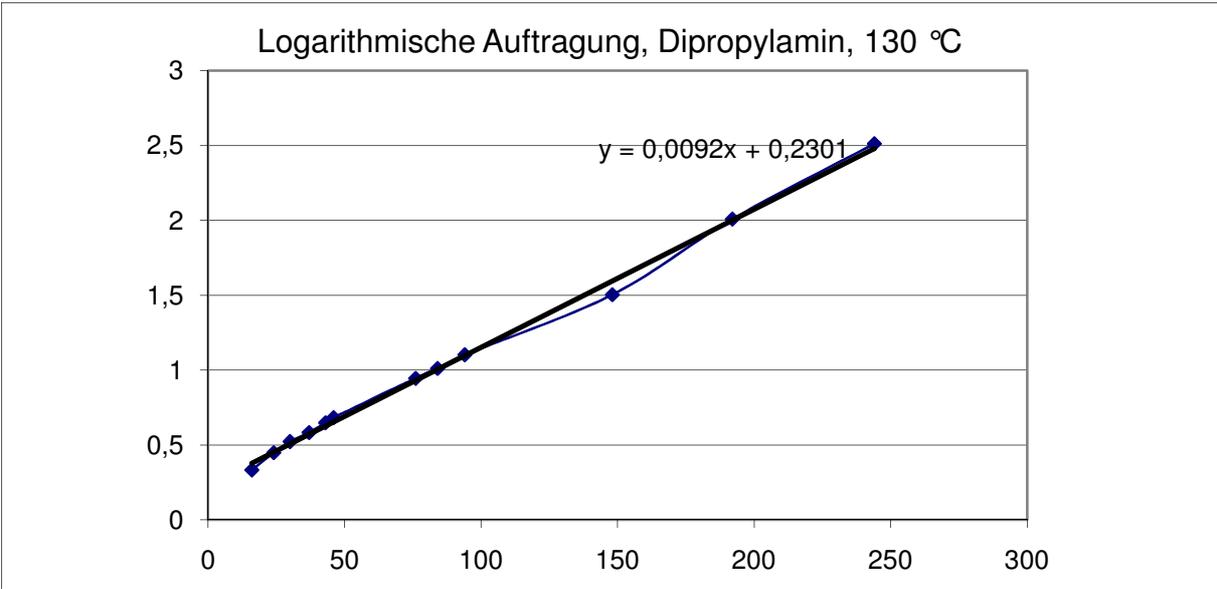
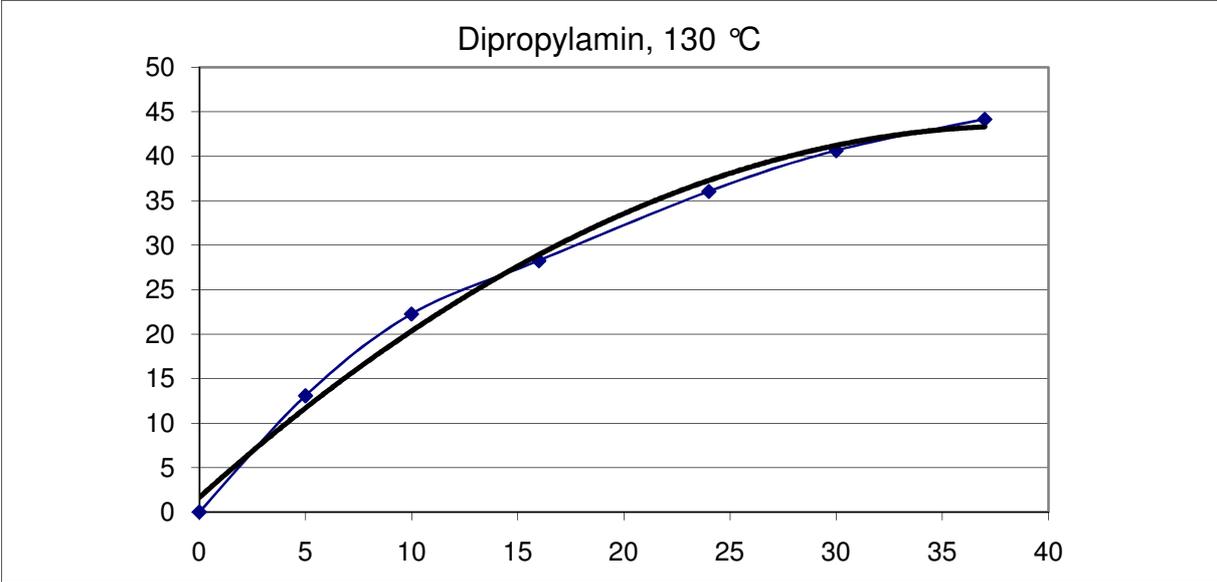


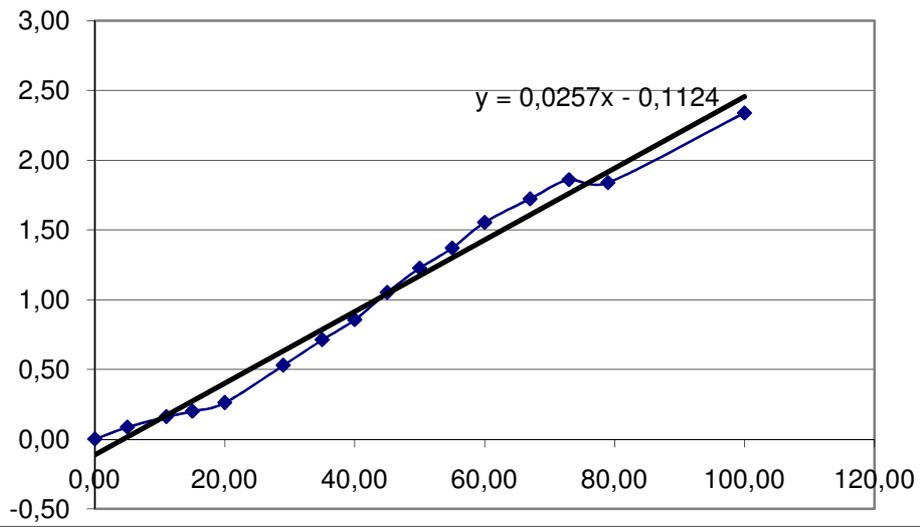
Abbildung 48: Versuchsaufbau zur Messung des freigesetzten Wasserstoffs.

Ein Zweihalskolben wird in einem vorgewärmten Ölbad vorgelegt. Ein Hals wird mit einem Septum verschlossen. Der andere Hals wird über ein Übergangsstück mit Hahn mit einem Schlauch verbunden, der oben in ein erstes Gefäß mit einer geeichten Skala mündet. Am unteren Ende des Gefäßes verbindet ein weiterer Schlauch dieses Gefäß mit einem Scheidetrichter, der zum Druckausgleich dient. Die beiden Gefäße werden so mit einer übersättigten Natriumchloridlösung gefüllt, dass die Wassergrenze im ersten Gefäß bei Null Milliliter steht. Hat das Ölbad die gewünschte Temperatur erreicht, wird die zu untersuchende Substanz mittels einer Spritze durch die Membran in den Zweihalskolben gespritzt. Die Messungen werden isobar durchgeführt, was eine ständige Neuausrichtung des zum Druckausgleich dienenden Scheidetrichters auf das Pegelniveau im ersten Gefäß nötig macht.

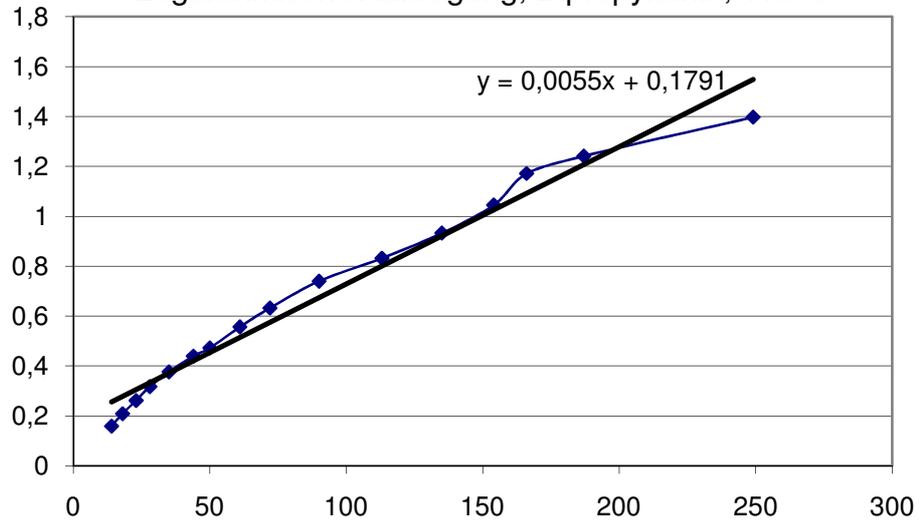
6.22 Kinetikdaten der Zersetzung von Dipropylamin



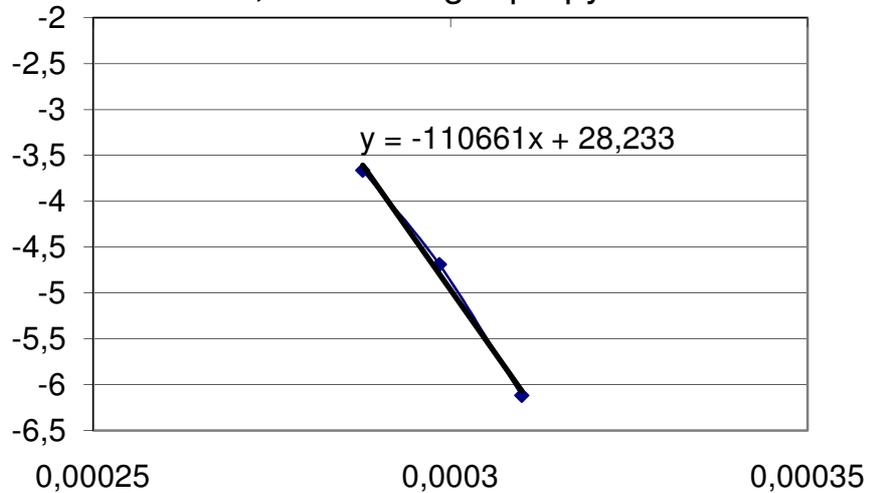
Logarithmische Auftragung, Dipropylamin, 145 °C



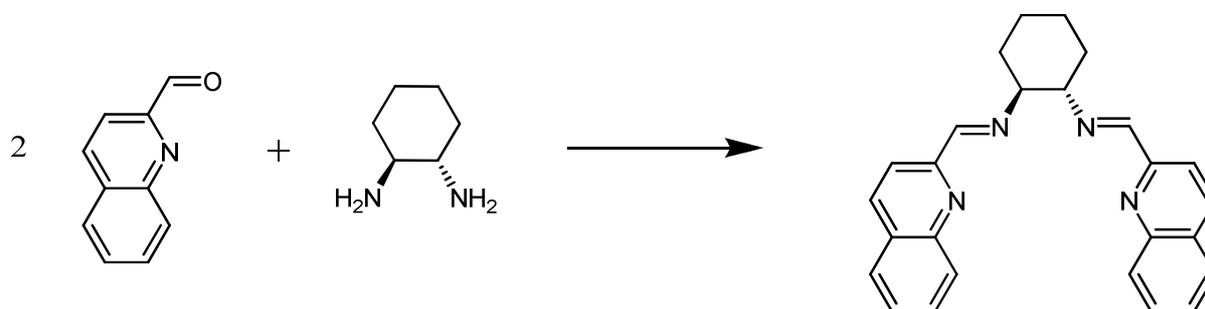
Logarithmische Auftragung, Dipropylamin, 115 °C



Arrhenius-Plot, Zersetzung Dipropylammoniumboran



6.23 Synthese von *N,N*-Di(Chinolin-2-methylen)-1,2-cyclohexyldiimin (L1)



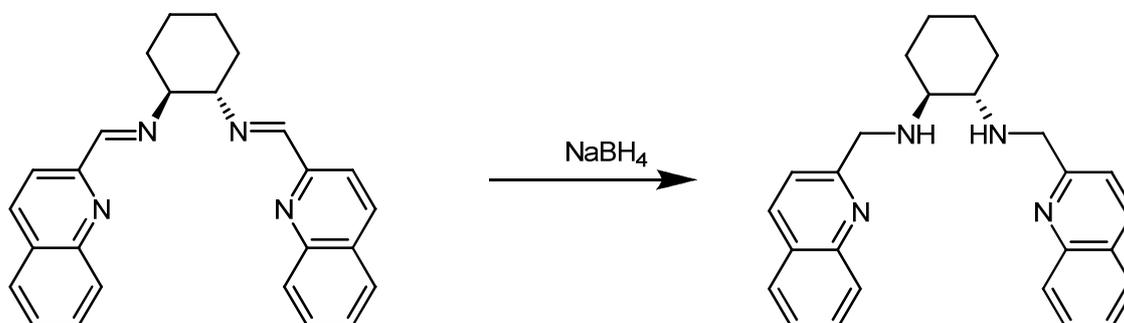
3.09 g (19.70 mmol) Quinaldin-2-al werden in 20 mL Ethanol gelöst und 1.09 g (9.6 mmol) 1,2-(*S,S*)-Diaminocyclohexan zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Feststoff, welcher nach zwei Stunden abfiltriert wird. Nach Umkristallisation aus einem Diethylether/Dichlormethan Gemisch werden 3.3 g (8.54 mmol, 89 %) weißer Kristalle erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , RT): δ (ppm) = 1.57-1.90 (m, 10 H Cyclohexan), 3.56 (br, 2 H, Methylen), 7.44-8.40 (m, 12 H, Chinolin).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , RT): δ (ppm) = 24.5, 32.9, 74.0, 118.7, 127.3, 127.8, 128.9, 19.7, 136.5, 147.9, 155.2, 162.0.

EI-MS: (m/z): 392 (M^+), 128 ($\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3$).

6.24 Synthese von *N,N*-Di(Chinolin-2-methylen)-1,2-cyclohexyldiamin (L2)



6.94 g (17.68 mmol) von **L1** werden in 60 ml MeOH suspendiert. Die Suspension wird auf 0 °C im Eisbad gekühlt. 6.68 g (176 mmol) Natriumborhydrid werden langsam dem Gemisch

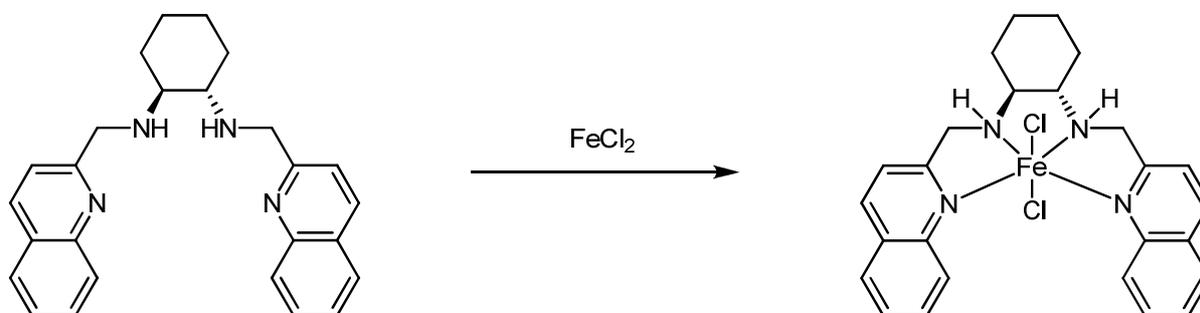
zugefügt, welches dann auf Raumtemperatur erwärmt wird und bei Raumtemperatur 12 Stunden lang gerührt wird. Die sich gebildete orangene Lösung wird filtriert und das Methanol im Vakuum entfernt. 50 ml Wasser werden zugegeben und das Produkt mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 5,1 g (73 %, 12,9 mmol) eines weißen Feststoffs werden nach mehreren Tagen am Hochvakuum erhalten. Das Produkt war spektroskopisch rein und konnte ohne weitere Aufreinigung verwendet werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT): δ (ppm) = 0.90-2.36 (m, 8 H Cyclohexan), 2.57 (br, 2 H, NH-CH), 3.95-4.20 (dd, 4H, Methylen), 7.39-8.00 (m, 12 H, Chinolin).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , RT) δ (ppm) = 23.9, 30.6, 52.1, 60.5, 119.6, 124.8, 126.1, 127.8, 128.1, 135.1, 146.5, 160.1.

EI-MS: (m/z): 396 (M^+), 254 ($\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}$), 143 ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}^+$).

6.25 Synthese von *N,N*-Di(Chinolin-2-methylen)-1,2-cyclohexyldiamin Eisen(II)chlorid



Zu einer Lösung aus 1g (2.5 mmol) *N,N'*-Di(quinolin-2-methylen)-1,2-cyclohexyldiamin in DCM wird ein zwei- bis dreifacher Überschuss an FeCl_2 gegeben. Die heterogene Mischung wird 24 h gerührt, bis sich eine tiefrote Lösung gebildet hat. Diese wird vom überschüssigen FeCl_2 abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das gewünschte Produkt konnte in quantitativen Ausbeuten (1.29 g) als rote Kristalle erhalten werden. Für Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch Diffusion von Pentan in eine Lösung aus **31** in Chloroform erhalten werden.

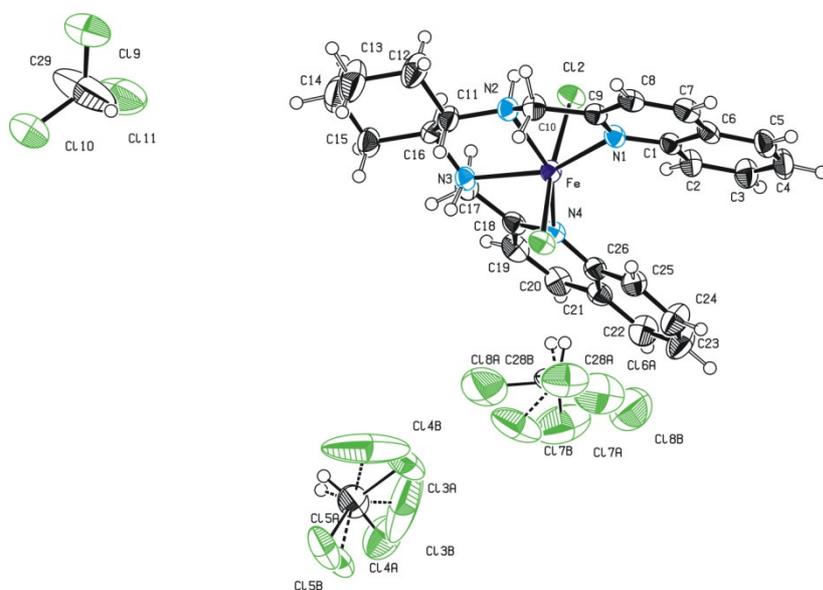
FAB-MS (m/z): 486.6 (- Cl^-), 450.7 (- 2 HCl).

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): δ (ppm) = 71.44, 26.28, 18.01, 8.07, 7.07, 3.71, 2.19, -3.81, -12.13, -18.83, -25.07.

IR: 3273 (N-H), 2923 ($\text{C-H}_{\text{aromatisch}}$), 2857 ($\text{C-H}_{\text{aliphatisch}}$), 301 (Fe-Cl), 224, 199 (Fe-N)

Elementaranalyse: berechnet: C, 59.68; H, 5.39; N, 10.71, gefunden: C: 60.01, H: 5.43, N: 10.53

Röntgenstrukturdaten



Operator:	*** Herdtweck ***
Molecular Formula:	$\text{C}_{29} \text{H}_{31} \text{Cl}_{11} \text{Fe} \text{N}_4$ $\text{C}_{26} \text{H}_{28} \text{Cl}_2 \text{Fe} \text{N}_4, 3(\text{C} \text{H} \text{Cl}_3)$
Crystal Color / Shape	Red fragment
Crystal Size	Approximate size of crystal fragment used for data collection: $0.10 \times 0.41 \times 0.76 \text{ mm}$
Molecular Weight:	881.38 a.m.u.
F_{000} :	1784
Systematic Absences:	$h00: h \neq 2n; 0k0: k \neq 2n, 00l: l \neq 2n$
Space Group:	Orthorhombic $P 2_1 2_1 2_1$ (I.T.-No.: 19)
Cell Constants:	Least-squares refinement of 34603 reflections with the program "X-Area" ^[255] ; theta range $1.97^\circ < \theta < 27.26^\circ$; $\text{Mo}(\text{K}\alpha)$; $\lambda = 71.073 \text{ pm}$ $a = 1326.98(4) \text{ pm}$

$b = 1526.60(5)$ pm
 $c = 1882.54(8)$ pm
 $V = 3813.6(2) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $D_{\text{calc}} = 1.535$ gcm⁻³

Diffractometer: IPDS 2T; Imaging Plate Diffraction System (Stoe & Cie.); rotating anode, graphite monochromator; 50 kV; 40 mA; $\lambda = 71.073$ pm; Mo(K α)

Temperature: (-80±1) °C; (193±1) K

Measurement Range: $3.76^\circ < \theta < 25.33^\circ$; h: -15/15, k: -18/18, l: -22/22

Measurement Time: 120 s per frame

Measurement Mode: Rotation/oscillation; dx = 120.0 mm
 Run1: $\varphi = 0.0^\circ$; Start: $\omega = 0.0^\circ$ End: $\omega = 180.0^\circ$;
 Increment: $\Delta\omega = 1.0^\circ$
 Run2: $\varphi = 90.0^\circ$; Start: $\omega = 0.0^\circ$ End: $\omega = 180.0^\circ$;
 Increment: $\Delta\omega = 1.0^\circ$

LP - Correction: Yes^[256]

Intensity Correction No

Absorption Correction: Numerical absorption correction after crystal shape optimization with the programs XSHAPE and XRED; $\mu = 1.194$ mm⁻¹ ^[256]
 Correction Factors: $T_{\text{min}} = 0.7306$ $T_{\text{max}} = 0.8698$

Reflection Data: 57780 reflections were integrated
 50153 reflections to be merged
 6967 independent reflections
 0.091 R_{int} : (basis F_o^2)
 24 reflections systematic absent and rejected
 6943 independent reflections (all) were used in refinements
 5712 independent reflections with $I_o > 2\sigma(I_o)$
 99.7 % completeness of the data set
 462 parameter full-matrix refinement
 15.0 reflections per parameter

Solution: Direct Methods;^[257] Difference Fourier syntheses

Refinement Parameters: In the asymmetric unit:
 45+6 Non-hydrogen atoms with anisotropic displacement parameters

Hydrogen Atoms: In the difference map(s) calculated from the model containing all non-hydrogen atoms, not all of the hydrogen positions could be determined from the highest peaks. For this reason, the hydrogen atoms were placed in calculated positions ($d_{C-H} = 95, 99, 100$ pm; $d_{N-H} = 91$ pm). Isotropic displacement parameters were calculated from the parent atom ($U_H = 1.2U_{C/N}$). The hydrogen atoms were included in the structure factor calculations but not refined.

Atomic Form Factors: For neutral atoms and anomalous dispersion^[258]

Extinction Correction: no

Weighting Scheme: $w^{-1} = \sigma^2(F_o^2) + (a * P)^2 + b * P$
with a: 0.0488; b: 0.0000; P: $[\text{Maximum}(0 \text{ or } F_o^2) + 2 * F_c^2] / 3$

Shift/Err: Less than 0.002 in the last cycle of refinement:

Resid. Electron Density: $+0.49 \text{ e}_\theta / \text{\AA}^3$; $-0.52 \text{ e}_\theta / \text{\AA}^3$

R1: $\Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$
 $[F_o > 4\sigma(F_o); N=5712]: = 0.0369$
 $[\text{all reflctns}; N=6943]: = 0.0474$

wR2: $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2]^{1/2}$
 $[F_o > 4 \sigma (F_o); N=5712]: = 0.0807$
 $[\text{all reflctns}; N=6943]: = 0.0832$

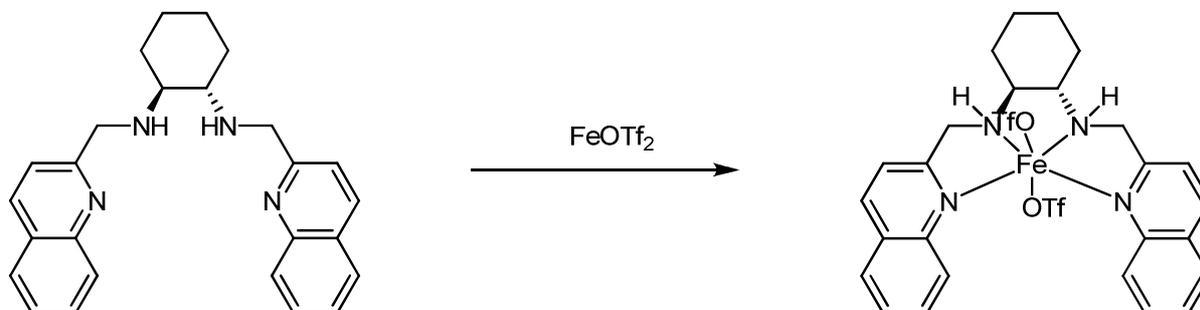
Goodness of fit: $[\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 0.940$

Flack's Parameter : $x = 0.00(2)$

Remarks: Refinement expression $\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2$
The correct enantiomere is proved by Flack's Parameter.

Programs: The program system "WinGX32"^[259] with the programs: "PLATON",^[260] "SHELXL-97",^[261] "SIR92"^[257]

6.26 Synthese von *N,N*-Di(Chinolin-2-methylen)-1,2-cyclohexyldiamin Eisen(II) triflat (33)



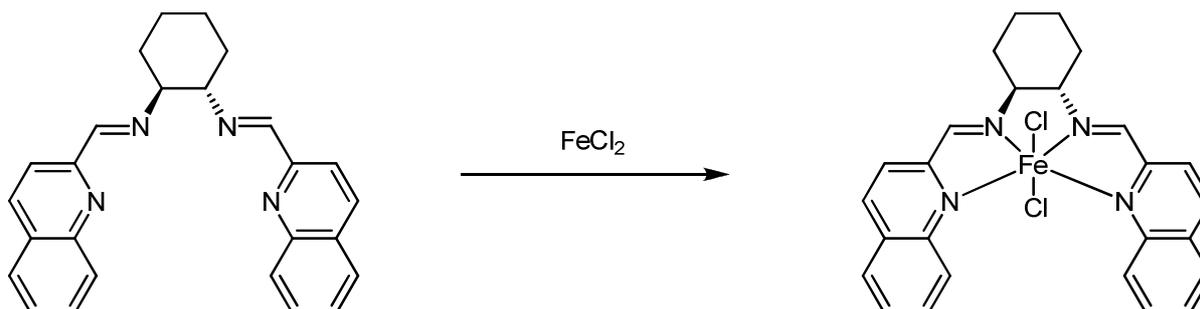
Zu einer Lösung aus 1g (2.5 mmol) *N,N'*-Di(Chinolin-2-methylen)-1,2-cyclohexyldiamin in DCM wird ein zwei- bis dreifacher Überschuss an $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ gegeben. Die heterogene Mischung wird 24 h gerührt, bis sich eine tiefrote Lösung gebildet hat. Die Lösung wird vom überschüssigen $\text{Fe}(\text{OTf})_2$ ab filtriert und der Komplex mit Diethylether gefällt. Das gewünschte Produkt konnte mit 53 % (960 mg, 1.3 mmol) Ausbeute als kanariengelbe Kristalle erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , RT): δ (ppm) = 62.9; 21.2; 10.7; 6.5-9.5 (m); 1.85; -4.6; -12.4; -18.3; -27.9;

Elementaranalyse $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{FeN}_4\text{O}_6\text{S}_2$: berechnet: C: 44.81, H: 3.76, N: 7.47, S: 8.54.
gefunden: C: 43.81, H: 3.79, N: 7.20, S: 8.97;

FAB-MS (m/z): 601.2 (-OTf), 450.2 (-2 HOTf).

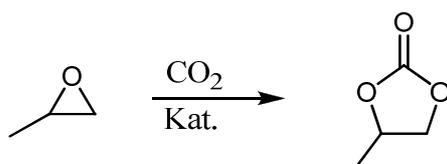
4.27 Synthese von *N,N*-Di(quinolin-2-methylen)-1,2-cyclohexyldiimin Eisen(II) chlorid (32)



32 wurde analog der Literaturangabe synthetisiert.^[262]

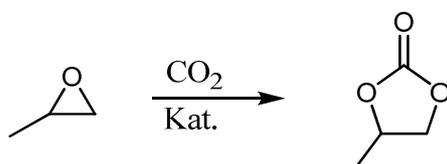
Zusätzliche Analyse: ¹H NMR (CD₂Cl₂, RT): δ (ppm) = 55.2, 45.8, 17.4, 5.6, 1.9, 1.1, 0.8, -17.0, -17.5, -23.0, -26.3 (br).

6.28.1 Allgemeine Vorgehensweise für die katalytische Zyklisierung von Propylenoxid und Kohlendioxid zu zyklischem Carbonat (ohne IR-Messungen).



Der Katalysator und Propylenoxid werden unter Argon in einen 100 ml-Autoklaven gegeben, welcher zuvor bei 130 °C im Ofen ausgeheizt und im Vakuum abgekühlt wurde. Auf diese Mischung wird CO₂ mit dem gewünschten Druck gepresst und einige Minuten stabilisiert. Nachdem der Reaktor auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt wurde, wird die Reaktionsmischung zwei Stunden gerührt. Zur Analyse werden nach Ablassen des Drucks 0,1 ml Benzol als interner Standard gegeben und die Probe dann mit ¹H NMR Spektroskopie in DCM-*d*² analysiert.

6.28.2 Allgemeine Vorgehensweise für die katalytische Zyklisierung von Propylenoxid und Kohlendioxid zu zyklischem Carbonat (*in-situ* IR-Messungen).



Der Katalysator wird in einem Schlenkkolben unter Argon in DCM gelöst und Propylenoxid zugegeben. Diese Mischung wird in den ausgeheizten IR-Autoklaven gegeben. Der Reaktor wird auf die gewünschte Temperatur geheizt. Anschließend werden die IR-Messungen gestartet. Anschließend wird CO₂ auf die Reaktionsmischung gepresst. Die IR-Messungen werden jede Minute durchgeführt (wobei jede Messung aus 64 Scans besteht). Der angelegte

Reaktionsdruck wird über die gesamte Reaktionszeit von 8 Stunden konstant gehalten. Die Intensitäten der Banden werden durch Integration der C=O Streckschwingung in den gleichen Integrationsgrenzen bestimmt.

7 Literatur

- [1] J. T. Houghton, *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*, Cambridge Univ. Press, Cambridge, **1996**.
- [2] R. J. Francey, G. D. Farquhar, *Nature* **1982**, 297, 28-31.
- [3] in *Climate Change 2007: Synthesis Report, International Panel on Climate Change Cambridge University Press, Cambridge, 2007*.
- [4] G. A. Meehl, T. F. Stocker, W. D. Collins, P. Friedlingstein, A. T. Gaye, J. M. Gregory, A. Kitoh, R. Knutti, J.M. Murphy, A. Noda, S. C. B. Raper, I. G. Watterson, A. J. Weaver and Z. C. Zhao, 2007: Global Climate Projections. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller (Eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- [5] H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 953-996.
- [6] T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2365-2387.
- [7] M. Okada, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 87-133.
- [8] R. A. Gross, B. Kalra, *Biodegradable Polymers for the Environment, Vol. 297*, **2002**.
- [9] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reichardt, S. Vagin, B. Rieger, *Organometallics* **2010**, 29, 2199-2202.
- [10] L. Schlapbach, *Nature* **2009**, 460, 809-811.
- [11] S. Pacala, R. Socolow, *Science* **2004**, 305, 968-972.
- [12] R. W. Bentley, *Energy Policy* **2002**, 30, 189-205.
- [13] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catal. Today* **2007**, 120, 246-256.
- [14] G. J. Kubas, R. R. Ryan, B. I. Swanson, P. J. Vergamini, H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 451-452.

- [15] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [16] M. D. Fryzuk, P. A. Macneil, *Organometallics* **1983**, *2*, 682-684.
- [17] M. D. Fryzuk, P. A. Macneil, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2803-2812.
- [18] R. H. Crabtree, *Science* **1998**, *282*, 2000-2001.
- [19] R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 348-354.
- [20] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102.
- [21] R. Noyori, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 15-32.
- [22] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40-73.
- [23] R. Noyori, *Chem. Commun.* **2005**, 1807-1811.
- [24] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931-7944.
- [25] K. Muniz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6622-6627.
- [26] K. J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 285-288.
- [27] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201-2237.
- [28] C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muniz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490-13503.
- [29] T. Ohkuma, M. Koizumi, K. Muniz, G. Hilt, C. Kabuto, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6508-6509.
- [30] R. J. Hamilton, C. G. Leong, G. Bigam, M. Miskolzie, S. H. Bergens, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4152-4153.
- [31] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789.
- [32] O. Zech, M. Kellermeier, S. Thomeier, E. Maurer, R. Klein, C. Schreiner, W. Kunz, *Chem. Eur. J.* **2008**, *15*, 1341-1345.
- [33] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [34] S. A. Forsyth, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 113.
- [35] F. Endres, S. Z. E. Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2101.
- [36] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
- [37] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275.
- [38] J. B. Harper, M. N. Kobrak, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2006**, *3*, 253.
- [39] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. St.-Petersbourg* **1914**, *8*, 405.
- [40] P. Walden, *Chem. Zentralbl.* **1914/I**, 1800.
- [41] H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3264.

- [42] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- [43] R. L. Hussey, *Chemistry of Nonaqueous Solutions*, Wiley VCH, Weinheim, **1994**.
- [44] R. T. Carlin, J. S. Wilkes, *Chemistry in Nonaqueous Solutions*, Wiley VCH, Weinheim, **1994**.
- [45] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 695.
- [46] E. I. Cooper, E. J. M. O'Sullivan, *Proc. Electrochem. Soc.* **1992**, *16*, 386.
- [47] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2698.
- [48] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. DeSouza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
- [49] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- [50] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716.
- [51] F. H. Hurley, T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207.
- [52] F. H. Hurley, *Vol. US 2446331* (Ed.: U. Patent), **1948**.
- [53] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459.
- [54] J. T. Yoke, J. F. Weiss, G. Tollin, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 1210-&.
- [55] J. R. Silkey, J. T. Yoke, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127*, 1091-1095.
- [56] L. Simanavicius, A. Stakenas, A. Sarkis, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 1581-1586.
- [57] C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson, Y. H. Zhou, *Green Chem.* **2003**, *5*, 143-152.
- [58] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3447-3452.
- [59] F. N. Jones, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 1667-&.
- [60] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* **2001**, 2010-2011.
- [61] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. H. Rasheed, V. Tambyrajah, *Green Chem.* **2002**, *4*, 24-26.
- [62] F. Neve, O. Francescangeli, A. Crispini, J. Charmant, *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 2032-2041.
- [63] F. Neve, A. Crispini, S. Armentano, O. Francescangeli, *Chem. Mat.* **1998**, *10*, 1904-1913.
- [64] F. Neve, O. Francescangeli, *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 163-166.
- [65] F. Neve, A. Crispini, *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 387-393.
- [66] F. Neve, A. Crispini, O. Francescangeli, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1187-1194.

- [67] R. C. Morales, V. Tambyrajah, P. R. Jenkins, D. L. Davies, A. P. Abbott, *Chem. Commun.* **2004**, 158-159.
- [68] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3498-3512.
- [69] R. J. C. Brown, P. J. Dyson, D. J. Ellis, T. Welton, *Chem. Commun.* **2001**, 1862-1863.
- [70] F. G. Deng, B. Hu, W. Sun, J. Chen, C. G. Xia, *Dalton Trans.* **2007**, 4262-4267.
- [71] R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2896.
- [72] J. S. Wilkes, J. A. Levinsky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1263-1264.
- [73] H. Weingärtner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 654-670.
- [74] H. Stegemann, A. Rhode, A. Reiche, A. Schnittke, H. Füllbier, *Electrochim. Acta* **1992**, 37, 379-383.
- [75] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, L. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 3263.
- [76] J. M. Pringle, J. Golding, K. Baranyai, C. M. Forsyth, B. B. Deacon, J. L. Scott, D. R. MacFarlane, *New. J. Chem.* **2003**, 27, 1504.
- [77] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Vol. 314*, **2006**, pp. 1124-1126.
- [78] X. Z. Yang, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1798-+.
- [79] G. E. Ryschkewitsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3290-3294.
- [80] A. Paul, C. B. Musgrave, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8153-8156.
- [81] H. Noth, H. Beyer, *Chem. Ber.-Recl.* **1960**, 93, 928-938.
- [82] T. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 8262-8264.
- [83] W. T. Klooster, T. F. Koetzle, P. E. M. Siegbahn, T. B. Richardson, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6337-6343.
- [84] H. C. Kelly, F. R. Marchello, M. B. Giusto, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 431-&.
- [85] R. J. Keaton, J. M. Blacquiere, R. T. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1844-+.
- [86] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9424-9434.
- [87] C. A. Jaska, K. Temple, A. J. Lough, I. Manners, *Chem. Commun.* **2001**, 962-963.
- [88] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9776-9785.
- [89] B. L. Davis, D. A. Dixon, E. B. Garner, J. C. Gordon, M. H. Matus, B. Scott, F. H. Stephens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6812-6816.
- [90] M. E. Bluhm, M. G. Bradley, R. Butterick, U. Kusari, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7748-7749.

- [91] F. Baitalow, J. Baumann, G. Wolf, K. Jaenicke-Rossler, G. Leitner, *Thermochim. Acta* **2002**, *391*, 159-168.
- [92] J. Baumann, E. Baitalow, G. Wolf, *Thermochim. Acta* **2005**, *430*, 9-14.
- [93] G. Wolf, J. Baumann, F. Baitalow, F. P. Hoffmann, *Thermochim. Acta* **2000**, *343*, 19.
- [94] G. Wolf, J. C. van Miltenburg, U. Wolf, *Thermochim. Acta* **1998**, *317*, 111-116.
- [95] T. Autrey, *Material Matters* **2007**, *2*, 6.
- [96] M. Käß, A. Friedrich, M. Drees, S. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *121*, 922.
- [97] A. Karkamar, C. Aardahl, T. Autrey, in *Sigma Aldrich, Material Matters, Volume 2, Issue 2*, **2007**.
- [98] A. Staubitz, A. P. M. Robertson, I. Manners, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4079-4124.
- [99] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 46-76.
- [100] V. Sumerin, F. Schulz, M. Nieger, M. Leskela, T. Repo, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6001-6003.
- [101] B. Davis, D. Dixon, E. Garner, J. Gordon, M. Matus, B. Scott, F. Stephens, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6944-6948.
- [102] R. Schellenberg, J. Kriehme, G. Wolf, *Thermochim. Acta* **2007**, *457*, 103-108.
- [103] V. Sit, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1987**, *113*, 379-382.
- [104] M. G. Hu, R. A. Geanangel, W. W. Wendlandt, *Thermochim. Acta* **1978**, *23*, 249-255.
- [105] S. De Benedetto, M. Carewska, C. Cento, P. Gislon, M. Pasquali, S. Scaccia, P. P. Prosini, *Thermochim. Acta* **2006**, *441*, 184-190.
- [106] M. E. Bowden, I. W. M. Brown, G. J. Gainsford, H. Wong, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2147-2153.
- [107] A. Staubitz, M. Besora, J. N. Harvey, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5910-5918.
- [108] A. Staubitz, M. Besora, J. N. Harvey, I. Manners, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5910-5918.
- [109] D. Amir Doroodian, Technische Universität München, **2010**.
- [110] A. Doroodian, J. E. Dengler, A. Genest, N. Rosch, B. Rieger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *49*, 1871-1873.
- [111] M. P. Stracke, G. Ebeling, R. Cataluna, J. Dupont, *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1695-1698.
- [112] L. V. Titov, Dubikhin.Gn, Levichev.Md, *Zhurnal Neorg. Khimii* **1972**, *17*, 1181-&.
- [113] T. J. Groshens, R. A. Hollins, *Chem. Commun.* **2009**, 3089-3091.
- [114] R. Custelcean, J. E. Jackson, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1963-1980.
- [115] R. Ditchfield, *J. Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
- [116] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8251.
- [117] J. Gauss, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *191*, 614.

- [118] J. Gauss, *J. Chem. Phys* **1993**, 3629.
- [119] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [120] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [121] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn, C. Kolmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169.
- [122] G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 44-47.
- [123] G. Rasul, G. K. S. Prakash, G. A. Ah, *Theochem-J. Mol. Struct.* **2007**, *818*, 65-70.
- [124] W. J. Shaw, J. C. Linehan, N.K.Szymczak, D. J. Heldebrant, C. Yonker, D. M. Camaioni, R. T. Baker, T. Autrey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7493.
- [125] M. Bowden, T. Kemmit, W. Shaw, N. Hess, J. Linehan, M. Gutowski, B. Schmid, T. Autrey, *Hydrogen storage materials, Mater. Rec. Soc. Symp. Proc. 927 E, Warrendale, PA*, **2006**.
- [126] M. E. Bowden, I. W. M. Brown, G. J. Gainsford, H. Wong, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2147-2153.
- [127] G. Leroy, M. Sana, C. Wilante, *Theor. Chim. Acta.* **1993**, *85*, 155-166.
- [128] S. Bizzari, M. Blagoev, A. Kishi, in <http://www.sriconsulting.com/CEH/Public/Reports/682.7000/>.
- [129] F. Hébrard, P. Kalck, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4272-4282.
- [130] P. Kalck, Y. Peres, J. Jenck, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 121.
- [131] F. P. Pruchnik, *Organometallic Chemistry of Transition Elements*, Plenum Press, New York, **1990**.

- [132] D. S. Breslow, R. F. Heck, *Chem. Ind.* **1960**, 467.
- [133] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4023.
- [134] M. Orchin, W. Rupilius, *Catal. Rev.* **1972**, 6, 85.
- [135] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 2*, VCH, **1996**.
- [136] R. Iwanaga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, 45, 148.
- [137] A. J. Matsuda, S. Shin, J. Nakayama, K. Bando, K. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 51, 3016.
- [138] A. J. Moffat, *J. Catal.* **1970**, 19, 322-329.
- [139] M. Beller, J. G. E. Krauter, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, 143, 31-39.
- [140] B. Cornils, E. G. Kuntz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 502, 177-186.
- [141] F. Hébrard, P. Kalck, L. Saussine, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou, *Dalton Trans.* **2007**, 190.
- [142] L. Magna, S. Harry, D. Proriol, L. Saussine, H. Olivier-Bourbigou, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP* **2007**, 62, 775-780.
- [143] D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2003**, 299, 1702-1706.
- [144] P. B. Webb, D. J. Cole-Hamilton, *Chem. Commun.* **2004**, 612 – 613.
- [145] P. B. Webb, M. F. Sellin, T. E. Kunene, S. Williamson, A. M. Z. Slawin, D. J. Cole-Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15577-15588.
- [146] R. Anders, F. Rasmus, F. Stephan, H. Roy van, H. Marco, W. Peter, *Vol. 117*, **2005**, pp. 826-830.
- [147] C. C. Brasse, U. Englert, A. Salzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *Organometallics* **2000**, 19, 3818-3823.
- [148] R. J. C. Brown, P. J. Dyson, D. J. Ellis, T. Welton, *Chem. Commun.* **2001**, 1862-1863.
- [149] F. G. Deng, B. Hu, W. Sun, J. Chen, C. G. Xia, *Dalton Trans.* **2007**, 4262-4267.
- [150] W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6170-6178.
- [151] D. R. MacFarlane, K. R. Seddon, *Aus. J. Chem.* **2007**, 60, 3-5.
- [152] E. J. Moore, J. M. Sullivan, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 2257-2263.
- [153] D. Zhao, F. T. Ladipo, J. Braddock-Wilking, L. Brammer, P. Sherwood, *Organometallics* **1996**, 15, 1441-1445.
- [154] F. Ungvary, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6848-6849.
- [155] F. Ungvary, *Organometallics* **1991**, 10, 3053-3062.
- [156] S. J. Angyal, W. K. Warburton, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2492-2494.
- [157] M. S. Borovikov, V. A. Rybakov, *Kinet. Catal.* **1985**, 26, 722-726.

- [158] M. S. Borovikov, V. A. Rybakov, *Kinet. Catal.* **1986**, 27, 1284-1286.
- [159] A. Sisak, L. Marko, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 330, 201-206.
- [160] J. Azran, M. Orchin, *Organometallics* **1984**, 3, 197.
- [161] I. Kovács, F. Ungváry, L. Markó, *Organometallics* **1986**, 5, 209.
- [162] M. F. Mirbach, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 265, 205.
- [163] M. F. Mirbach, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 88, 209.
- [164] F. Ungváry, L. Markó, *Organometallics* **1983**, 2, 1608.
- [165] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3317.
- [166] C. Bolm, J. Legros, J. L. Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6217.
- [167] W. Reppe, H. Vetter, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, 583.
- [168] P. VanLeeuwen, *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 9*, Elsevier, Oxford, **2004**.
- [169] M. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 551.
- [170] R. L. Whetten, K. J. Fu, E. R. Grant, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3769.
- [171] R. L. Whetten, K. J. Fu, E. R. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4270.
- [172] M. E. Miller, E. R. Grant, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4635.
- [173] A. M. Archer, M. W. Bouwkamp, M. P. Cortez, E. Lobovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2006**, 25, 4269.
- [174] S. C. Bart, E. J. Hawrelak, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Organometallics* **2005**, 24, 5518.
- [175] S. C. Bart, E. Lobowski, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13794.
- [176] R. J. Trovitch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 7252.
- [177] M. Bullock, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 7504.
- [178] C. P. Casey, H. Guan, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5816.
- [179] S. Enthaler, G. Erre, M. K. Tse, K. Junge, M. Beller, *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 8095-8099.
- [180] C. Elschenbroich, *Organometallics*, 6. Auflage ed., B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**.
- [181] J. Keijsper, K. Vrieze, C. H. Stamz, *Organometallics* **1984**, 3, 1733.
- [182] M. Igarashi, R. Mizuno, T. Fuchikama, *Tetrahedron Lett.* **2001**, 42, 2149-2151.
- [183] G. Braca, A. M. R. Galletti, G. Sbrana, *Oxygenates by homologization or CO hydrogenation with metal complexes*, Kluwer Academic Press, Dordrecht, The Netherlands, **1994**.
- [184] A. Sclafani, L. Palmisano, G. Farneti, *Chem. Commun.* **1997**, 529 - 530.

- [185] M. A. Rahim, Y. Matsui, T. Matsuyama, Y. Kosugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, *76*, 2191-2195.
- [186] C.-C. Tai, M. J. Huck, E. P. McKoon, T. Woo, P. G. Jessop, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 9070-9072.
- [187] R. Nomura, Y. Hasegawa, M. Ishimoto, T. Toyosaki, H. Matsuda, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7339-7342.
- [188] S. Feng, D. Youquan, S. Tianlong, P. Jiajian, G. Yanlong, Q. Botao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3257-3260.
- [189] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 155-174.
- [190] A. Baba, H. Kashiwagi, H. Matsuda, *Organometallics* **1987**, *6*, 137-140.
- [191] A. Baba, H. Kashiwagi, H. Matsuda, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 1323-1324.
- [192] G. Rokicki, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 259-342.
- [193] S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiya, M. Tojo, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa, S. Konno, *Green Chem.* **2003**, *5*, 497 - 507.
- [194] A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 951-976.
- [195] J. H. Clements, *Int. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 663.
- [196] A. Sibaouih, P. Ryan, M. Leskelä, B. Rieger, T. Repo, *Appl. Catal. A.* **2009**, *365*, 194-198.
- [197] L. Han, S.-W. Park, D.-W. Park, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1286 - 1292.
- [198] N. Kihara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6198-6202.
- [199] T. Zhao, Y. Han, Y. Sun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 3047 - 3051.
- [200] Y. Sun, S.-E. Park, J.-S. Chang, K.-W. Lee, in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. Volume 153*, Elsevier, **2004**, pp. 9-16.
- [201] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *Appl. Catal. A.* **2005**, *289*, 128-134.
- [202] K. Kasuga, T. Kato, N. Kabata, M. Handa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2885-2888.
- [203] M. Alvaro, C. Baleizao, D. Das, E. Carbonell, H. García, *J. Catal.* **2004**, *228*, 254-258.
- [204] G. A. Luinstra, G. R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6298-6314.
- [205] X.-B. Lu, Y.-J. Zhang, B. Liang, X. Li, H. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *210*, 31-34.
- [206] X.-B. Lu, Y.-J. Zhang, K. Jin, L.-M. Luo, H. Wang, *J. Catal.* **2004**, *227*, 537-541.
- [207] X.-B. Lu, R. He, C.-X. Bai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *186*, 1-11.

- [208] R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498.
- [209] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14026-14038.
- [210] A. Sibaouih, P. Ryan, K. V. Axenov, M. R. Sundberg, M. Leskelä, T. Repo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *312*, 87-91.
- [211] R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498-11499.
- [212] C. T. Cohen, T. Chu, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10869-10878.
- [213] T. Chang, L. Jin, H. Jing, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 379.
- [214] M. North, R. Pasquale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2946-2958.
- [215] J. Meléndez, M. North, P. Villuendas, *Chem. Commun.* **2009**, 2577-2579.
- [216] S.-i. Fujita, M. Nishiura, M. Arai, *Catal. Lett.*, *135*, 263-268.
- [217] A. Decortes, M. M. Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **210**, published online, DOI: 10.1039/c000493f.
- [218] H. Jing, S. K. Edulji, J. M. Gibbs, C. L. Stern, H. Zhou, S. T. Nguyen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4315-4327.
- [219] K. Kasuga, T. Kato, N. Kabata, M. Handa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 2885.
- [220] D. Ji, X. Lu, R. He, *Appl. Catal. A* **2000**, *203*, 329-333.
- [221] J. E. Dengler, M. W. Lehenmeier, S. Klaus, C. E. Anderson, E. Herdtweck, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.*, *2011*, 336-343.
- [222] P. Pallavicini, V. Amendola, C. Massera, E. Mundum, A. Taglietti, *Chem. Commun.* **2002**, 2452-2453.
- [223] V. Amendola, C. Mangano, P. Pallavicini, *Dalton Trans.* **2004**, 2850-2854.
- [224] V. Amendola, L. Fabbrizzi, E. Mundum, P. Pallavicini, *Dalton Trans.* **2003**, 773-774.
- [225] K. Yliheikkilä, K. Lappalainen, P. M. Castro, K. Ibrahim, A. Abu-Surrah, M. Leskelä, T. Repo, *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 92-100.
- [226] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience, **1970**.
- [227] V. Christoph, S. Frank, B. Hans-Herbert, K. Mika, B. Sebastian, F. Gerhard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1071-1080.
- [228] H. Toftlund, E. Pedersen, S. Ydeandersen, *Acta Chem. Scand.* **1984**, *38*, 693-697.
- [229] B. Rieger, A. S. Abu-Surrah, R. Fawzi, M. Steiman, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 73-79.
- [230] J. J. McGarvey, I. Lawthers, K. Heremans, H. Toftlund, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1575-1576.

- [231] M. Costas, J.-U. Rohde, A. Stubna, R. Y. N. Ho, L. Quaroni, E. Münck, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12931-12932.
- [232] K. W. Tornroos, D. Chernyshov, M. Hostettler, H. B. Burgi, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **2005**, *61*, M450-M452.
- [233] E. Reisner, J. Telser, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10754-10770.
- [234] E. Reisner, T. C. Abikoff, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10229-10240.
- [235] S. J. Obrey, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Crystallogr.* **2000**, *30*, 61-63.
- [236] A. Malassa, H. Gorls, A. Buchholz, W. Plass, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 2355-2362.
- [237] J. A. Kitchen, A. Noble, C. D. Brandt, B. Moubaraki, K. S. Murray, S. Brooker, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9450-9458.
- [238] O. Graziani, L. Toupet, J. R. Hamon, M. Tilset, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *341*, 127-131.
- [239] S. A. Cotton, V. Franckevicius, J. Fawcett, *Polyhedron* **2002**, *21*, 2055-2061.
- [240] G. J. P. Britovsek, J. England, A. J. P. White, *Dalton Trans.* **2006**, 1399-1408.
- [241] M. Costas, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *41*, 2179-2178.
- [242] C. Vedder, F. Schaper, H.-H. Brintzinger, M. Kettunen, S. Babik, G. Fink, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 1071-1080.
- [243] Y. Mekmouche, S. Menage, J. Pecaut, C. Lebrun, L. Reilly, V. Schuenemann, A. Trautwein, M. Fontecave, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3163-3171.
- [244] J. Simaan, S. Poussereau, G. Blondin, J.-J. Girerd, D. Defaye, C. Philouze, J. Guilhem, L. Tchertanov, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *299*, 221-230.
- [245] P. H. Berke, Universität Zürich, **2007**.
- [246] W. Clegg, R. W. Harrington, M. North, R. Pasquale, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6828 - 6843.
- [247] L. E. Martinez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897-5898.
- [248] E. N. Jacobsen, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431.
- [249] K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924-10925.
- [250] D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, C. Ortiz, C. C. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7586-7591.
- [251] D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335-6342.

- [252] M. W. Lehenmeier, C. Bruckmeier, S. Klaus, J. Dengler, P. Degelmann, A. Ott, B. Rieger, **in Bearbeitung**.
- [253] W. F. Edgell, J. Lyford, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1932-1933.
- [254] O. Ciobanu, S. Leingang, H. Wadepohl, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2, 322-329.
- [255] in *Data collection Software and Data processing Software for Stoe IPDS 2T diffractometer, X_ARERA, Version 1.26, Stoe&Cie, Darmstadt, Germany, 2004*
- [256] in *Data Processing software for STOE IPDS 2T diffractometer, XRED, XSHAPE, Version 1.26, StoeCie, Darmstadt, Germany, 2004.*
- [257] A. Altomare, C. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435-436.
- [258] *International Tables for Crystallography, Vol. C, Tables 6.1.1.4 (pp. 500-502), 4.2.6.8 (pp 219-222), and 4.2.4.2 (pp. 193-199), Wilson, A. J. C., Ed. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1992.*
- [259] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 837-838.
- [260] A. L. Speck, *Platon - A Multipurpose Crystallographic Tool 2008*, Utrecht University, The Netherlands.
- [261] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Universität Göttingen, Göttingen, **1998**.
- [262] K. Ibrahim, K. Yliheikkilä, A. Abu-Surrah, B. Löfgren, K. Lappalainen, M. Leskelä, T. Repo, J. Seppälä, *Eur. Polym. J.* **2004**, 40, 1095-1104.