

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Erika Elisabeta Ember
aus Baia Mare/Rumänien
Tag der mündlichen Prüfung: 24.02.2006, 10:00 Uhr

Rutheniumkatalysierte Hydrosilylierung von Kohlendioxid

Gutachter: Prof. Dr. E. Dinjus
Dr. M. Enders

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2002 bis Dezember 2005 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. E. Dinjus sowie Herrn Dr. S. Pitter im Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie angefertigt.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

.....

Erika Elisabeta Ember

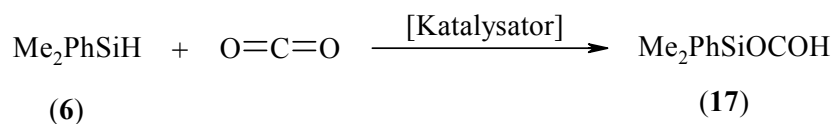
Meinen Eltern

Liste der verwendeten Abkürzungen

Bu	Butyl
Et	Ethyl
Me	Methyl
Ph	Phenyl
TON	Turn over number
TOF	Turn over frequency

Zusammenfassung

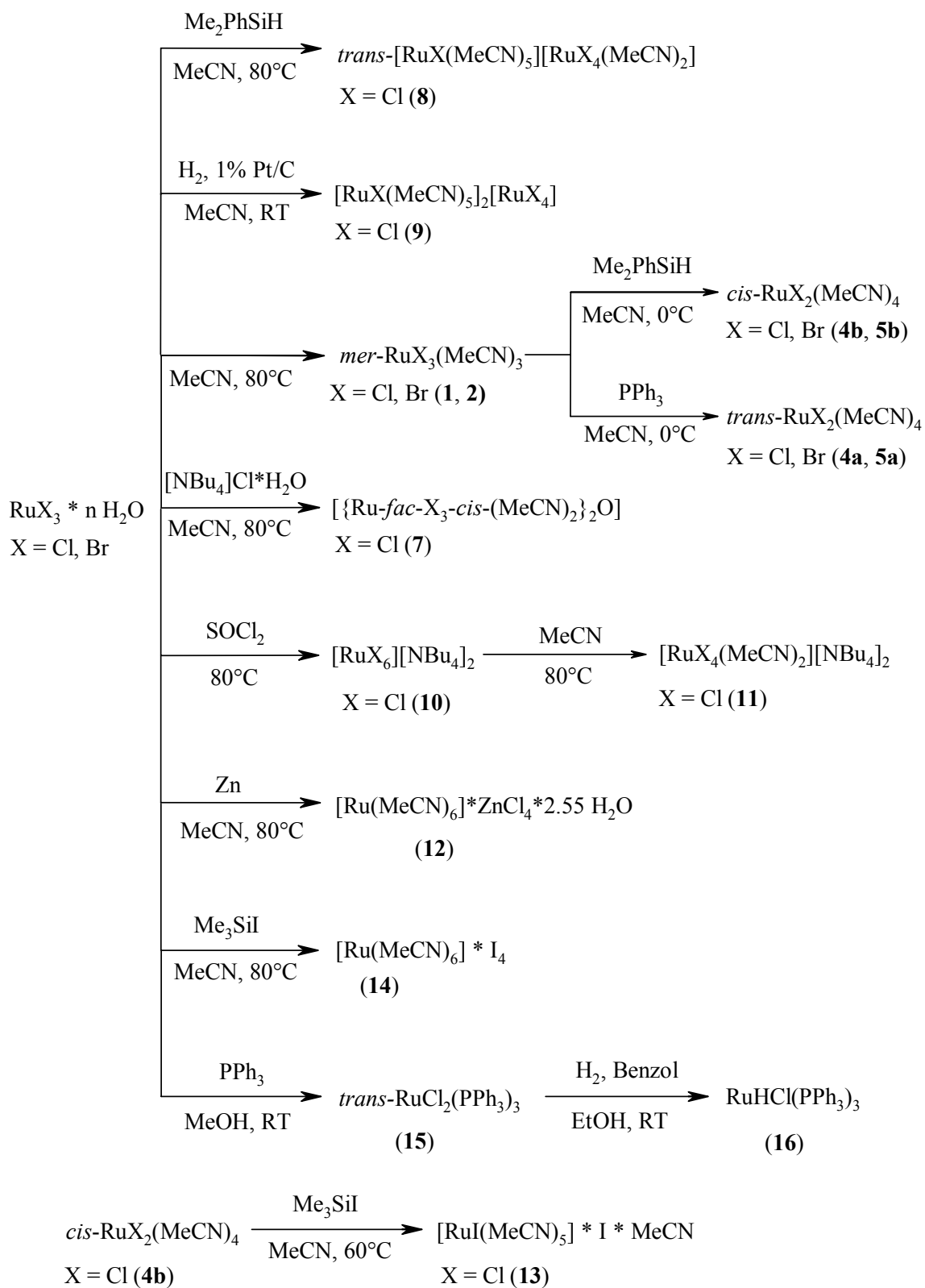
Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der Hydrosilylierung von CO₂, einer atomeffizienten Synthesealternative zur Herstellung formoxyfunktionalisierter Silane, die alternativ zu Essigsäuresilylestern als Monomere in der Silikonherstellung verwendet werden könnten. Vorteile dieser Methode sind die Nutzung von CO₂ als Synthesebaustein und die Verwendung einfach zugänglicher Katalysatoren sowie die milden Reaktionsbedingungen für die Hydrosilylierung.



Ausbeute: 90 %

Im ersten Teil der Arbeit werden die Synthesen der als Katalysatoren für die Synthese von Formoxysilanen durch Hydrosilylierung von CO₂ einsetzbaren Rutheniumkomplexe beschrieben.

Um systematische Einflüsse der koordinierenden Halogenidliganden sowie der Oxidationsstufe des Zentralmetalls zu untersuchen, wurden für einige dieser Komplexe (**1**, **2**, **4a**, **4b**, **5a**, **5b**) neue Synthesewege entwickelt. Die Synthesen der in dieser Arbeit dargestellten Rutheniumkomplexe sind in nachfolgendem Schema zusammengefasst.



Schema I: Synthesen von Rutheniumkomplexen.

Es konnte gezeigt werden, dass ausgehend von kommerziell verfügbarem $\text{RuX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) eine Reihe neutraler und ionischer Rutheniumkomplexe der Oxidationsstufen +2, +3 und +4 mit Halogenid- und/oder MeCN-Liganden in ein- bis zweistufigen Synthesen zugänglich sind. Insbesondere wurde gefunden, dass die Reduktion von *mer*- $\text{RuX}_3(\text{MeCN})_3$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) je nach Reduktionsmittel zu den *cis*- oder *trans*-Isomeren von $\text{RuX}_2(\text{MeCN})_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) führt. Alle Komplexe wurden vollständig charakterisiert und im Fall der Komplexe **1**, **4a**, **4b**, **5a**, **7**, **9**, **18** und **19** die molekularen Strukturen durch Röntgenstrukturanalysen ermittelt.

Die katalytischen Aktivitäten der dargestellten Komplexen wurden zunächst in einer vergleichenden Studie in der Hydrosilylierung von CO_2 mit Me_2PhSiH (**6**) zu $\text{Me}_2\text{PhSiOCHO}$ (**17**) untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse sind zusammenfassend in Tabelle I dargestellt.

Tab. I: Hydrosilylierung von CO_2 .

Vers. Nr.	Präkatalysator	Ausbeute (%)	Selektivität (%)	TON	TOF (h^{-1})
I.1	1	87	88	766	38
I.2	2	63	64	403	20
I.3	4b	88	89	783	39
I.4	9	78	79	616	31
I.5	10	93	94	874	44
I.6	11	84	85	688	34
I.7	12	37	72	266	78
I.8	14	0	0	0	0

Dabei konnte eine vorläufige Struktur-Aktivitätsbeziehung für die hergestellten Rutheniumkomplexe erstellt werden. Generell zeigen die Chloridkomplexe eine bessere katalytischen Aktivität als die Bromidkomplexe, während die Komplexe mit Jodid als Ligand oder Gegenion katalytisch kaum aktiv sind. Unterschiedliche katalytische Aktivitäten weisen auch die *trans*- und *cis*-Isomere von $\text{RuX}_2(\text{MeCN})_4$ auf. Es wurde gefunden, dass die *trans*-Komplexe weniger aktiv im Vergleich zu den entsprechenden *cis*-Isomeren sind (s. Tab. 2.9, Versuch 2.9.3, 2.9.4 und Tab. 2.10, Versuch 2.10.3, 2.10.4).

Der Reaktionsverlauf der Hydrosilylierung von CO_2 wurde für ausgewählte Katalysatoren mittels in-situ-IR-Spektroskopie im Detail untersucht.

Eine repräsentative Darstellung des Reaktionsverlaufs aus der in-situ-IR-spektroskopischen Messung zeigt Abb. I, in der besonders der quantitative Umsatz von Silan **6** (885 cm^{-1}) und die Bildung von Formoxysilan **17** (1710 cm^{-1}) erkennbar sind.

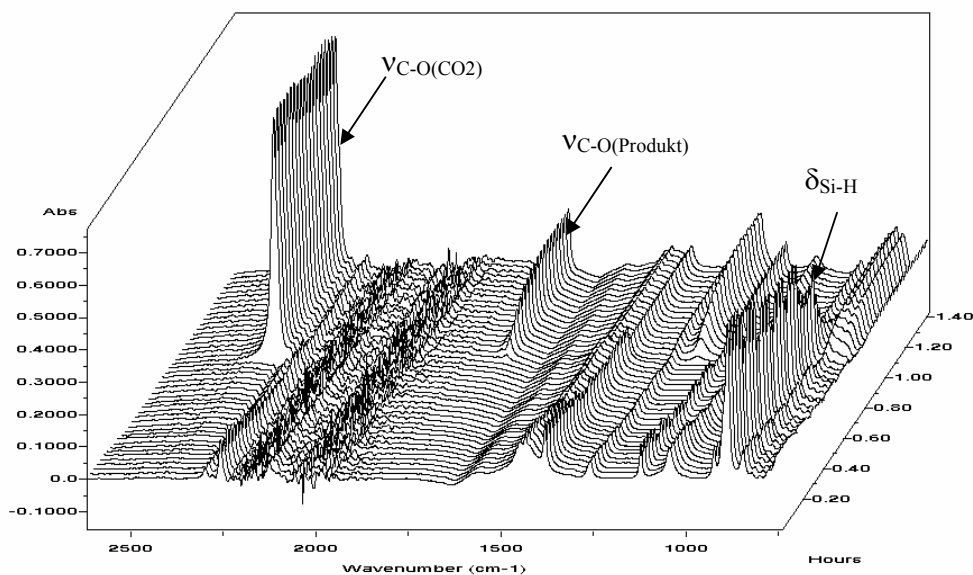


Abb. I: Repräsentative Darstellung des Reaktionsverlaufs der Hydrosilylierung von CO_2 (in-situ-IR).

Aus der Interpretation dieser Daten konnten optimierte Reaktionsbedingungen für die Synthese des Formoxysilans **17** abgeleitet werden.

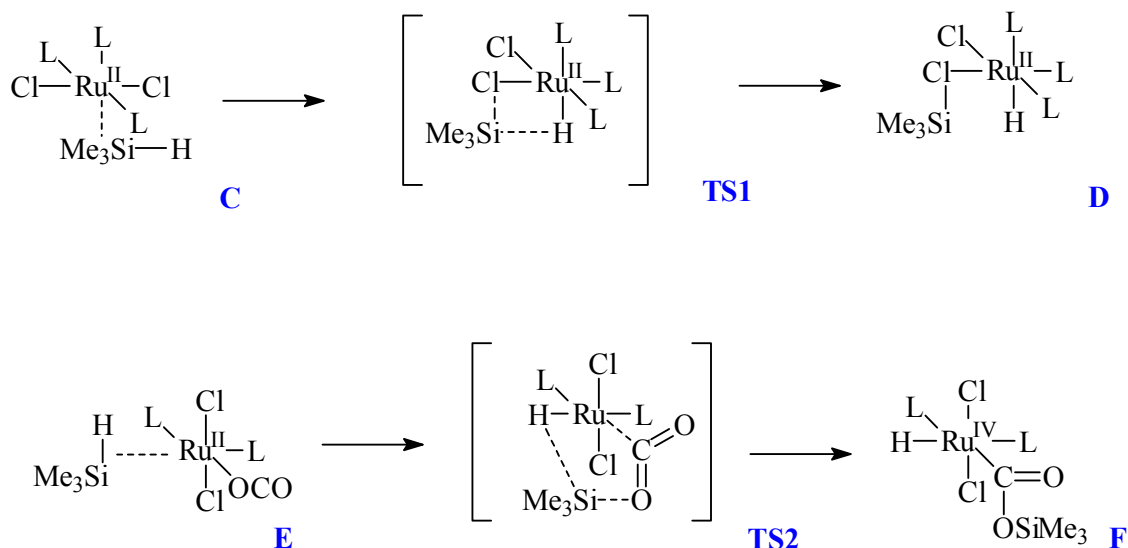
In Tabelle 2 sind Ergebnisse der für die Optimierung der Reaktionsparameter durchgeführten Experimente mit Komplex **8** als Präkatalysator dargestellt (s. Kap. 2.3.2 sowie Kap. 3.5.3).

Tab. II: Hydrosilylierung von CO_2 . Optimierung der Reaktionsbedingungen.

Vers. Nr.	Arbeitsvorschrift	t (min)	Ausbeute (%)	Selektivität (%)	TON	TOF (h^{-1})
II.1	2.0	173	89	90	400	139
II.2	2.1	340	91	92	420	74
II.3	2.2	280	85	86	365	78
II.4	2.3	9	66	75	248	1650

Generell verläuft die in-situ-Erzeugung von katalytisch aktiven Rutheniumkomplexen in Abwesenheit von CO₂ besonders günstig, so dass die nachfolgende Reaktion mit CO₂ erheblich beschleunigt wird. Dieser Effekt ist offensichtlich an die parallel verlaufende, aber bezogen auf den Silanumsatz langsamere Hydrosilylierung des Lösungsmittels MeCN gekoppelt. Die in der Hydrosilylierung von CO₂ erzielte maximal TOF betrug für einen 50 %-igen Umsatz 3700 h⁻¹.

In Anlehnung an die experimentellen Befunde und an die, im Rahmen einer Kooperation im Sonderforschungsbereich 623 von Peter Deglmann (Universität Heidelberg) durchgeführten DFT-Rechnungen, wurde ein Reaktionsmechanismus für die Hydrosilylierung von CO₂ formuliert (s. Kap. 2.5). Hiernach verläuft die Hydrosilylierung von CO₂ nach einem, im Vergleich mit der Hydrosilylierung von C,C-Mehrfachbindungen, ungewöhnlichen Mechanismus. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus ist dabei die Übertragung der Silylgruppe von einem zunächst gebildeten koordinierten Halogensilan auf das aktivierte CO₂ (s. Schema IIa und IIb).



Schema IIa und IIb: Schlüsselschritte in der Ruthenium-katalysierten Hydrosilylierung von CO₂.

Die Bildung und der Einfluss von Halogensilanen auf die Produktbildung wurde auch durch experimentelle Untersuchungen nachgewiesen. Es erklärt sich so auch die höhere Aktivität von Ru^{III}-Halogenidkomplexen, die bei der vorgelagerten Reduktion zu Ru^{II} bereits ein Äquivalent Halogensilan freisetzen.

Mittels in-situ-IR-spektroskopischer Messungen wurde auch die Reaktionskinetik der Hydrosilylierung von CO₂ bestimmt. Auf Basis der Ermittlung der kinetischen Konstanten a, b und c der beteiligten Reaktionspartner beschreibt Gleichung I die experimentellen Daten am besten:

$$r = - \frac{k C_{Me_2PhSiH}^a C_{CO_2}^b C_{Kat}^c}{(1 + K_B C_{CO_2}^b)^m (1 + K_A C_{Me_2PhSiH}^a)^n} \quad (I)$$

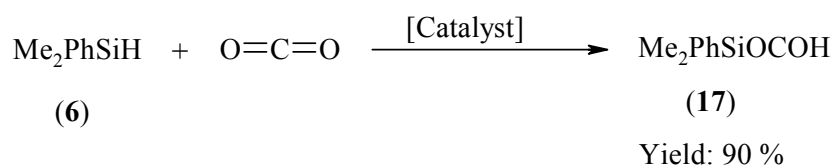
mit: a = 1.35 ± 0.01, b = 0.97 ± 0.02, c = 0.78 ± 0.1.

Man kann erkennen, dass Silan **6** einen überproportional positiven Einfluss hat, was darauf zurückzuführen ist, dass es schon in der Katalysator-Präformierung eine essentielle Rolle spielt. Dies reflektiert sich auch im exponentiellen Koeffizienten für den Katalysator, der kleiner als 1 gefunden wird.

Ein wichtiger Gesichtspunkt leitet sich auch aus der Struktur des in Kap. 2.5.4 beschriebenen (N-Silyl)-Isonitrilkomplexes ab, die deutlich zeigt, dass die Rolle von Nitrilen in diesen Komplexen über die eines Zuschauerliganden, der Koordinationsplätze blockiert oder freigibt, hinausgeht und die zudem auf Intermediate hinweist, die in weiterführenden Arbeiten berücksichtigt werden sollten, da sie nicht zuletzt ein Bindeglied zur Nitrilhydrosilylierung darstellen.

Abstract

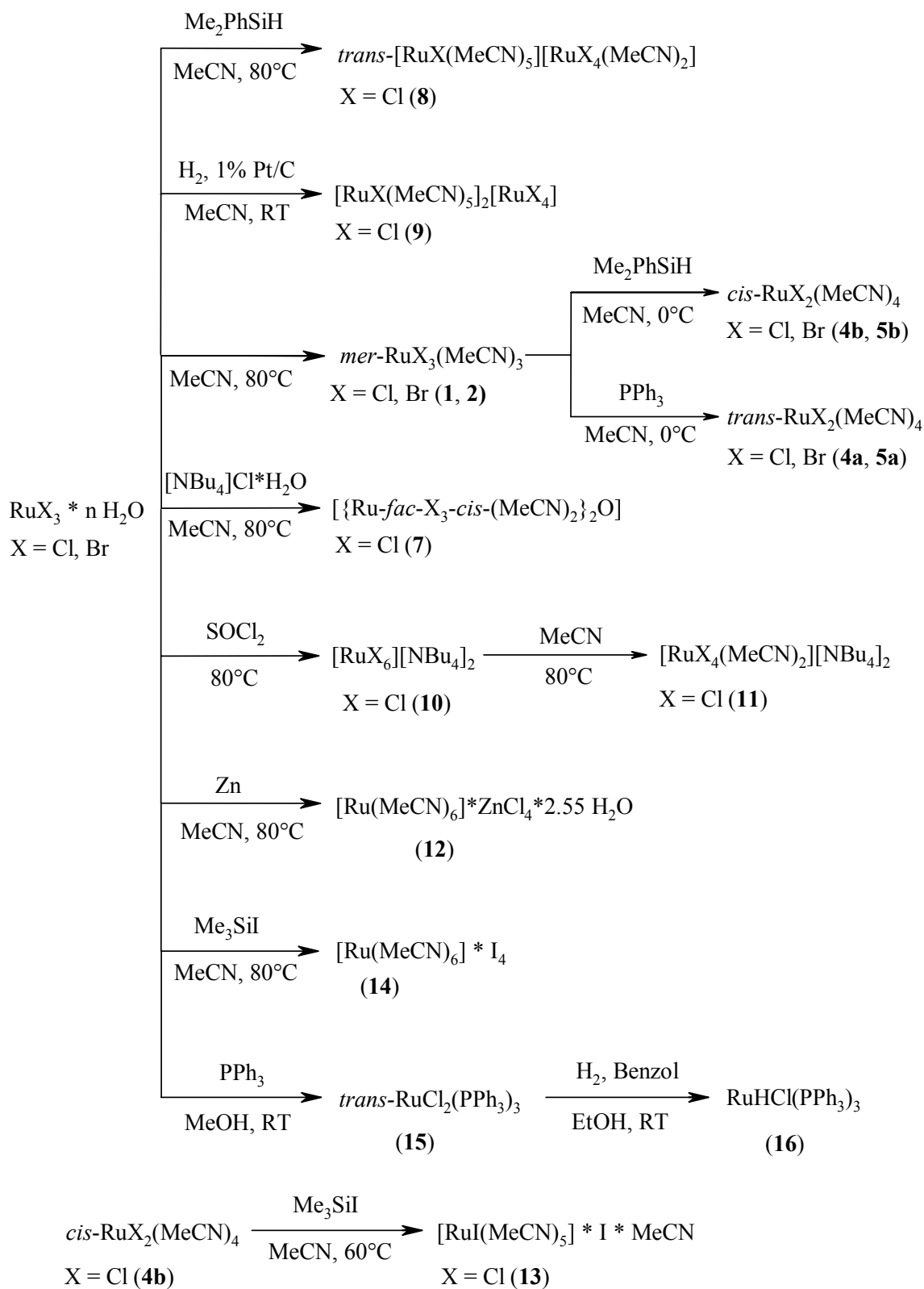
The present work aims at the homogeneously catalysed hydrosilylation of CO₂, an atom efficient synthesis alternative to the conventional synthesis of formoxysilyl derivatives. These derivatives could be used as substitutes for silyl acetates as monomers in the silicone production. Advantages of this approach would be the use of CO₂ as a C₁-building block, the use of easily accessible catalysts and the milder reaction conditions for the hydrosilylation reaction.



In the first part of this work the syntheses of ruthenium complexes applicable as catalysts for the synthesis of formoxysilyl compounds by hydrosilylation of CO₂ are described.

In the second part, the reaction conditions in order to optimise the CO₂ hydrosilylation are discussed and the mechanistic aspects of the reaction elaborated.

In order to examine systematic influences of the coordinating halide ligands as well as the oxidation states of the central metal, some of these complexes (**1**, **2**, **4a**, **4b**, **5a**, **5b**) were synthesised by the methods developed in our laboratories. The syntheses of the ruthenium complexes represented in this work are summarized in following scheme.



Scheme I: Synthesis of ruthenium complexes.

Using the commercially available $\text{RuX}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) it was possible to demonstrate, a number of neutral and ionic ruthenium complexes (oxidations state +2, +3 and +4) with halogen- and/or MeCN-ligands, could be generated in one or two-step synthesis.

In particular, it was found that the reduction of *mer*- $\text{RuX}_3(\text{MeCN})_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), depending on the type of reducing agent, *cis*- or *trans*-isomers of $\text{RuX}_2(\text{MeCN})_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) could be obtained. All the complexes were completely characterized and in the case of complexes **1**, **4a**, **4b**, **5a**, **7**, **9**, **18** and **19** the molecular structures were determined by x-ray structural analyses. The catalytic activities of the synthesised complexes were examined first in a comparative study in the hydrosilylation of CO_2 with Me_2PhSiH (**6**) to $\text{Me}_2\text{PhSiOCHO}$ (**17**). The most important results are summarized in table I.

Tab. I: Hydrosilylation von CO_2 .

Exp. Nr.	Precatalyst	Yield (%)	Selectivity (%)	TON	TOF (h^{-1})
I.1	1	87	88	766	38
I.2	2	63	64	403	20
I.3	4b	88	89	783	39
I.4	9	78	79	616	31
I.5	10	93	94	874	44
I.6	11	84	85	688	34
I.7	12	37	72	266	78
I.8	14	0	0	0	0

The preliminary structure–activity relationship for the synthesised ruthenium complexes was determined. The chloride containing complexes generally showed a better catalytic activity compared to the bromide complexes, while the complexes containing iodide as a ligand or a counter ion were catalytically barely active. The *trans*- and the *cis*-isomers of $\text{RuX}_2(\text{MeCN})_4$ also exhibit different catalytic activities, with the *trans* complexes generally being less active compared with their corresponding *cis*-isomers (s. tab. 2.9, entries 2.9.3, 2.9.4 and tab. 2.10. entries 2.10.3, 2.10.4).

The reaction progress of the CO_2 hydrosilylation was investigated in detail, for the selected catalysts, by in-situ-IR spectroscopy. Quantitative conversion of silane **6** (885 cm^{-1}) with concomitant formation of the formoxysilane **17** derivatives (1710 cm^{-1}) were investigated (fig. 1) in turn illustrating progress of the reaction.

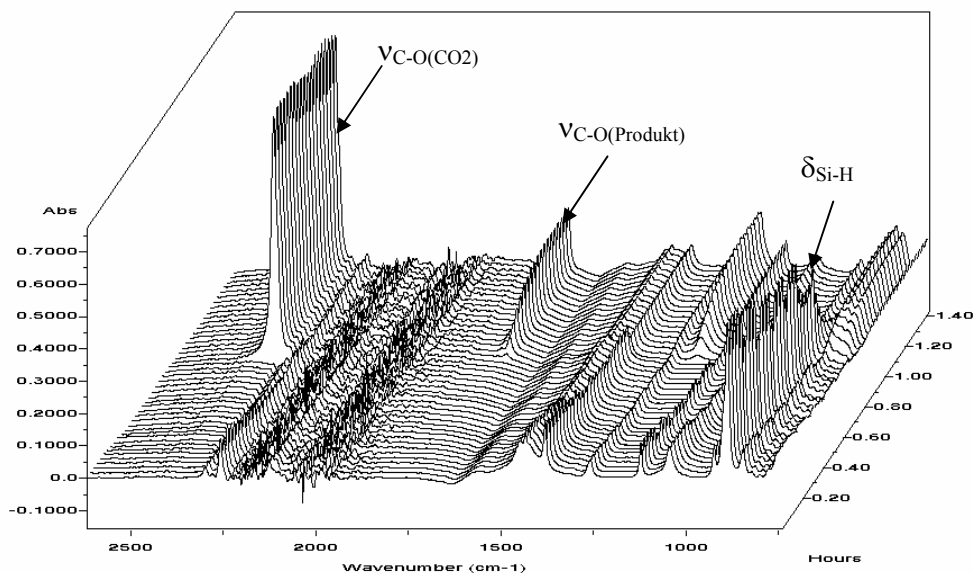


Fig. I: Representative illustration of the hydrosilylation reaction course of CO₂ (in-situ-IR).

From the interpretation of these data optimum reaction conditions for the synthesis of the formoxysilane **17** were derived. In table II results of the experiments with complex **8** as a precatalyst, with optimised reaction parameters, (s. chapter 2.3.2 as well as chapter 3.5.3) are presented.

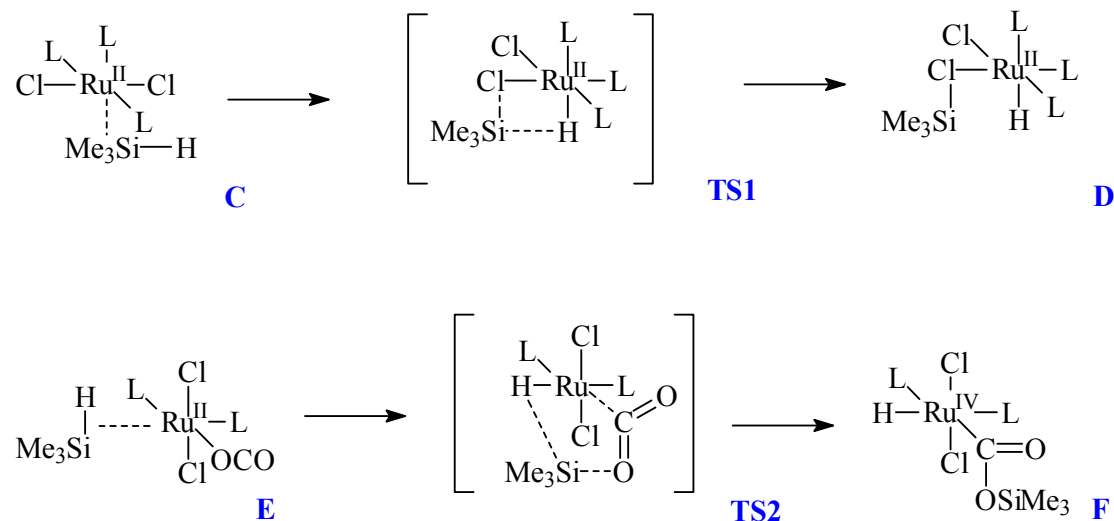
Tab. II: Hydrosilylation of CO₂. Optimisation of the reaction parameters.

Exp. Nr.	Work indications	t (min)	Yield (%)	Selectivity (%)	TON	TOF (h ⁻¹)
II.1	2.0	173	89	90	400	139
II.2	2.1	340	91	92	420	74
II.3	2.2	280	85	86	365	78
II.4	2.3	9	66	75	248	1650

The in-situ production of catalytically active ruthenium complexes in absence of CO₂ is favourable, as the subsequent reaction with CO₂ is substantially accelerated. Presence of CO₂ while generating the catalyst in-situ results in a slowing down the reaction rate which could be attributed to differences in the structure of the active catalyst that mediates the reaction.

In the hydrosilylation of CO₂ TOF amounted to a maximum at 50 % conversion with 3700 h⁻¹. Following these experimental findings coupled with DFT calculations performed in a co-

operation within the SFB 623 by Peter Deglmann (University of Heidelberg), a plausible reaction mechanism for the hydrosilylation of CO₂ was formulated (s. chapter 2.5). This implies the hydrosilylation of CO₂ follows a different mechanism in comparison with the hydrosilylation of C,C-multiple bonds. The rate-determining step in the catalysis cycle is the transfer of the silyl group of the initially formed coordinated halogenosilane (TS1) to the latter developed complex having an activated CO₂ (TS2) (s. schemes IIa and IIb).



Schemes IIa and IIb: Key steps in the ruthenium catalysed hydrosilylation of CO₂.

The formation and the influence of halogenosilanes on the product formation were proved also by experimental investigations, validating the theoretical (DFT) calculations. It also explains the higher activity of Ru^{III} halogen containing complexes, which sets free an equivalent halogenosilane while forming Ru^{II} complex in-situ.

The reaction kinetics of the hydrosilylation of CO₂ was determined by the use of the in-situ-IR-spectroscopic measurements. In order to determine the kinetic constants a, b and c, equation I was found to best describe the experimental data:

$$r = - \frac{k C_{\text{Me}_2\text{PhSiH}}^a C_{\text{CO}_2}^b C_{\text{Kat}}^c}{(1 + K_B C_{\text{CO}_2}^b)^m (1 + K_A C_{\text{Me}_2\text{PhSiH}}^a)^n} \quad (\text{I})$$

considering the substances involved in the reaction.

with: $a = 1.35 \pm 0.01$, $b = 0.97 \pm 0.02$, $c = 0.78 \pm 0.1$.

It can be noticed that silane **6** has a positive influence, which is to be attributed to the fact that it already plays an essential role into the catalyst preformation. This is reflected also in the exponential coefficient for the catalyst, which was found smaller than 1.

An important observation is discussed in chapter 2.5.4 where a (N-Silyl)-isonitrile complex is described in relation to nitrile hydrosilylation as side reaction. The formation of intermediates generated by the presence/absence of the spectator ligand needs to be carefully studied and this forms the subject of further research. It should also bring clarity in the nitrile hydrosilylation.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	6
Abstract	12
Inhaltsverzeichnis	18
1 Einleitung	21
1.1 Hintergrund	21
1.1.1 Silikone: Eigenschaften und Verwendungen	21
1.1.2 Herstellungsmethoden	22
1.1.3 Siliziumverbindungen mit kondensationsfähigen funktionellen Gruppen	25
1.1.4 Hydrosilylierung von X=Y-Bindungen	28
1.1.5 Hydrierung mit CO ₂ als C ₁ -Baustein	31
1.1.6 Aufgabenstellung	34
2 Allgemeiner Teil	35
2.1 Ruthenium-Nitril-Komplexe	35
2.2 Darstellung von Rutheniumkomplexen	36
2.2.1 Darstellung von neutralen Rutheniumkomplexen	36
2.2.1.1 Darstellung von <i>mer</i> -RuX ₃ (MeCN) ₃ , (X = Cl, Br) 1, 2	36
2.2.1.2 Darstellung der Komplexe RuX ₂ (MeCN) ₄ , (X = Cl, Br)	37
2.2.1.2.1 Darstellung von <i>trans</i> -RuCl ₂ (MeCN) ₄ , (X = Cl, Br) 4a, 5a	38
2.2.1.2.2 Darstellung von <i>cis</i> -RuCl ₂ (MeCN) ₄ , (X = Cl, Br) 4b, 5b	40
2.2.1.3 Darstellung von [$\{\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-}fac\text{-Cl}_3\text{-}cis\text{-}(\text{MeCN})_2\}_2\text{O}$] 7	41
2.2.1.4 Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften der neutralen Rutheniumkomplexe 1, 2, 4a, 4b, 5a, 5b, 7	42
2.2.1.5 Darstellung ionischer Rutheniumkomplexe [RuX _a (MeCN) _b] ^{m+} Y ⁿ⁻	43
2.2.1.6 Darstellung von Rutheniumkomplexen mit Komplexanionen 10, 11	45
2.2.1.7 Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von Rutheniumkomplexen mit Komplexanionen 10, 11	45
2.2.1.8 Darstellung von Rutheniumkomplexen mit Komplexkationen 12, 13, 14	46

2.2.1.9	Spektroskopische Charakterisierung von Rutheniumkomplexen mit Komplexkationen 12, 13, 14	47
2.3	Katalytische Hydrosilylierung von CO ₂	47
2.3.1	Referenzversuche	47
2.3.2	Spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs	49
2.3.3	Einfluss der Präkatalysatorkonzentration	51
2.3.4	Einfluss von Phosphanliganden auf den Reaktionsverlauf	55
2.4	Kinetik der Hydrosilylierung von CO ₂	58
2.4.1	Bestimmung der partiellen Reaktionsordnungen	59
2.4.2	Bestimmung eines die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibenden Modells für die Hydrosilylierung von CO ₂	69
2.5	Zusammenfassende Überlegungen und Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus	71
2.5.1	Einfluss von zusätzlichem Chlorsilan auf den Reaktionsverlauf	73
2.5.2	DFT-Rechnungen	75
2.5.3	Untersuchung des Katalysatorsrückstands	79
2.5.4	Untersuchungen zur Hydrosilylierung von MeCN	81
3	Experimenteller Teil	86
3.1	Analytische Methoden	86
3.2	Allgemeine Arbeitstechnik	88
3.3	Ausgangsverbindungen	89
3.4	Synthese der neutralen Rutheniumkomplexe	91
3.4.1	Synthese von <i>mer</i> -RuX ₃ (MeCN) ₃ , (X = Cl, Br) 1, 2	91
3.4.2	Synthese der Komplexe RuX ₂ (MeCN) ₄ , (X = Cl, Br)	93
3.4.2.1	Synthese von <i>trans</i> -RuX ₂ (MeCN) ₄ , (X = Cl, Br) 4a, 5a	93
3.4.2.2	Synthese von <i>cis</i> -RuX ₂ (MeCN) ₄ , (X = Cl, Br) 4b, 5b	95
3.4.3	Synthese von [$\{\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-}fac\text{-Cl}_3\text{-}cis\text{-}(\text{MeCN})_2\}_2\text{O}$] 7	96
3.4.4	Synthese der Komplexe [RuX _a (MeCN) _b] ^{m+} Y ⁿ⁻	97
3.4.4.1	Synthese von <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl(MeCN) ₅][Ru ^{III} Cl ₄ (MeCN) ₂] 8	97
3.4.4.2	Synthese von [Ru ^{II} Cl(MeCN) ₅] ₂ [Ru ^{II} Cl ₄] 9	98
3.4.5	Synthese von Rutheniumkomplexen mit Komplexanionen	99
3.4.5.1	Synthese von [Ru ^{IV} Cl ₆][NBu ₄] ₂ 10	99

3.4.5.2	Synthese von <i>trans</i> -[Ru ^{II} Cl ₄ (MeCN) ₂][NBu ₄] ₂	11	99
3.4.6	Synthese von Rutheniumkomplexen mit Komplexkationen		100
4.4.6.1	Synthese von [Ru ^{II} (MeCN) ₆]ZnCl ₄ *2.55 H ₂ O	12	100
3.4.6.2	Synthese von [Ru ^{II} (MeCN) ₅ I]I*MeCN	13	101
3.4.6.3	Synthese von [Ru ^{II} (MeCN) ₆]I ₄	14	102
3.4.7	Synthese von Rutheniumphosphankomplexen		103
3.4.7.1	Synthese von RuCl ₂ (PPh ₃)	15	103
3.4.7.2	Synthese von RuHCl(PPh ₃)	16	104
3.5	Hydrosilylierung von CO ₂		105
3.5.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrosilylierung von CO ₂		105
3.5.2	Referenzversuche		105
3.5.3	In-situ-IR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Hydrosilylierung von CO ₂		106
3.5.4	Einfluss der Präkatalysatorkonzentration		109
3.5.5	Einfluss der Reaktionstemperatur		114
3.5.6	Einfluss von Phosphanliganden auf den Reaktionsverlauf		116
3.5.7	Einfluss von Chlorsilan auf den Reaktionsverlauf		117
3.6	Experimente und Rechnungen zur Reaktionskinetik		119
4	Anhang		124
5	Literaturverzeichnis		142
6	Liste der nummerierten Verbindungen		147
7	Dank		148

1. Einleitung

1.1 Hintergrund

1.1.1 Silikone: Eigenschaften und Verwendungen

Silikone sind höhermolekulare Verbindungen, denen ein alternierend aus Silizium- und Sauerstoffatomen aufgebautes dreidimensionales Gerüst zugrunde liegt. Hinsichtlich ihrer Struktur und Ausmaß des Gerüsts sowie der Art der organischen Reste sind Silikone extrem variabel. So kann das Gerüst komplett linear bis stark verzweigt sein, von niedermolekular bis hochmolekular. Die terminalen Funktionen sind meistens Wasserstoff oder organische Substituenten wie Methyl-, Vinyl- oder Phenylgruppen. Je nach Kettenlänge der abwechselnd miteinander verknüpften Silizium- und Sauerstoffatome erhält man dünnflüssige, zähflüssige und – bei größerer Kettenlänge – gelartige oder feste Silikone.

Silikonpolymere in ihren bekanntesten Anwendungen dienen im Baugewerbe als Dichtmaterialien zum Füllen von Fugen. Aufgrund der vielseitigen Eigenschaften (hohe Hitzebeständigkeit, gute chemische und thermische Stabilität, klebende oder isolierende Eigenschaft, Formbarkeit) ist die Anwendung von Silikonen daher auch in zahlreichen industriellen Anwendungen vertreten. Silikone haben gegenüber kohlenstoffbasierten Kunststoffen den Vorteil, dass sie vom menschlichen Immunsystem meist besser toleriert werden. Deswegen finden Silikone in der Medizintechnik Anwendungen in künstlichen Herzklappen, Herzschrittmachern, Schwellkörperimplantaten, Hautcremes und als Gleitmittel für Spritzen.

Die im Fokus der vorliegenden Arbeit stehende katalytische Hydrosilylierung ist eine der Schlüsselreaktionen für Synthesewege zu Zwischenprodukten für die Herstellung von Silikonen.

1.1.2 Herstellungsmethoden

Silikone werden industriell seit den 40'er Jahren produziert.¹ Wichtige Herstellungsmethoden mit industrieller Bedeutung basieren auf Hydrolyse, Methanolyse, Zyklisierung, Polymerisation und der Polykondensation. Die wichtigsten industriellen Ausgangsstoffe für die Silikonherstellung sind Methylchlorsilane, die aus dem Rochow-Prozess erhalten werden.²

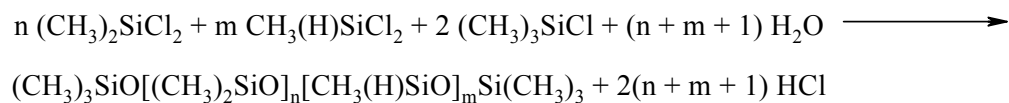
Hydrolyse

Durch die vollständige Hydrolyse von Dichlordimethylsilan wird eine Mischung von zyklischen Silikonoligomeren und, terminale OH-Gruppen enthaltenden, linearen Oligomeren erhalten (Gleichungen 1.1a und 1.1b). Bei unterstöchiometrischer Menge von H₂O werden lineare Dimethylsiloxanoligomere mit terminalen Cl-Gruppen erhalten (Gleichung 1.1c).



Gleichungen 1.1a bis 1.1c: Herstellung von Dimethylsiloxanoligomeren durch Hydrolyse.

Die vollständige Hydrolyse von Dichlordimethylsilan erfolgt entweder in flüssiger Phase in einem kontinuierlichen Prozess mit einem Überschuss von H₂O in salzsaurer Lösung oder in der Gasphase bei ca. 100°C.

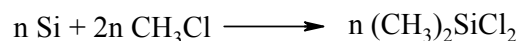


Gleichung 1.2: Chlorsilan–Hydrolyse–Herstellung modifizierter Dimethylsiloxanoligomere.

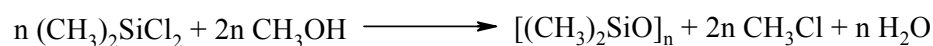
Methanolyse

In Methanolyse-Prozessen reagiert das Chlorsilan direkt mit MeOH und führt zur Bildung linearer, hydroxyl-terminierter Siloxanoligomere oder zu zyklischen Oligomeren, in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren. Der Vorteil dieser Vorgehensweise besteht darin, dass das entstehende Chlormethan wieder direkt in den Rochow-Prozess zurückgeführt wird.

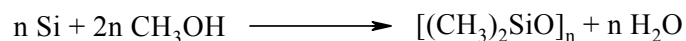
Rochow-Synthese:



Methanolyse:



Gesamtreaktion:



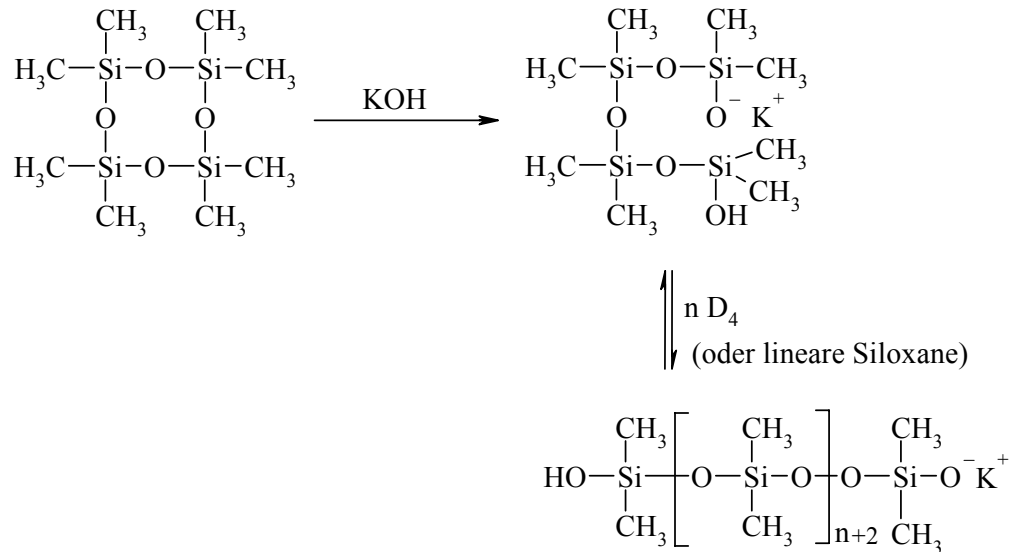
Zyklisierung

Eine thermische Zyklisierung erfolgt direkt aus den Hydrolyse- oder Methanolyse-Rohprodukten in Gegenwart von KOH. Die industriell wichtigsten zyklischen Silikonoligomere für die Herstellung von Silikonpolymeren sind Octamethylzyklotetrasiloxan und Dekamethylzyklopentasiloxan.²

Polymerisation

Lineare Polyorganosilane werden durch Ringöffnungspolymerisation der zyklischen Organosiloxane in Anwesenheit anionischer oder kationischer Katalysatoren erzeugt.

Industriell erfolgt die Polymerisation bei 140°C in Anwesenheit katalytischer Mengen KOH (Schema 1.1).



Schema 1.1: Ringöffnungspolymerisation zyklischer Organosiloxane.

Es fallen hierbei Mischungen linearer (ca. 85 %) und zyklischer Siloxane (ca. 15 %) an.

Polykondensation

Lineare Siloxanoligomere aus Hydrolyse- oder Methanolyse-Prozessen können polykondensieren. Die Polykondensationsreaktionen werden kontinuierlich oder diskontinuierlich in Anwesenheit saurer Katalysatoren wie z. B. Polychlorphosphazan $(\text{PNCl}_2)_x$ durchgeführt.² Wenn die erwünschte Kettenlänge erreicht ist, wird der Katalysator durch Zugabe von Ammoniak oder Amin deaktiviert.

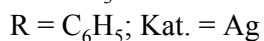
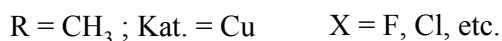
Die Polykondensation wird bei erhöhter Temperaturen und unter Vakuum stark beschleunigt. Durch Beimischung von Siloxanolen kann die Endviskosität früher erreicht werden.

1.1.3 Siliziumverbindungen mit kondensationsfähigen funktionellen Gruppen

Halogensilane

Die Reaktivität von Halogensilanen nimmt in der Reihe $\text{SiF} \ll \text{SiCl} < \text{SiBr} < \text{SiI}$ ab und wird mit Anzahl der Halogensubstituenten, $\text{SiCl}_4 > \text{SiRCl}_3 > \text{SiR}_2\text{Cl}_2 > \text{SiR}_3\text{Cl}$, sowie mit zunehmendem sterischen Anspruch der R-Gruppe, $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5 < \text{CH}(\text{CH}_3)_2 < (\text{C}(\text{CH}_3)_3$, erhöht.³

Der wichtigste industrielle Zugang zu Chlorsilanen ist das Müller-Rochow-Verfahren. Ausgehend von elementarem Silizium werden in Anwesenheit von Kupferkatalysatoren unterschiedliche Halogensilane, meist Chlorsilane, dargestellt.³

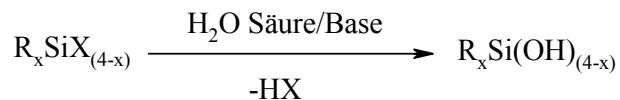


Gleichung 1.3: Herstellung von Chlorsilanen nach Müller-Rochow.

Industriell relevant sind die Kombination aus Hydrolyse und Kondensation bei Methylchlorsilanen und Phenylchlorsilanen. So werden bei Methylchlorsilanen in einem ersten Schritt die Si,Cl-Bindungen hydrolytisch gespalten, wodurch unter Freisetzung von Chlorwasserstoff Silanole gebildet werden. Die gebildeten Silanole sind vergleichsweise reaktive Zwischenprodukte, aus denen in einem zweiten Reaktionsschritt unter Abspaltung von H_2O , die Si,O,Si-Siloxaneinheiten gebildet werden. Der im erstem Schritt entstehende Chlorwasserstoff wird zurückgeführt und mit MeOH zum in der Müller-Rochow-Synthese benötigten Chlormethan umgesetzt.^{4a,b}

Silanole

Wichtige Herstellungsverfahren für Silanole sind die Säure- oder Basen-katalysierten Substitutionen entsprechender Chlorsilane in Anwesenheit von H_2O .



X = Cl, Carboxylat, Perchlorat, Triflat, Alkoxy

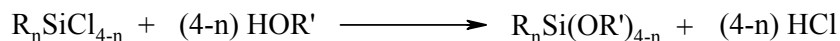
Gleichung 1.4: Darstellung von Silanolen.

Die Reaktionsbedingungen haben dabei einen entscheidenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Produktgemisches. In Anwesenheit eines großen Wasserüberschusses werden Polysiloxane, die reich an reaktiven Silanolgruppen sind, dargestellt. In Anwesenheit von Salzsäure steigt der Anteil an zyklischen Siloxanoligomeren auf bis zu 70 %, wohingegen die Anwesenheit von Schwefelsäure fast ausschließlich zur Bildung von linearen Polymeren führt.³

Alkoxysilane

Alkoxysilane sind industriell vielfach eingesetzte Ausgangssubstanzen für Polykondensationsprozesse.

Die industrielle Synthese von Alkoxysilanen erfolgt aus Chlorsilanen und Alkoholen in Anwesenheit basischer Katalysatoren.



R = H, Alkyl, Aryl oder organische funktionale Gruppe

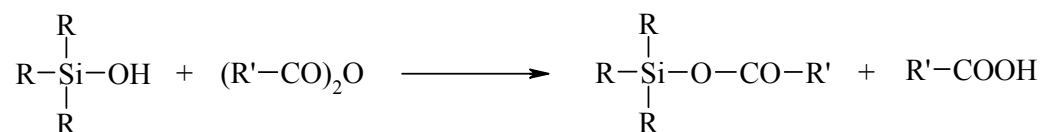
R' = Me, Et, etc.

Gleichung 1.5: Darstellung von Alkoxysilanen.

Alkoxysilane hydrolysieren in Anwesenheit von Feuchtigkeit zu Silanolen, die ihrerseits entweder mit anorganischen Substraten weiterreagieren oder Kondensationsprodukte mit stabilen Si,O,Si-Bindungen bilden.

Carboxysilane

Insbesondere Essigsäuresilylester werden bereits seit langem als verbrückende oder terminale Monomerbausteine in der Polykondensation zu Silikonen eingesetzt. Ihre Reaktivität beruht auf der einfachen Hydrolysierbarkeit der Esterfunktion und, wie auch bei den anderen Monomerbausteinen, auf der Ausbildung thermodynamisch stabiler Si₂O₂Si-Einheiten. Üblicherweise stellt man derartige Silylester mittels konventioneller Veresterungsverfahren her, benötigt also demzufolge ein organisches Carbonsäurederivat.^{5a,b}

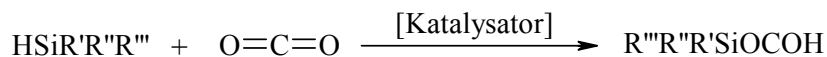


R = R = R = Et R' = Me

Ausbeute: 75 %

Gleichung 1.6: Darstellung von Essigsäure-triethylsilylester.

Ein den Essigsäuresilylestern entsprechendes Anwendungspotential von Ameisensäuresilylestern (Formoxysilanen) ist bislang nicht erschlossen. Von besonderem Interesse wäre hier die Kenntnis der Reaktivität solcher Derivate, die sich von preiswerten Methyl- oder Phenyl-substituierten Hydrosilanen ableiten. Für die Synthese von Formoxysilanen stellt die nachfolgend (Kap. 2.3) erläuterte katalytische Hydrosilylierung von CO₂ einen alternativen Ansatz gegenüber konventionellen Veresterungsverfahren dar. Als Kondensationsprodukt in der Silikonbildung wird Ameisensäure freigesetzt, welche wegen ihrer Flüchtigkeit und der antifungiziden Eigenschaft Vorteile für spezielle Applikationen erbringen könnte.



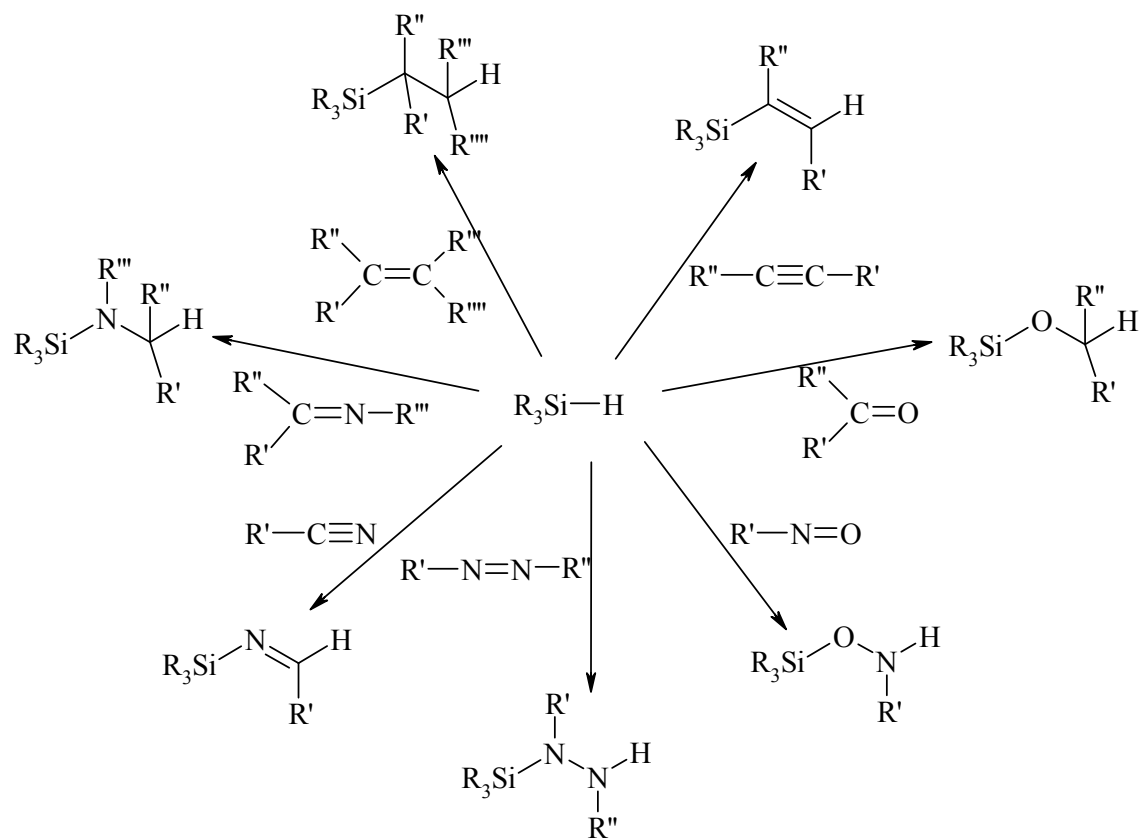
R' = R'' = R''' = Et

Ausbeute: 90 %

Gleichung 1.7: Hydrosilylierung von CO₂.

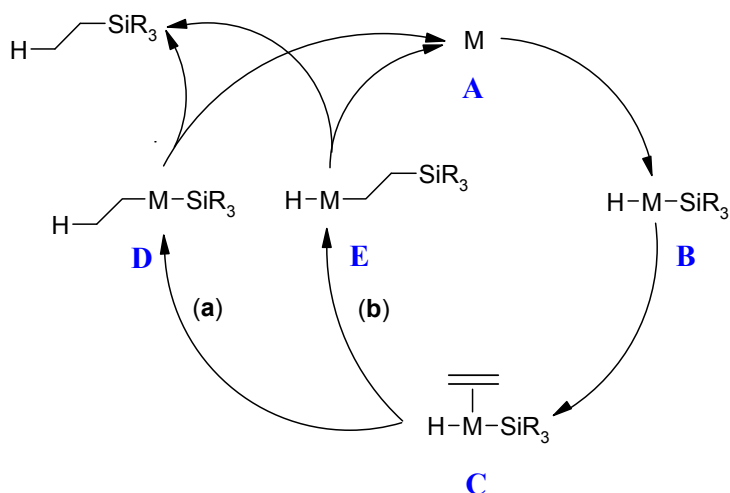
1.1.4 Hydrosilylierung von X=Y-Bindungen

Die Addition eines Silans mit einer Si-H-Bindung an ein organisches Substrat mit einer ungesättigten funktionellen Gruppe wird als Hydrosilylierung bezeichnet. Seit ihrer Entdeckung im 1947 durch Sommer⁶ ist die Hydrosilylierung eine der essentiellen Reaktionen in der Siliziumchemie geworden. Die Hydrosilylierung wird i. a. durch Übergangsmetallverbindungen katalysiert.¹ Hydrosilylierungsreaktionen an verschiedenen Mehrfachbindungen sind in Schema 1.2 zusammenfassend dargestellt.



Schema 1.2: Hydrosilylierung von X=Y-Bindungen.¹

Für die am intensivsten untersuchten homogen katalysierten Hydrosilylierungen von Alkenen und Alkinen existieren detaillierte mechanistische Vorstellungen, die als Chalk-Harrod (**a**)- und modifizierter-Chalk-Harrod (**b**)- Mechanismus (Schema 1.3) bekannt sind.



$M = Pt, Rh, Co, Fe, Ru, Os, Ir, Ni, Pd, Ti, Zr, Hf$

Schema 1.3: Chalk-Harrod (a) und modifizierter-Chalk-Harrod (b) Mechanismus.^{8a}

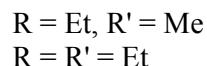
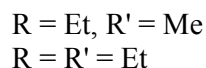
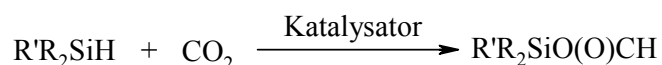
Hiernach erfolgt in beiden Fällen zunächst die Aktivierung des Silans, entweder durch oxidative Addition oder durch σ -Bindungsmetathese.⁷ Der Reaktionspfad über Alkyl-, bzw. Alkenylintermediate (**D**) ist charakteristisch für durch späte Übergangsmetalle katalysierte Reaktionen,^{8a-j} wohingegen der Reaktionspfad über β -Silylalkyl- bzw. β -Silylalkenylintermediate (**E**) häufig für die durch frühe Übergangsmetalle katalysierte Hydrosilylierung formuliert wird.^{9a-c}

Die Hydrosilylierung von C,X-Mehrfachbindungen ist für unterschiedliche Systeme bekannt, wenn auch weniger intensiv untersucht als die von C,C-Mehrfachbindungen, wie u. a. die Hydrosilylierung von Nitrilen,^{10,11,12,13,14a,b,c} Pyridinen¹⁵ oder Isocyanaten.¹⁶

Die Hydrosilylierung von Ketonen^{17,18} spielt insbesondere in ihrer enantioselektiven Variante eine gewisse Bedeutung in der Darstellung chiraler Alkohole.¹⁷

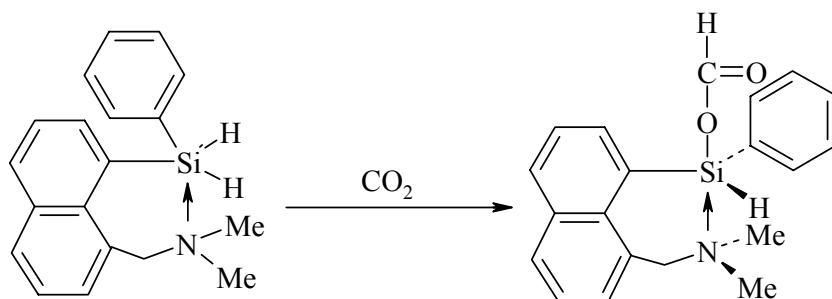
Hydrosilylierung von CO_2

Über die ersten katalysierten Hydrosilylierungen von CO_2 wurde im Jahr 1981 von Süss-Fink¹⁹ und von Koniuma²⁰ berichtet.



Später hat Jessop²¹ gezeigt, dass die Ruthenium – katalysierte Hydrosilylierung auch in Abwesenheit organischer Lösungsmittel in überkritischem CO₂ durchgeführt werden kann. Die Hydrosilylierung von Olefinen mit RuH₂(PMe₃)₄,²¹ RuCl₂[P(C₆H₄-p-CF₃)₃]₃²² oder Karstedt's Katalysator²³ konnte in überkritischen CO₂ durchgeführt werden, ohne dass hierbei über CO₂-Hydrosilylierungsprodukte berichtet wurde.

Über eine nicht katalytische CO₂-Insertion in die Si,H-Bindung einer hypervalenten siliziumorganischen Verbindung wurde von Corriu berichtet.²⁴



Gleichung 1.8: CO₂-Insertion in eine fünffach koordinierte-Siliziumorganische Verbindung.

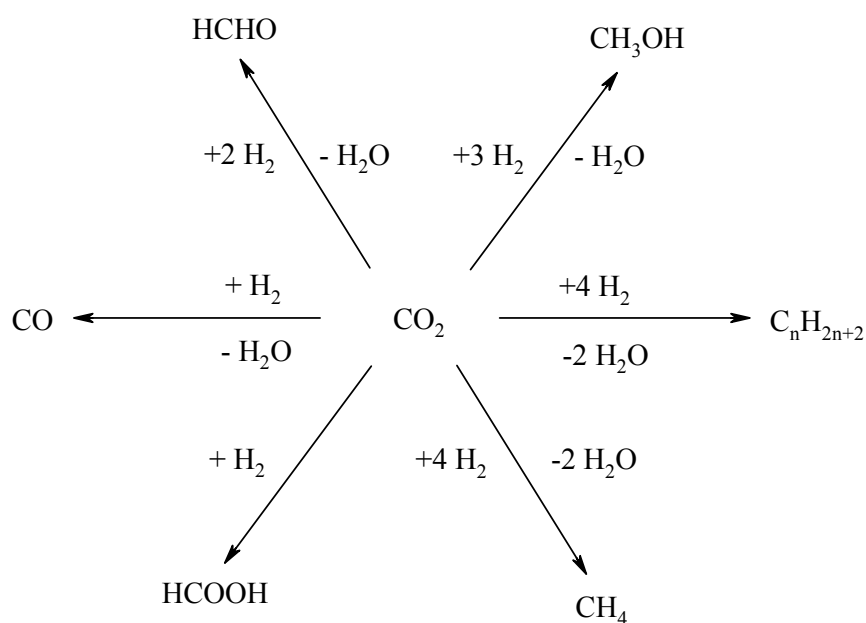
Vor einigen Jahren gelang es in unserer Arbeitsgruppe die katalytische Hydrosilylierung von CO₂ in Anwesenheit von einfachen Rutheniumkomplexen mit unterschiedlichen sekundären und tertiären Silanen durchzuführen.^{25a,b} Neben den Formoxysilanen als Hauptprodukten entsteht als Nebenprodukt meist nur das entsprechende Disiloxan in nennenswerten Mengen (2 – 10 %). Die Bildung von anderen Nebenprodukten durch die Reduktion des gebildeten Formoxysilans, wie im Fall der Iridium-katalysierten Hydrosilylierung,²⁶ konnte nicht beobachtet werden. Weiterhin werden in der Hydrosilylierung von CO₂ exklusiv nur die Regioisomere unter Bildung einer Si_iO-Bindung beobachtet, die gegenüber den Regioisomeren mit Si_iC-Bindungsknüpfung thermodynamisch bevorzugt sind.

Obwohl vor kurzem Katalysatoren mit höheren katalytischen Aktivitäten und deren Rezyklierbarkeit berichtet wurde,²⁷ ist der Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierung von CO₂ noch weitgehend ungeklärt.

1.1.5 Hydrierung mit CO₂ als C₁-Baustein

CO₂ in freier oder gebundener Form ist eine prinzipiell nutzbare Kohlenstoffquelle für die organische Chemie.^{28,29}

Besonders durch die Reduktion von CO₂ könnten industriell wichtige Zwischenverbindungen dargestellt werden (s. Schema 1.4).²⁸ Hierbei werden im folgenden kurz die wesentlichen Merkmale der CO₂-Hydrierung erläutert, weil Analogien zur CO₂-Hydrosilylierung sowohl hinsichtlich der Katalysatorsysteme als auch hinsichtlich des molekularen Ablaufs bestehen können.



Schema 1.4: Mögliche Reduktion von CO₂.

Aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere des thermodynamisch stabilen CO₂ standen katalysierte Verfahren im Fokus bisheriger Untersuchungen.²⁸ Voraussetzung hierfür, wie auch analog für die vorher erläuterte Hydrosilylierung von CO₂ ist die Koordination von CO₂ an einem Metallzentrum. Prinzipiell existieren mehrere Koordinationsmöglichkeiten (Abb. 1.1).³⁰

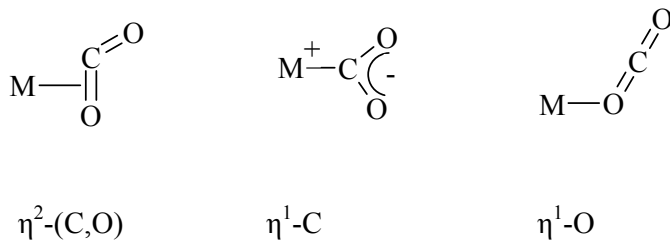
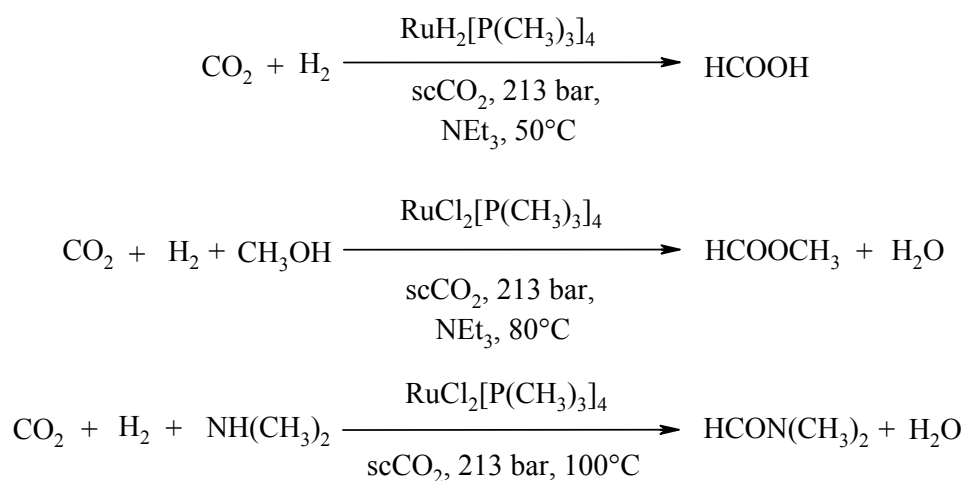


Abb. 1.1: Koordinationsmöglichkeiten von CO₂ in mononuklearen Metallkomplexen.

Speziell mittels Rutheniumkatalyse sind unterschiedliche Produkte zugänglich, abhängig vom Katalysator, den Reaktionsbedingungen sowie von zusätzlichen Co-Substraten.³¹



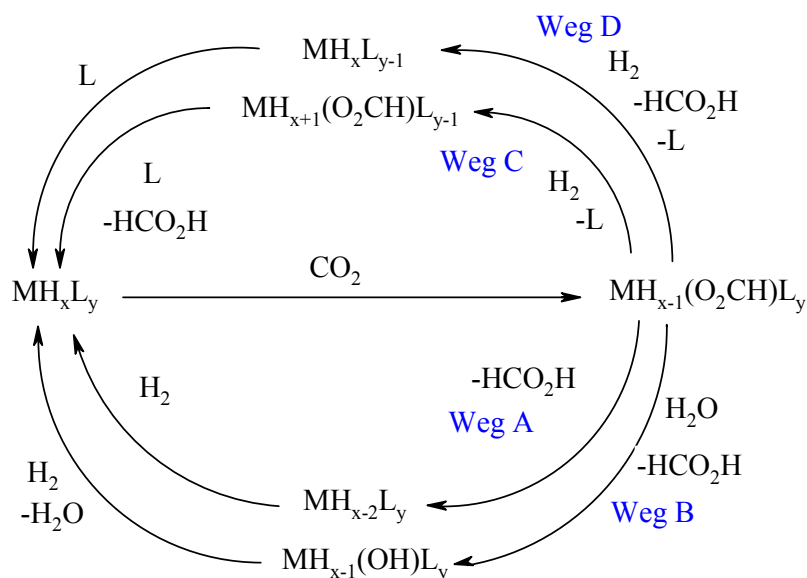
Gleichung 1.9a bis 1.9c: Varianten der CO₂ Hydrierung.

Einige Katalysatorsysteme mit den jeweiligen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1.1 zusammengefasst.³² Charakteristisch ist die Notwendigkeit, die Ameisensäure durch die mittels Addition von Basen gebildeten Formiate dem Gleichgewicht zu entziehen.

Tab. 1.1: Reduktion von CO₂ zu Ameisensäure–Katalysatoren und Reaktionsbedingungen.

Katalysator Prekursor	Lösungsmittel	Additive	P _{H₂/CO₂} (bar)	T (°C)	t (h)	TON	TOF (h ⁻¹)	Lit.
RuH ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₄	C ₆ H ₆	NEt ₃ + H ₂ O	25.33/25.33	23	20	87	4	33
RuH ₂ [P(CH ₃) ₃] ₄	scCO ₂	NEt ₃ + H ₂ O	86.12/121.59	50	1	400	1400	34
RuCl ₂ [P(CH ₃) ₃] ₄	scCO ₂	NEt ₃ + H ₂ O	86.12/121.59	50	47	7200	150	34
RhCl[P(C ₆ H ₅) ₃] ₃	C ₆ H ₆	Na ₂ CO ₃	60.79/55.73	100	3	173	58	35
PdCl ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂	C ₆ H ₆	NEt ₃ + H ₂ O	50.66/50.66	23	na	15	na	36
[RhH(cod)] ₄	DMSO	NEt ₃ + dppe	40.53	23	0.8	312	390	37
[Rh(cod)Cl] ₂	DMSO	NEt ₃ + dppe	20.26/20.26	23	22	1150	52	38
Pd(dppe) ₂	C ₆ H ₆	NEt ₃ + H ₂ O	25.33/25.33	110	20	62	3	39

Hydridokomplexe nehmen in der Diskussion des molekularen Ablaufs eine Schlüsselstellung ein. Durch die Insertion von CO₂ in die M–H–Bindung werden Formiatokomplexe gebildet. Dazu wurden in der Literatur unterschiedliche Mechanismen vorgeschlagen. Diese sind in Schema 1.5 dargestellt.³²



Schema: 1.5: Reaktionsmechanismen der katalytischen Hydrierung von CO₂.

Nach Weg **A** führt die reduktive Eliminierung von Ameisensäure zur Bildung von intermediären $MH_{x-2}L_y$. Diese Mechanismus wurde von Tsai und Nicolson³³ in Anlehnung an Hochdruck-IR-spektroskopische Messungen zur stöchiometrischen Reaktion von H₂ und CO₂

an Rh-Komplexen formuliert. In Weg **B** wird durch Hydrolyse von $\text{MH}_{x-1}(\text{O}_2\text{CH})\text{L}_y$ ein Hydroxykomplex $\text{MH}_{x-1}(\text{OH})\text{L}_y$ gebildet. Dieser Mechanismus wurde von Inoue^{32a} vorgeschlagen, um die Anwesenheit von H_2O in katalytischen Mengen zu erklären. Nach Weg **C** ist für die Addition von H_2 an den Formiatokomplex die Eliminierung eines weiteren Liganden nötig.^{32b} Eine direkte Hydrogenolyse der M-O-Bindung, entsprechend Weg **D**, ohne die vorherige oxidative Addition von H_2 an das Metallzentrum über intermediäres $\text{MH}_{x+1}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{O}_2\text{-CH})\text{L}_{y-1}$ wurde auch vorgeschlagen.^{32c}

1.1.6 Aufgabenstellung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist die katalytische Hydrosilylierung von CO_2 als atomeffiziente Methode zur Herstellung formoxyfunktionalisierter Silane. Formoxysilane lassen sich, alternativ zu Essigsäuresilylestern, als Monomerbausteine in der Silikonherstellung einsetzen.

Ein Hauptziel dieser Arbeit ist die Untersuchung einfach zugänglicher Rutheniumkomplexe als Katalysatoren für die Synthese von Formoxysilanen durch die Hydrosilylierung von CO_2 , besonders hinsichtlich des erzielbaren Umsatzes und der Produktselektivität. Da sich in Voruntersuchungen besonders der Komplex *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{MeCN})_5][\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{MeCN})_2]$ als ein geeigneter Katalysator erwiesen hatte, sollten in Teilaspekten der Einfluss der koordinierenden Halogenliganden, die Oxidationsstufe des Zentralmetalls sowie die Gesamtladung der als Präkatalysatoren eingesetzten Komplexe als Parameter in der Katalyse betrachtet werden. Dazu sollten Rutheniumkomplexe der Typen $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{X}(\text{MeCN})_5]\text{Y}$ und $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{X}_4(\text{MeCN})_2]\text{Z}$ (X = Halogen, Y , Z = anionische oder kationische Gegenionen) sowie neutrale Komplexe $\text{Ru}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{MeCN})_4$ und $\text{Ru}^{\text{III}}\text{X}_3(\text{MeCN})_3$ (X = Cl, Br) in der Katalyse untersucht und gegebenenfalls Synthesewege zu diesen Komplexen entwickelt werden.

Aus der systematischen Untersuchung dieser Präkatalysatoren, begleitet durch kinetische Messungen und die Analyse etwaiger Komplexintermediate in katalytischen und stöchiometrischen Reaktionen, sollten Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus und Analogien zu den bekannten Mechanismen der Hydrosilylierung von C,C-Mehrfachbindungen und der Hydrierung von CO_2 als verwandte Reaktionen gezogen werden.

2 Allgemeiner Teil

2.1 Ruthenium-Nitril-Komplexen

Nitrile besitzen eine schwache Basizität und können daher auch als Liganden, in der Regel durch Koordination über das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom, in Metallkomplexen fungieren.⁴⁰ Die Chemie von Nitril-Metallkomplexen wurde 1965 von Walton zusammengefasst.⁴¹

Nitrile besitzen drei Koordinationsmöglichkeiten an Übergangsmetallzentren: Über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms (I), über die C≡N-Bindung (II) und über eine überbrückte σ, π -Bindung in binuklearen Komplexen (III).⁴⁰ Die Koordinationsmöglichkeiten sind in Abb. 2.1 dargestellt.

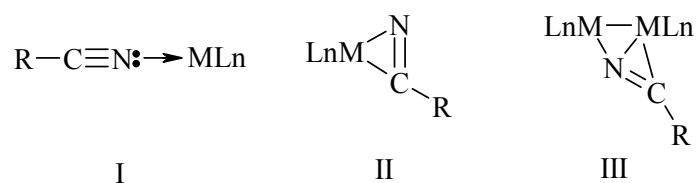


Abb. 2.1: Koordinationsmöglichkeiten von Nitrilen an einem Metallzentrum.⁴²

Nitrile sind meistens end-on (I) an einem Metallzentrum koordiniert. Die side-on Koordination (II) wurde nur für vergleichsweise wenige Komplexe wie $[\text{MCp}_2(\eta^2\text{-NCMe})]$ ($\text{M} = \text{Mo}^{43}, \text{W}^{44}$) und $[\text{MoCl}(\eta^2\text{-NCMe})(\text{dmpe})_2][\text{BPh}_4]$ ⁴⁵ gefunden. Die σ, π -Koordination (III) wird z. B. bei $[\text{Mn}_2(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-NCMe})(\text{CO})_6(\mu\text{-dppm})]$ ⁴⁶ und $[\text{Zr}_2\text{Cl}_6(\text{py})_3(\mu\text{-}\eta^1, \eta^2\text{-NC-t-Bu})]$ ⁴⁷ beobachtet. Unabhängig von der Koordinationsart zeigen Nitrilliganden moderate σ -Donor- und π -Akzeptor-Wechselwirkungen gegenüber dem Übergangsmetallzentrum, wovon die σ -Donor-Wechselwirkung die charakteristischen Eigenschaften der koordinierenden Liganden bestimmt.

Häufig werden die ν_{CN} Banden zur Charakterisierung genutzt, die bei end-on koordinierten Nitrilen häufig zu höheren Wellenzahlen verschoben sind.⁴² Die C,C,N-Deformationsschwingung sowie die C,N-Streckschwingungen in Nitril-Liganden sind oft zu höheren Wellenzahlen verschoben.^{48a-e}

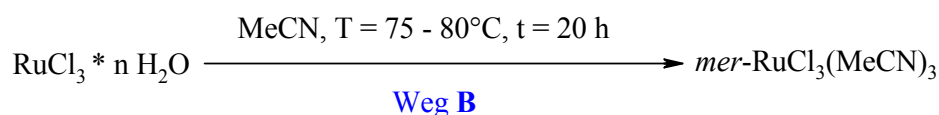
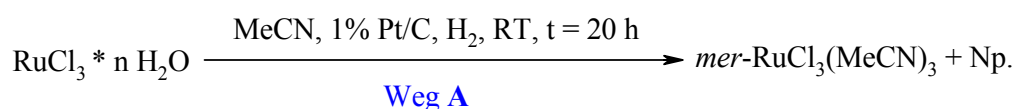
Die wichtigste Eigenschaft von Nitrilliganden in der Komplexchemie und Komplexkatalyse ist ihre leichte Substituierbarkeit durch andere Liganden. Für Komplexe mit nichtäquivalenten MeCN Liganden wurde eine unterschiedliche Labilität gefunden.^{49a-d} Im Fall von $[cis-M(NO)_2(NCMe)_4]^{2+}$ (M = Mo, W) zeigen die MeCN-Liganden in *trans*-Stellung zu NO eine größeren Labilität.^{49a-d} Im folgenden sind die Synthese und Eigenschaften neutraler und ionischer Rutheniumnitrilkomplexe beschrieben, die für die Hydrosilylierung von CO₂ eingesetzt werden.

2.2 Darstellung von Rutheniumkomplexen

2.2.1 Darstellung von neutralen Rutheniumkomplexen

2.2.1.1 Darstellung von *mer*-RuX₃(MeCN)₃, (X = Cl, Br) 1, 2

Die Synthese von *mer*-RuCl₃(MeCN)₃ (**1**) erfolgt in Anlehnung an literaturbeschriebene Methoden.^{50a} Im Rahmen dieser Arbeit wird **1** auf zwei Wegen ausgehend von RuCl₃*nH₂O synthetisiert (s. Gleichung 2.1a und 2.1b).



Gleichung 2.1a und 2.1b: Darstellung von **1**.

Die erste Methode basiert auf einer Platin-katalysierten Hydrierung (Gleichung 2.1a), wobei neben anderen Produkten der Komplex **1** mit einer Ausbeute von 50 % erhalten wird.

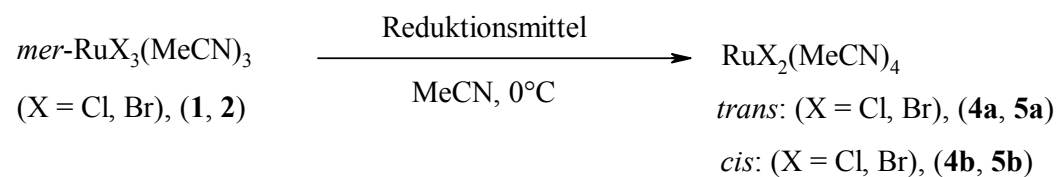
Nachteile dieser Methode sind die Verwendung eines Katalysators sowie die unbefriedigende Ausbeute.

Deswegen wurde **1** nach einem vereinfachter Syntheseweg (Gleichung 2.1b) dargestellt.^{50b} Ausgehend von einer verdünnten MeCN-Lösung von RuCl₃*nH₂O wird **1** nach 20 h Reaktionszeit bei 70–80°C mit einer Ausbeute von 94 % erhalten (s. Kap. 3.4.1). Wenn die Reaktion bei höherer Temperatur durchgeführt wird, werden Nebenprodukte gebildet, von denen [$\{\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-}fac\text{-Cl}_3\text{-}cis\text{-}(\text{MeCN})_2\}_2\text{O}$] (**7**) anhand von die spektroskopische Daten^{57b} sowie durch Einkristallröntgenstrukturanalyse identifiziert wurde (s. Kap. 3.4.3 und Kap. 4).

Das Bromderivat von Komplex **1**, *mer*-RuBr₃(MeCN)₃ (**2**), wird nach analoger Vorgehensweise (Gleichung 2.1b) mit einer Ausbeute von 83 % erhalten.[†]

2.2.1.2 Darstellung der Komplexe RuX₂(MeCN)₄, (X = Cl, Br)

Die Darstellung der Komplexe RuX₂(MeCN)₄, (X = Cl, Br) werden, ausgehend von den Komplexen **1** und **2**, durch Reduktion bei niedrigen Temperaturen, in Abhängigkeit vom jeweils verwendeten Reduktionsmittel, die entsprechenden neutralen *cis*- oder *trans*-Isomere von RuX₂(MeCN)₄, (X = Cl, Br) erhalten (s. Kap. 3.4.2).

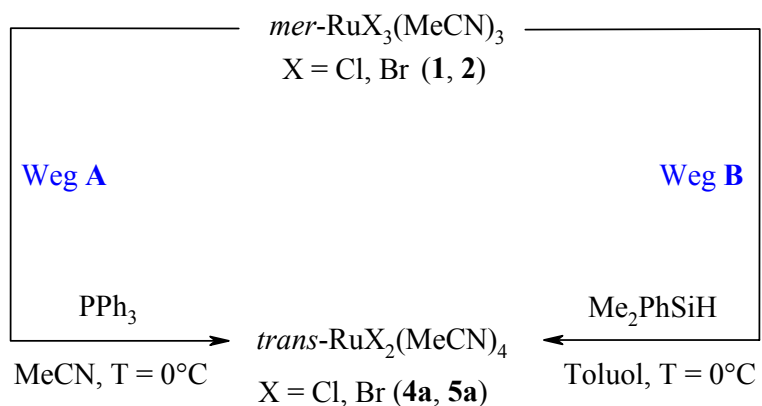


Gleichung 2.2: Schematische Darstellung der Komplexe RuX₂(MeCN)₄ (X = Cl, Br) (**4a**, **4b**, **5a**, **5b**).

[†] Das Jodderivat konnte auf diesem Weg nicht hergestellt werden.

2.2.1.2.1 Darstellung von *trans*-RuX₂(MeCN)₄, (X = Cl, Br) **4a, 5a**

Für die Synthese von *trans*-RuX₂(MeCN)₄, (X = Cl, Br) waren zwei Methoden in der Literatur beschrieben: Die durch Wasserstoff induzierte katalytische Reduktion von RuCl₃·nH₂O in MeCN-Lösung unter Anwesenheit von Pt/C⁵⁰ (vg. Kap. 2.2.1.1) oder Zn⁵¹ als Katalysator sowie als zweite Methode, ausgehend von RuCl₂(*o*-Bu₂C₆H₄), eine photoinduzierte Ligandaustauschreaktion.⁵²



Gleichung 2.3: Darstellung der *trans*-RuX₂(MeCN)₄, (X = Cl, Br) (**4a, 5a**).

Die Komplexe **4a** und **5a** werden nach Vorgehensweise **A** mit Ausbeuten von 60 % bzw. 73 % erhalten (s. Kap. 3.4.2.1).

Als Alternative für die Synthese zu **4a** wurde auch eine weitere Variante gefunden: Ausgehend von RuCl₃·nH₂O in Toluol bei 0°C wird nach mehreren Tagen Komplex **4a** in Anwesenheit von Me₂PhSiH (**6**) zu 59 % gebildet, wobei die Nachteile dieser Variante die lange Reaktionszeit sowie die nachfolgende Reinigung sind.

Die molekulare Struktur von Komplex **5a** wurde durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse (s. Kap. 4) bestätigt.

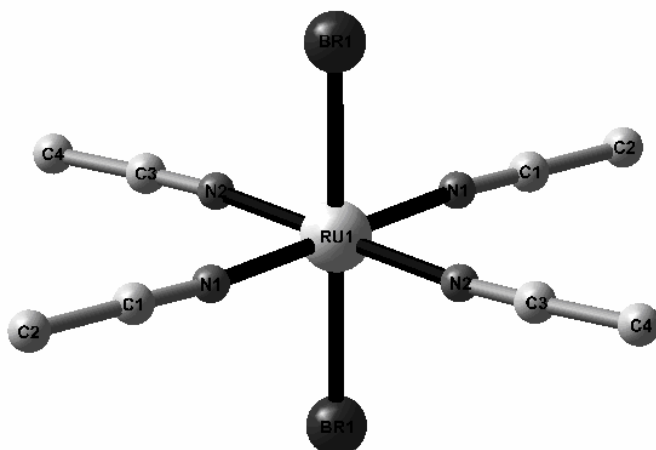


Abb. 2.2: Struktur von **5a** im Kristall.

5a kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61) und ist isostrukturell zu Komplex **4a**.⁵³ Komplex **5a** besitzt eine *trans*-oktaedrische Geometrie mit den vier MeCN-Liganden in äquatorialer Position und den zwei Bromidliganden in axialer Position. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2.1 dargestellt.

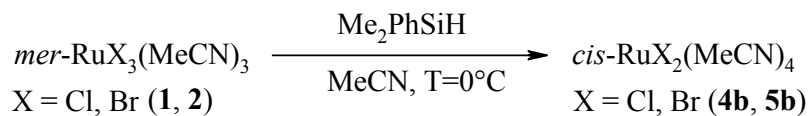
Tab. 2.1: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **5a**.

Ru(1)-N(1)	2.029(4)	N(1)-Ru(1)-N(2)	86.45(17)
Ru(1)-N(2)	2.030(5)	N(1)-Ru(1)-Br(1)	89.67(13)
Ru(1)-Br(1)	2.5438(6)	N(2)-Ru(1)-Br(1)	90.61(13)
N(1)-C(1)	1.122(7)	C(1)-N(1)-Ru(1)	173.3(4)
N(2)-C(3)	1.109(6)	C(3)-N(2)-Ru(1)	173.4(4)
C(1)-C(2)	1.475(8)	N(1)-C(1)-C(2)	179.0(6)
C(3)-C(4)	1.474(7)	N(2)-C(3)-C(4)	178.2(6)

Die durchschnittlichen Bindungslängen für Ru-N betragen 2.029(4), für N-C 1.116(2) und für C-C 1.457(3) Å. Der Ru-Br-Abstand in **5a** beträgt 2.543 Å und ist charakteristisch für Komplexe des Typs $L_nRu^{II}-Br$,⁵⁴ wobei der durchschnittliche Ru-N-Abstand in **5a** (2.029 Å) vergleichbar mit dem von Komplex **4a** (2.025 Å) ist.⁵³ Die durchschnittlichen Abstände für die end-on koordinierten MeCN-Liganden (1.116 Å)⁵⁵ sind erwartungsgemäß kürzer als die C-N-Abstände in nicht koordiniertem MeCN (1.157 Å)⁵⁶ und entsprechen typischen, für andere Übergangsmetall-Nitrilkomplexe gefundenen Werten.⁵⁶

2.2.1.2.2 Darstellung von *cis*-RuX₂(MeCN)₄, (X = Cl, Br) **4b**, **5b**

Die Komplexe **4b** bzw. **5b** werden auf ähnliche Weise wie **4a** bzw. **5a** erhalten, jedoch mit Me₂PhSiH (**6**) als Reduktionsmittel (s. Kap.3.4.2.2).



Gleichung 2.4: Darstellung der Komplexe *cis*-RuX₂(MeCN)₄ (X = Cl, Br) (**4b**, **5b**).

Beide Komplexe werden nach Kristallisation mit Ausbeuten von 80 % für **4b** bzw. 64 % für **5b** erhalten. Die molekulare Struktur von Komplex **4b** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (s. Kap.4).

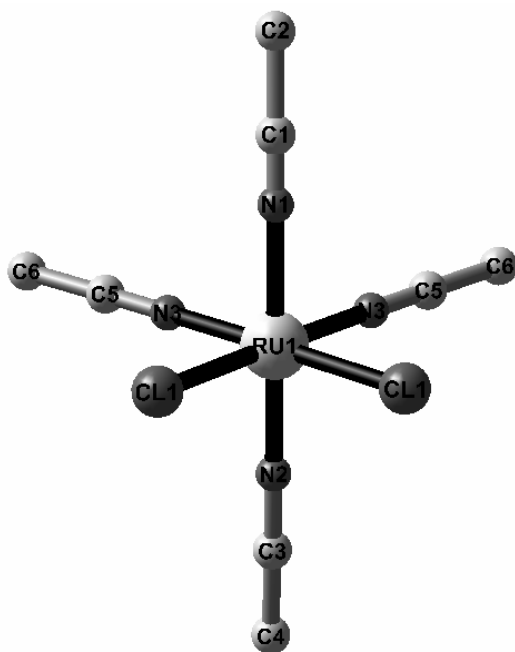


Abb. 2.3: Struktur von **4b** im Kristall.

4b kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Cmc2(1) mit 0.5 Molekülen **4b** und zwei Molekülen MeCN pro unabhängiger Einheit der Elementarzelle. Die Bindungslängen und -winkel in **4b** sind in Tabelle 2.2 aufgeführt.

Tab. 2.2: Abstände [Å] und Winkel [°] für **4b**.

Ru(1)-N(1)	2.09(2)	N(2)-Ru(1)-N(1)	177.4(2)
Ru(1)-N(2)	1.97(2)	N(3)-Ru(1)-N(1)	88.7(6)
Ru(1)-N(3)	2.011(3)	N(2)-Ru(1)-Cl(1)	89.9(4)
Ru(1)-Cl(1)	2.405(9)	N(3)-Ru(1)-Cl(1)	87.84(8)
N(1)-C(1)	0.99(4)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	92.0(4)
N(2)-C(3)	1.26(3)	C(1)-N(1)-Ru(1)	173.0(19)
N(3)-C(5)	1.135(5)	C(3)-N(2)-Ru(1)	173.2(15)
N(4)-C(7)	1.135(9)	C(5)-N(3)-Ru(1)	175.8(7)

4b ist der erste strukturell charakterisierte Komplex des Typs *cis*-RuX₂(MeCN)₄ (X = Halogenid). Das zentrale Rutheniumatom in **4b** ist verzerrt oktaedrisch koordiniert. **4b** besitzt eine ungewöhnliche Struktur verglichen mit anderen Komplexen *cis*-L₂Ru^{II}-(MeCN)₄.⁵⁷ Die zwei MeCN Liganden in *trans*-Stellung zueinander sind vom RuCl₂-Fragment abgewinkelt: Der Winkel N1-Ru-N2 beträgt 177.4(2)° und die Winkel Ru-N1-C1 bzw. Ru-N2-C3 173.0(19)° bzw. 173.2(15)°. Ähnliche Abweichungen von der Linearität in MeCN-Liganden wurden auch für das Komplexkation [Ru^{II}(cod)(RCN)₄]²⁺ gefunden.⁵⁸

2.2.1.3 Darstellung von [**Ru^{IV}-*fac*-Cl₃-*cis*-(MeCN)₂}]₂O** **7**

Der μ -Oxo-verbrückte Ru^{IV}-Komplex **7** wurde zuerst von Dehand et al. Beschrieben.^{57a,b} **7** entsteht als Nebenprodukt bei Darstellung von **1** (s. Kap. 3.4.1).

Für eine selektive Darstellung von **7** wurde folgende Methode entwickelt: Ausgehend von einer Lösung von RuCl₃*nH₂O und [NBu₄Cl]*nH₂O in MeCN wird **7** nach 5 h unter Rückfluss erhalten und durch Zugabe von Et₂O selektiv ausgefällt. Die Identität von **7** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (s. Kap. 4).

2.2.1.4 Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften der neutralen Rutheniumkomplexe **1**, **2**, **4a**, **4b**, **5a**, **5b**, **7**

Die Charakterisierung der dargestellten neutralen Rutheniumkomplexe erfolgt durch IR- und NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie Einkristallröntgenstrukturanalyse. Charakteristische spektroskopische Daten sind in Tabelle 2.3 zusammengefasst.

Tab. 2.3: Charakteristische spektroskopische Daten der dargestellten neutralen Rutheniumkomplexe.

Komplex	Farbe	IR $\nu_{C\equiv N}$ [cm^{-1}]	$^1\text{H-NMR}$ [ppm]
1	dunkel-orange	2303, 2329	-15.6; 48.8 ^a
2	dunkel-purpur	2289, 2323	-14.8; 39.5 ^a
4a	hell-orange	2279	2.52
4b	hell-orange	2277	2.48; 2.51
5a	hell-purpur	2279	2.52
5b	hell-purpur	2277	2.54
7	dunkel-rot	2326	2.70; 2.78

^a Paramagnetische Ru^{III}-Komplexe.

In den IR-Spektren der Komplexe absorbieren die $\nu_{C\equiv N}$ -Schwingungen zwischen 2277 und 2329 cm^{-1} und sind damit gegenüber freiem MeCN (2254 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen hin verschoben.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ru^{III}-Komplexe **1** und **2** werden entsprechend ihrem Paramagnetismus und ihrer Struktur als *mer*-Komplexe für die Methylprotonen der MeCN-Liganden zwei Signale beobachtet (s. Tab. 2.3). Aufgrund der Intensitätsverteilung wird die zu hohem Feld verschobene Resonanz bei -15 ppm jeweils den zueinander *trans*-ständigen MeCN-Liganden zugeordnet, während der MeCN-Ligand in *trans*-Position zu dem Halogenidligand bei tieferem Feld in Resonanz tritt.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4a** und **5a** wird jeweils ein Singulett bei 2.52 ppm für die vier äquivalenten Methylgruppen beobachtet.

Im Falle des *cis*-Komplexes **4b** werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Singuletts bei 2.48 und 2.51 ppm beobachtet, während im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5b** die Resonanzen der nach der Struktur inäquivalenten Methylprotonen gemeinsam bei 2.54 ppm erscheinen.

Dynamische Effekte wie der mögliche Austausch von schwach koordinierendem MeCN oder eine Halogenie-Dissoziation wurden mittels einer VT-Messung der Mischung der Komplexe **4a** und **4b** in CD₃CN betrachtet: Es zeigt sich, dass ein Austausch koordinierender MeCN-Liganden bei Temperaturen oberhalb 57°C stattfindet, schneller für das *cis*-Isomer (**4b**) als für das *trans*-Isomer (**4a**). Bei niedrigen Temperaturen, bis herunter zu -27°C, werden keine dynamischen Effekte beobachtet

2.2.1.5 Darstellung ionischer Rutheniumkomplexe [RuX_a(MeCN)_b]^{m+}Yⁿ⁻

In dieser Arbeit sind zwei Rutheniumkomplexe des Typs [RuX_a(MeCN)_b]^{m+}Yⁿ⁻ untersucht. Die Synthese von *trans*-[Ru^{II}Cl(MeCN)₅][Ru^{III}Cl₄(MeCN)₂] (**8**) erfolgte nach einer von Jansen et al. beschriebenen Synthese.^{25a}

Außerdem wurde durch Pt/C katalysierte Reduktion von RuCl₃·nH₂O in MeCN mit H₂ ein neuer Komplex mit gleichem Ru^{II}-Kation wie in **8**, aber mit RuCl₄²⁻ als Gegenion dargestellt (s. Kap. 3.4.4.2). Die molekulare Struktur von Komplex **9** wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 2.4).

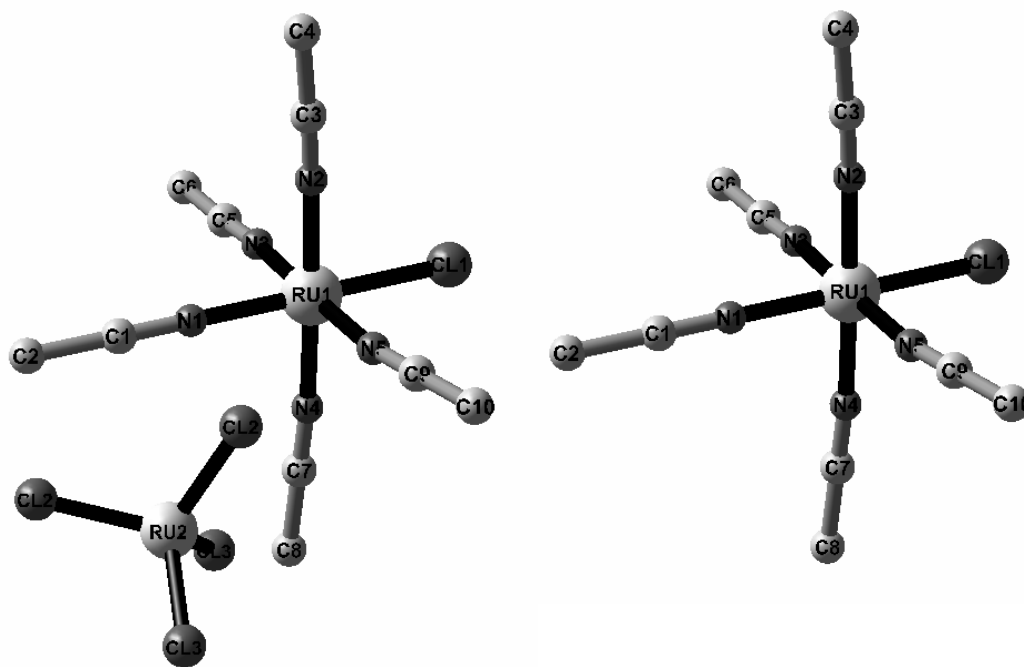


Abb. 2.4: Molekülstruktur von **9** im Kristall.

Tab. 2.4: Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] für **9**.

Ru(1)-N(1)	2.022(6)	N(3)-Ru(1)-N(1)	86.4(2)
Ru(1)-N(2)	2.033(6)	N(3)-Ru(1)-N(4)	88.4(2)
Ru(1)-N(3)	2.017(5)	N(1)-Ru(1)-N(4)	86.6(2)
Ru(1)-N(4)	2.022(6)	N(3)-Ru(1)-N(2)	91.5(2)
Ru(1)-N(5)	2.039(5)	N(1)-Ru(1)-N(2)	91.2(2)
Ru(1)-Cl(1)	2.3998(16)	N(4)-Ru(1)-N(2)	177.8(2)
Ru(2)-Cl(2)	2.300(3)	N(3)-Ru(1)-N(5)	177.8(2)
Ru(2)-Cl(3)	2.326(2)	N(1)-Ru(1)-N(5)	95.7(2)

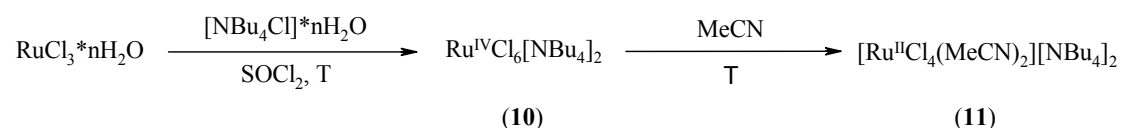
9 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (No. 15) und besteht aus zwei identischen Ru^{II} -Kationen und einem Ru^{II} -Anion pro Elementarzelle. Die Ru^{II} -Kationen besitzen eine verzerrt oktaedrische Symmetrie. Die Ru-N-Bindungslängen sind mit durchschnittlich 2.024(6) \AA nahezu gleich wie im Kation von Komplex **8** (2.03(3) \AA). Für den zum Chlor *trans*-ständigen MeCN-Ligand wird, ebenfalls wie in **8**, keine Aufweitung der Ru-N-Bindung gefunden. Das RuCl_4^{2-} -Anion in **9** hat eine tetraedrische Symmetrie. Die durchschnittliche Ru-Cl-Bindungslänge (2.34(2) \AA) entspricht den Erwartungen.⁵⁸

Die Bande der C,N-Valenzschwingung von **9** liegt bei 2293 cm^{-1} und ist im Vergleich mit Komplex **8** leicht zu höheren Wellenzahlen hin verschoben.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **9** erscheint die Resonanz der Methylprotonen als breites Singulett bei 2.46 ppm.

2.2.1.6 Darstellung von Rutheniumkomplexen mit Komplexanionen 10, 11

Die Darstellung von $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_4(\text{MeCN})_2][\text{NBu}_4]_2$ (**11**) erfolgt in Anlehnung an literaturbekannte Synthesen in zwei Stufen (Gleichung 2.5), zunächst durch Oxidation,^{59,60} gefolgt von Ligandaustausch mit gleichzeitiger Reduktion in MeCN-Lösung.^{61,62}



Gleichung 2.5: Darstellung der Rutheniumkomplexe mit Komplexanionen **10** und **11**.

Man setzt zunächst $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{NBu}_4]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ in SOCl_2 bei 85°C um und erhält so in 62 % Ausbeute den Ru^{IV} -Komplex **10** als tiefbraunen mikrokristallinen Feststoff.

Aus **10** entsteht bei Rühren in MeCN unter Rückfluss **11** in 49 % isolierter Ausbeute als tieferer Feststoff.[†]

2.2.1.7 Spektroskopische Charakterisierung und Eigenschaften von Rutheniumkomplexen mit Komplexanionen 10, 11

Die dargestellten Rutheniumkomplexe **10**, **11** sind tiefgefärbte Verbindungen.

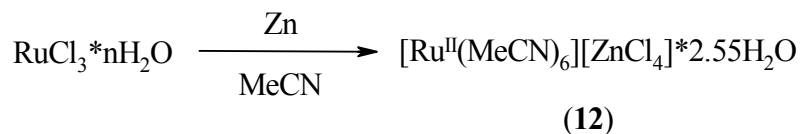
Das $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]^{2-}$ -Anion in **10** zeigt im F-IR-Spektrum eine breite Absorption bei 336 cm^{-1} für die $\nu_{\text{Ru-Cl}}$ -Schwingung in guter Übereinstimmung mit dem publizierten Wert von 332 cm^{-1} für $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6][\text{NEt}_4]_2$.⁶⁰

Im IR-Spektrum von Komplex **11** werden zwei $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ -Banden für die koordinierten MeCN-Liganden bei 2320 und 2295 cm^{-1} detektiert.

[†] Die NEt_4 -Derivate von **10** und **11** sind literaturbekannt.^{59,60, 61,62}

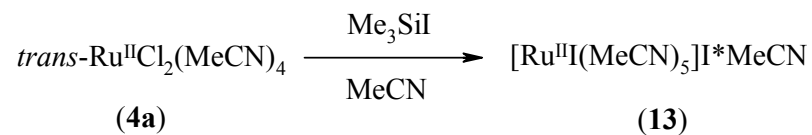
2.2.1.8 Darstellung von Rutheniumkomplexen mit Komplexkationen 12, 13, 14

Der Komplex $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{MeCN})_6][\text{ZnCl}_4] \cdot 2.55\text{H}_2\text{O}$ (**12**) wurde mit einer Ausbeute von 47 % nach eine literaturbeschriebene Methode synthetisiert.⁶³



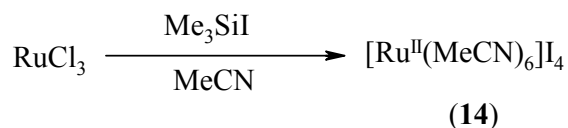
Gleichung 2.6: Darstellung von Komplex **12**.

Die Darstellung der Jodidkomplexe $[\text{Ru}_n(\text{MeCN})_{6-n}]\text{I}_m$ (**13**: $n = 1, m = 0$; **14**: $n = 0, m = 4$) erfolgt in Gegenwart von Methyljodid nach literaturbekannten Methoden.⁶⁴ Die Umsetzung von Komplex **4a** mit Me_3SiI in MeCN unter Rückfluss führt in 40 % Ausbeute zu $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{MeCN})_5]\text{I} \cdot \text{MeCN}$ (**13**).



Gleichung 2.7: Darstellung von Komplex **13**.

Geht man von RuCl_3 aus, erhält man nach der Reaktion mit Me_3SiI in MeCN-Lösung Komplex **14** in einer Ausbeute von 56 %. In **14** besteht das Anion des Komplexes aus Iodid*Polyiodid.



Gleichung 2.8: Darstellung von Komplex **14**.

2.2.1.9 Spektroskopische Charakterisierung von Rutheniumkomplexen mit Komplexationen 12, 13, 14

Das IR-Spektrum von **12** weist zwei charakteristische $\nu_{C\equiv N}$ -Bande bei 2290 und 2394 cm^{-1} auf und ist damit gegenüber freiem MeCN (2254 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen hin verschoben. Die Bande der C,N-Valenzschwingung von Komplex **14** liegt im IR-Spektrum bei 2276 cm^{-1} . Sie liegt damit um 14 cm^{-1} niedriger als für den Komplex **12**.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **12** wird ein Signal der Methylprotonen bei 2.43 ppm beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen die Verbindungen **13** und **14** die erwarteten Signale bei 2.51 bzw. 2.52 ppm.

2.3 Katalytische Hydrosilylierung von CO_2

Ziel der im folgenden diskutierten Ergebnisse war die Untersuchung der synthetisierten Rutheniumkomplexe hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität und Selektivität in der Hydrosilylierung von CO_2 .

2.3.1 Referenzversuche

Um eine Struktur-Aktivitätsbeziehung der hergestellten Rutheniumkomplexe zu erstellen, wurden zunächst orientierende Experimente unter jeweils gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Darstellung von $\text{Me}_2\text{PhSiOCHO}$ (**17**) erfolgte durch die Reaktion von CO_2 mit Silan **6** in einer MeCN-Lösung bei Anwesenheit der jeweiligen Ruthenium-Präkatalysatoren. Die Umsetzungen erfolgten dabei in einem 175 ml Druckreaktor (s. Kap. 3.2 und 3.5.1).

Diese Versuchsergebnisse sind in Abb. 2.5 zusammengefasst.

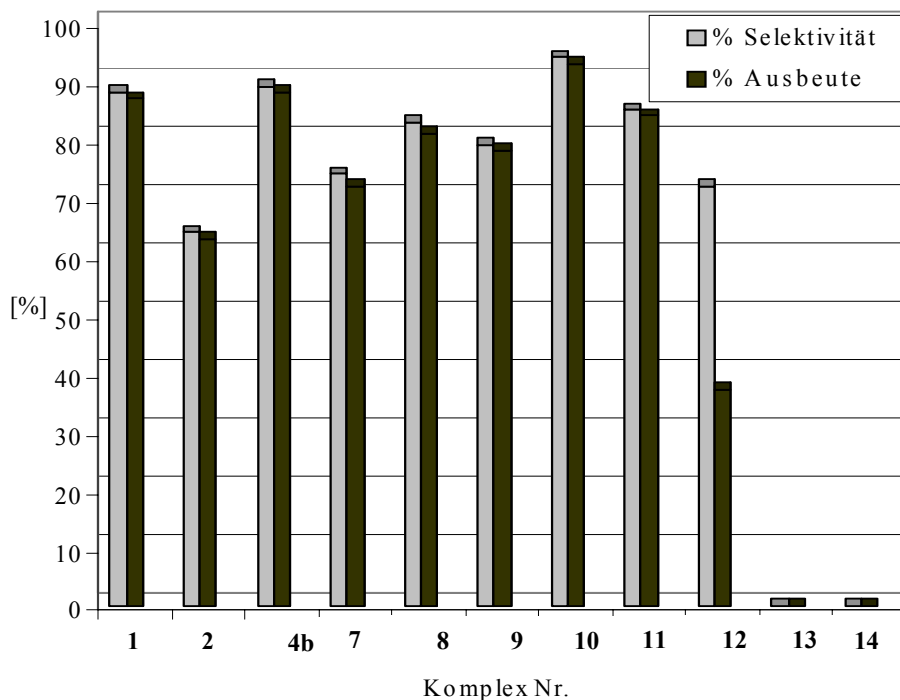


Abb. 2.5: Hydrosilylierung von CO₂ mit verschiedenen Ruthenium-Präkatalysatoren;
T = 85°C, t = 20 h, Si/Ru = 1000.

Generell sind die erzielten Selektivitäten gut bis sehr gut, so dass die Ausbeuten im wesentlichen auf der Aktivität der eingesetzten Komplexe bezüglich des Silanumsatzes beruhen. Komplex **1** katalysiert die Synthese des Formoxysilans **17** mit einer Ausbeute von 87 % und einer Selektivität von 88 %. Der analoge Bromidkomplex **2** ist weniger aktiv (Ausbeute 63 %, Selektivität 64 %).

Der Sauerstoff-verbrückte binukleare Komplex **7** zeigt eine verminderte katalytische Aktivität im Vergleich mit dem strukturell ähnlichen Komplex **1**.

Die Ladung der als Präkatalysatoren eingesetzten Komplexe **8** und **9** beeinflusst weder die Ausbeute (81 %) noch die Selektivität (83 %) signifikant.

Die beste Ausbeute (93 %) konnte mit dem Ru^{IV}-Komplex **10** erreicht werden. Obwohl zu erwarten ist, dass in MeCN-Lösung unter Reaktionsbedingungen eine teilweise Substitution der Chlorid- gegen MeCN-Liganden stattfindet, scheint die Anwesenheit von Chlorid, unabhängig davon, ob es als Komplexligand oder Gegenion fungiert, begünstigend für die Katalyse zu sein. Mit der Einführung von zwei MeCN Liganden des aus Komplex **10** dargestellten Ru^{II}-Komplexes **11** sinkt die Ausbeute an **17** auf 84 %. Mit Komplex **12** führt dies neben partieller Produkthydrolyse durch das Kristallwasser in **12**, erkennbar an der

verminderten Selektivität, zu einer noch geringeren Ausbeute, wobei über die Aktivitätsbeeinflussung durch das ZnCl_4^{2-} -Gegenion keine Aussage gemacht werden kann.

Die Rutheniumkomplexe **13** und **14**, in denen Iodid entweder Komplexligand oder Gegenion ist, sind katalytisch kaum aktiv.

Diese orientierende Versuche zeigen, dass die Bildung von Produkt **17** unter diesen Bedingungen, insbesondere der langen Reaktionszeit, in Anwesenheit von Ru^{II} -, Ru^{III} - und Ru^{IV} -Komplexen mit vergleichbaren Ausbeuten erfolgt. Generell weisen die Chloridkomplexe eine höhere katalytische Aktivität auf als die Bromidkomplexe, während die Iodidkomplexe katalytisch nahezu inaktiv sind. Die detaillierte Untersuchung des Reaktionsverlaufs mittels spektroskopischer Methode sollte hierzu nähere Rückschlüsse ermöglichen.

2.3.2 Spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs

Die Hydrosilylierung von CO_2 wurde in-line mittels in-situ-IR-Spektroskopie verfolgt. Die IR-Messungen wurden mit dem System ReaktIR 1000 durchgeführt. Die Aufnahme der einzelnen IR-Spektren erfolgte mit 32 Scans im Abstand von 32 s und einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Die Quantifizierung erfolgte über die Absorptionsintensitäten charakteristischer Banden des Edukts **6** und des Produkts **17**.

Für die Versuche in einem Edelstahlautoklav wurde ein spezieller Einschraubadapter für die IR-Sonde angefertigt (s. Kap. 3.1). Die Betriebsstabilität des Systems unter Messbedingungen wurde in Vorversuchen geprüft.

Zur Untersuchung der Reaktionsparameter, die sich im Fortgang der Experimente als essentiell beeinflussend herausgestellt hatten, wurden mehrere experimentelle Vorgehensweisen (s. Kap. 3.5.3) angewendet (s. Abb. 2.6).

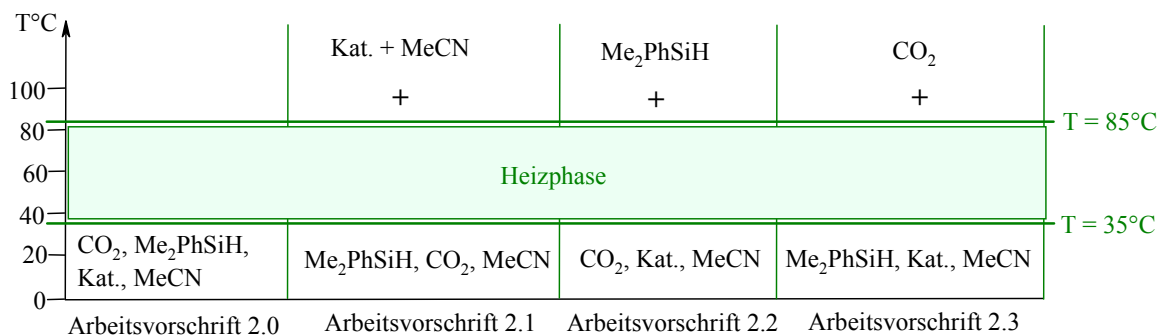


Abb. 2.6: Vorgehensweisen für die Durchführung der in-situ-IR-Messungen.

Insbesondere wurde festgestellt, dass die zeitliche Abfolge der Dosierung des Silans bzw. der Präkatalysatorslösung den Reaktionsverlauf stark beeinflussen kann. Die Ergebnisse einer Versuchsreihe, in denen die verschiedenen Vorgehensweisen verglichen wurden, sind in Abb. 2.7 zusammengefasst.[†]

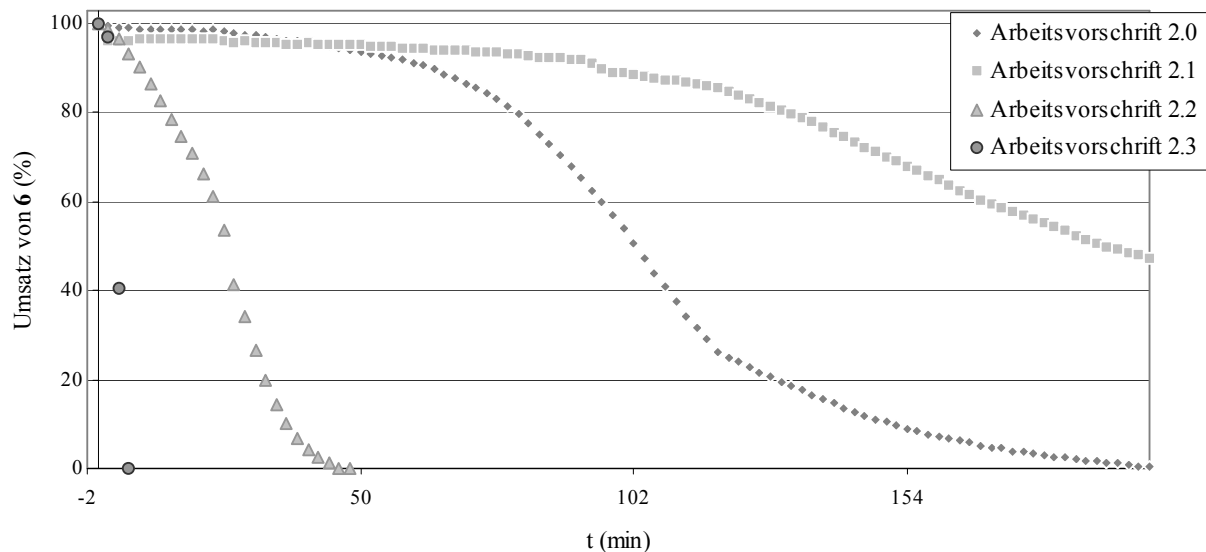


Abb. 2.7: Umsatz von Silan **6** in Anwesenheit von Komplex **8** bei 85°C und 20 bar CO₂ in Abhängigkeit von der experimentellen Vorgehensweise; Reaktionszeit t = 0 min ist der Zeitpunkt, zu dem sich alle Komponenten im Reaktor befinden und die Reaktionstemperatur erreicht ist.

Die längste Reaktionszeit für die Produktbildung wird nach den Arbeitsvorschriften 2.0 (t = 200 min) und 2.1 (t ≥ 400 min) benötigt. In den Versuchen, bei denen die

[†] bei t = 0 min: Erreichen der Reaktionstemperatur (Arbeitsvorschrift 2) oder Zugabe eines der Edukte bei Reaktionstemperatur (Arbeitsvorschrift 2.1, 2.2 bzw. 2.3).

Präkatalysatorlösung bereits vor $t = 0$ min in der Reaktionsmischung anwesend war, werden verkürzte Reaktionszeiten gefunden (2.2: $t = 50$ min; 2.3: $t = 6$ min). Eine Interpretation dieser Beobachtungen, speziell die Verkürzung der Reaktionszeit bei verzögerter CO_2 -Dosierung (2.3) wird der auf Basis weiterer Experimente in Kapitel 2.3.3 und 2.3.4 gegeben. Die nachfolgend beschriebenen Experimente wurden nach der Arbeitsvorschriften 2.0 und 2.3 durchgeführt.

2.3.3 Einfluss der Präkatalysatorkonzentration

Es wurde der Einfluss der Präkatalysatorkonzentration auf den Reaktionsverlauf, den Umsatz und die Selektivität mittels in-situ-IR-Spektroskopie untersucht. Die Experimente für die Reaktion von Silan **6** mit CO_2 in MeCN-Lösung bei 85°C wurden mit den Präkatalysatoren **1**, **2**, **4b**, und **8** durchgeführt (s. Tab. 2.5).

Tab. 2.5: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Konzentration des Präkatalysators.

Vers. Nr.	Präkatalysator	Präkatalysator (mmol)	Arbeitsvorschrift 2.0			Arbeitsvorschrift 2.3		
			t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
2.5.1a	1	0.32	48	94	89	2	>99	75
2.5.2a	2		202	88	75	5	91	90
2.5.3a	4b		69	>99	90	76	>99	90
2.5.4a	8		26	>99	94	1	99	72
2.5.1b	1	0.16	70	92	90	3	>99	71
2.5.2b	2		280	93	86	9	96	93
2.5.3b	4b		150	>99	88	8	>99	60
2.5.4b	8		144	>99	82	3	>99	50
2.5.1c	1	0.08	114	>99	90	6	84	81
2.5.2c	2		423	95	99	32	98	90
2.5.3c	4b		177	>99	87	17	98	87
2.5.4c	8		106	>99	56	6	>99	90
2.5.1d	1	0.04	126	>99	97	6	>99	68
2.5.2d	2		282	86	83	42	>99	95
2.5.3d	4b		240	>99	85	24	99	83
2.5.4d	8		152	>99	80	9	88	75

Es wird erwartungsgemäß gefunden, dass eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat. Die Chloridkomplexe **1** und **4b** besitzen–wie auch bereits in den orientierenden Versuchen (s. Kap. 2.3.1) gefunden–eine höhere katalytische Aktivität als die entsprechenden Bromidanaloga (Tab. 2.5, Versuche 2.5.1a bis 2.5.1d, 2.5.2a bis 2.5.2d, 2.5.3a bis 2.5.3d).

Ohne Änderung der Katalysatorkonzentration kann die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich erhöht werden, wenn der Präkatalysator in Abwesenheit von CO₂, unter inerten Bedingungen, 15 min lang bei 85°C präaktiviert wird (s. Abb. 2.6, Arbeitsvorschrift 2.3). Während nach Arbeitsvorschrift 2.0 die Hydrosilylierung von CO₂ mit Komplex **1** bei vollständigem Silanumsatz und einer Selektivität von 97 % innerhalb von 130 min erfolgt, ist nach Arbeitsvorschrift 2.3, unter ansonsten identischem Bedingungen, der Umsatz bei einer Selektivität von 70 % bereits nach 9 min vollständig (s. Abb. 2.8).

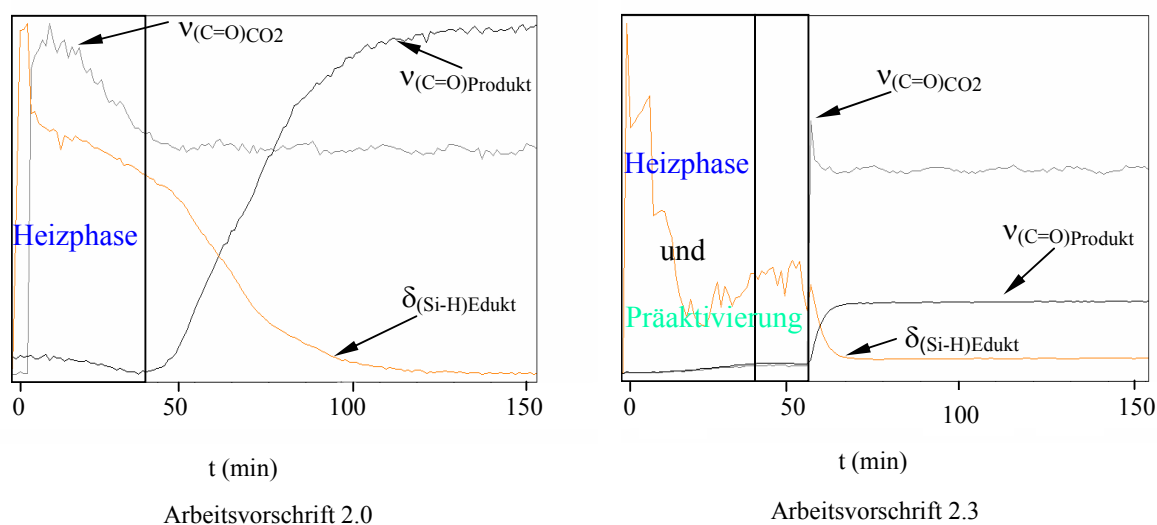


Abb. 2.8: Verlauf der Hydrosilylierung von CO₂ mit Präkatalysator **1** nach den Arbeitsvorschriften 2.0 bzw. 2.3.

Anscheinend wird in Abwesenheit von CO₂ die katalytisch aktive Form schneller gebildet oder ein anderer Reaktionskanal mit höherem zeitlichen Silanumsatz durchlaufen.

Die nach Vorschrift 2.3 präaktivierten Katalysatoren katalysieren auch eine Hydrosilylierung von MeCN. Diese langsam verlaufende Nebenreaktion wurde im Detail nicht ausführlich untersucht. Es liegen aber spektroskopische Daten vor, die diesen Rückschluss nahe legen.

In den in-situ-IR-Spektren ist erkennbar, dass während der Phase der Präaktivierung, also noch vor der CO₂-Dosierung, die Intensität der $\delta_{\text{Si-H}}$ -Bande abnimmt, also bereits eine

Umsetzung von **6** stattfindet, gleichzeitig entsteht eine neue Bande bei 1675 cm^{-1} , die der $\nu_{\text{C=N}}$ -Schwingung (s. Abb. 2.9) eines N-silylierten Imins zugeordnet wird.¹²

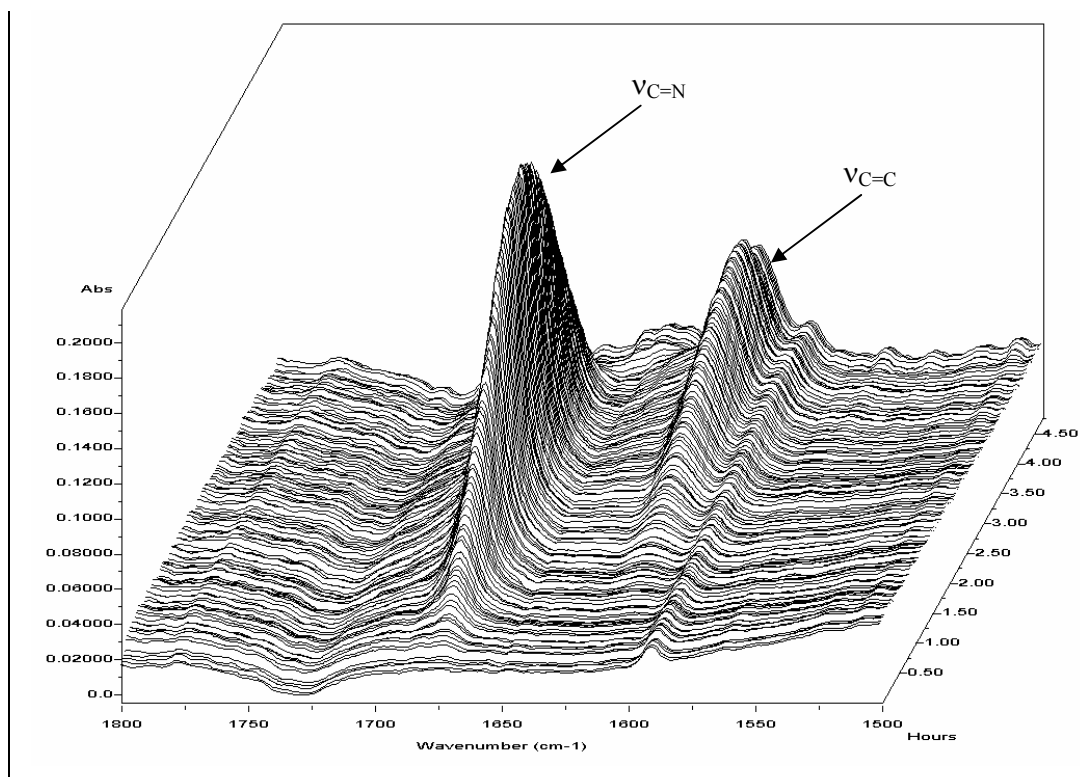
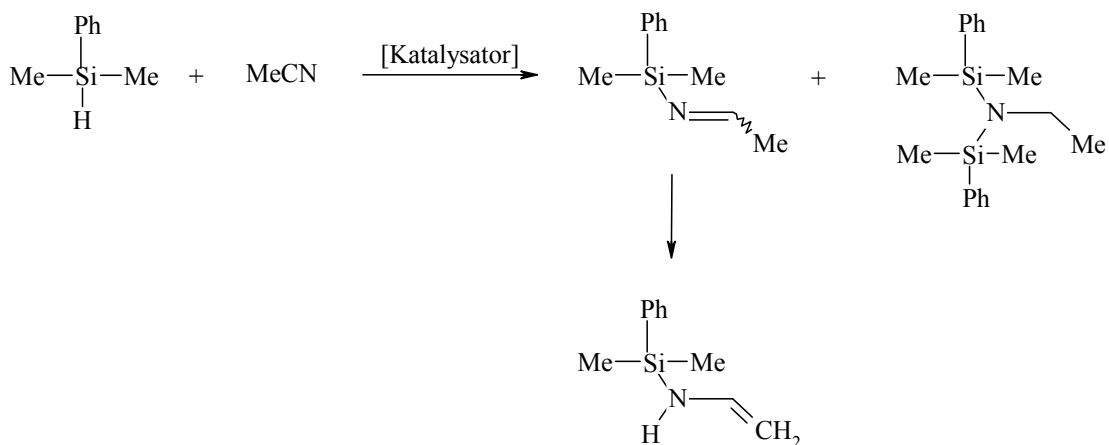


Abb. 2.9: In-situ-IR-Spektren der Präaktivierungsphase in MeCN bei CO₂-Abwesenheit.

Aus Abb. 2.9 ist weiter zu erkennen, dass die Hydrosilylierung von MeCN erst ab etwa 1 h (bei 85°C) zu nennenswerter Iminbildung führt, und das Imin beginnend ab etwa 1.5 h durch Tautomerie zum entsprechenden Enamin H₂C=CH-NH(SiMe₂Ph) mit einer charakteristische $\nu_{\text{C=C}}$ -Bande bei 1606 cm^{-1} (s. Abb. 2.9) umlagert.

Darüberhinaus ist unter diesen Bedingungen auch eine zweifache Hydrosilylierung von MeCN wahrscheinlich (s. Gleichung 2.9); die ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung, die vor der CO₂-Zudosierung genommen wurde, zeigt die für ein entsprechendes Bis-(N-silyl)ethylimin erwarteten Resonanzen der Ethylgruppe bei 19.9 und 40.1 ppm.



Gleichung 2.9: Hydrosilylierung von MeCN in Abwesenheit von CO₂.

Für die Hydrosilylierung von CO₂ reichen jedoch schon Präformierungszeiten von 10–20 min und anschließend sehr kurze Reaktionszeiten aus, um einen hochaktiven Katalysator zu erzeugen, so dass dort die Bildung von Produkten der Nitril-Hydrosilylierung eine mengenmäßig untergeordnete Rolle spielt.

2.3.4 Einfluss von Phosphanliganden auf den Reaktionsverlauf

Es war bekannt, dass der Zusatz von Phosphanliganden in der Ruthenium-katalysierten Hydrosilylierung von CO₂ zur Bildung von aktiven Katalysatoren führen kann.^{7,65} Gladysz^{66a,b} hat für die Hydrosilylierung von Enonen und Ketonen ebenfalls einen positiven Einfluss von Phosphanliganden auf die Verkürzung der Induktionsperiode gefunden.

Es sollte hier insbesondere geklärt werden, ob ebenfalls eine Verkürzung der Reaktionszeiten durch Wahl der Bedingungen möglich ist – entsprechend der oben beschriebenen unterschiedlichen Arbeitsvorschriften.

Dafür wurden Experimente mit den Komplexen **15** und **16**, in denen das Phosphan bereits am Ruthenium koordiniert ist, und mit Komplex **1** (mit und ohne freien Phosphanligand PPh₃) jeweils nach den Arbeitsvorschriften 2.2 bzw. 2.3 durchgeführt (s. Kap. 3.5.6). Der Reaktionsverlauf wurde analog den vorher diskutierten Versuchen mittels in-situ-IR-Spektroskopie verfolgt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 2.6 dargestellt.

Tab. 2.6: Einfluss von Phosphanliganden auf die Hydrosilylierung von CO₂.

Vers. Nr.	Prä-katalysator		PPh ₃ (mmol)	Arbeitsvorschrift 2.2			Arbeitsvorschrift 2.3		
	Nr.	(mmol)		t (min)	Umsatz (%)	Selektivität (%)	t (min)	Umsatz (%)	Selektivität (%)
2.6.1	1	0.16	0	198	>99	83	2	>99	71
2.6.2	1	0.16	0.16	21	>99	71	3	>99	80
2.6.3	15	0.16	0	86	>99	59	475	>99	71
2.6.4	16	0.16	0	114	>99	71	-	-	-

In Anwesenheit von 0.16 mmol Komplex **1**, also im entsprechenden Vergleichsexperiment ohne Phosphanzusatz, sind bei 20 bar CO₂ nach Zugabe von 20 mmol Silan **6** etwa 100 min (Induktionsperiode) für die Bildung der katalytisch aktiven Spezies nötig (s. Abb. 2.10). Wenn der katalytisch aktive Komplex bereits in Lösung anwesend ist, fängt bei Zugabe von weiteren 20 mmol Silan **6** die Reaktion unmittelbar an und innerhalb von 98 min wird Formoxysilan **17** mit einer Ausbeute von 82 % und Selektivität von 83 % gebildet.

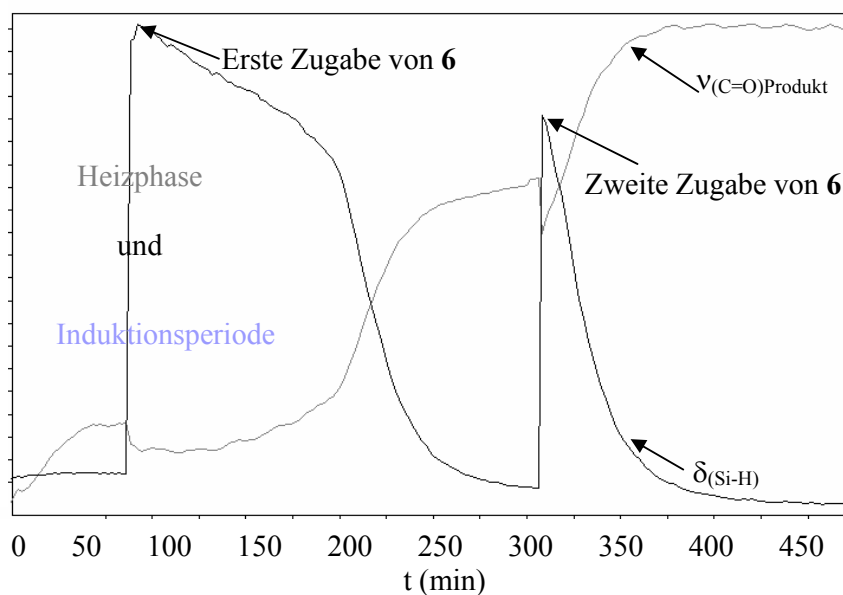


Abb. 2.10: Reaktionsverlauf der durch Komplex **1** katalysierten Hydrosilylierung von CO₂.

Die Zugabe von einer, bezogen auf Ruthenium, äquimolaren Menge PPh₃ bewirkt, dass eine Induktionsperiode vor Einsetzen der Reaktion nicht auftritt. Darüberhinaus ist bei einer zweiten Zugabe von Silan **6** (s. Abb. 2.11) die Reaktionszeit gegenüber dem Experiment ohne Phosphan ebenfalls verkürzt, von 98 auf 25 min.

Die Zugabe von PPh_3 führt aber zu einer auf 71 % verminderten Selektivität an **17**.

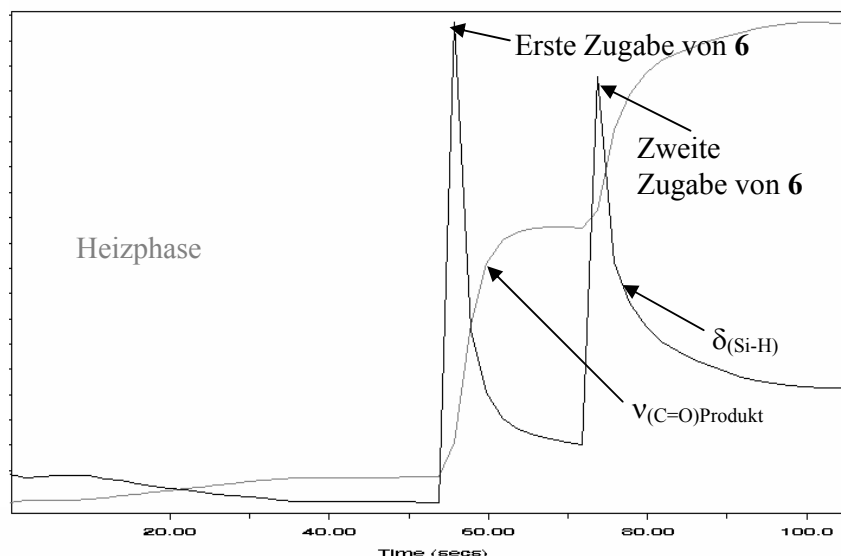


Abb. 2.11: Reaktionsverlauf von der durch Komplex **1** in Anwesenheit von PPh_3 katalysierten Hydrosilylierung von CO_2 .

Wenn Komplex **15** als Präkatalysator eingesetzt wird, erfolgt die Produktbildung innerhalb von 86 min mit einer Ausbeute von 58 % und einer Selektivität von 59 %.

Mit Komplex **16** beträgt die Reaktionszeit 114 min, bei ähnlicher Ausbeute und Selektivität wie mit den Komplexen **1** (+ PPh_3) und **15**. Die Anwesenheit von PPh_3 hat in den nach Arbeitsvorschrift 2.2 durchgeführten Experimenten also einen positiven Einfluss auf die Reaktionsdauer.

Der Einfluss von Phosphan-Liganden in nach der Arbeitsvorschrift 2.3 durchgeführten Versuchen wurde für die Komplexe **1** (mit und ohne PPh_3) und **15** untersucht (s. Tab. 2.6).

Für Komplex **1** beeinflusst PPh_3 den Reaktionsverlauf im Rahmen der Messgenauigkeit kaum, denn ein vollständiger Umsatz erfolgt, bei nahezu gleicher Selektivität, innerhalb extrem kurzer Reaktionszeiten (ca. 2 min ohne PPh_3 ; ca. 3 min mit PPh_3). Dies entspricht TOF-Werten bei vollständigem Umsatz von 2663 bzw. 1980 h^{-1} . Komplex **15** katalysiert unter diesen Bedingungen die Hydrosilylierung von CO_2 mit leicht geringerer Aktivität und Selektivitäten. Da die Systeme alle sehr aktiv sind, kann unter diesen experimentellen Bedingungen (Arbeitsvorschrift 2.3) keine unterscheidbare Beschleunigung der Reaktion durch die Anwesenheit von Phosphan zugeordnet werden.

2.4 Kinetik der Hydrosilylierung von CO₂

An der katalytischen Hydrosilylierung von CO₂ sind zwei Phasen beteiligt, eine flüssige organische Phase und eine Gasphase. Da CO₂ als gasförmiger Reaktand dabei von der Gasphase in die flüssige organische Phase transportiert werden muss, setzt sich die Gesamtkinetik aus dem Massentransfer von CO₂ und der katalytischen Reaktion zusammen. Generell gilt für solche Vorgänge, dass, wenn der Übergang der gasförmigen Reaktanden in die flüssige Phase viel schneller ist als die intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit, dann eine Reaktion vereinfachend durch intrinsische Geschwindigkeitsgesetze beschreibbar ist.⁶⁷ Einige Beispiele solcher intrinsischer Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für homogen katalysierte Reaktionen sind in Tabelle 2.7 aufgeführt.⁶⁷

Tab. 2.7: Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen für zweiphasige homogen-katalysierte Reaktionen.

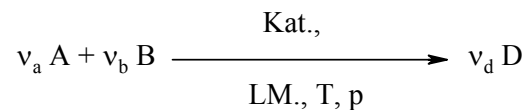
Chemische Reaktion	Katalysator	Kinetische Modell ^a	Lit.
Hydroformylierung von 1-Propen	HCo(CO) ₄	$r = \frac{kC_A C_B C_{Kat}}{C_{CO}}$	[68]
Hydroformylierung von Diisobuten	HCo(CO) ₄	$r = \frac{kC_A C_B C_{Kat}}{K_A C_A + C_{CO}}$	[69]
Hydroformylierung von 1-Hepten	Rh ₄ (CO) ₁₂	$r = \frac{kp_B C_{Kat}}{p_{CO}}$	[70]
Hydrierung von Cyclohexen	RhCl(PPh ₃) ₃	$r = \frac{kC_A C_B C_{Kat}}{1 + K_A C_A + K_B C_B}$	[71]
Hydrierung von Cyclohexen	RhCl(PPh ₃) ₃	$r = \frac{kKC_A C_{Kat}}{KC_A + C_L}$	[72]
Hydrierung von Allylalkohol	RhCl(PPh ₃) ₃	$r = \frac{kC_A C_B C_{Kat}}{1 + K_A C_A + K_A K_B C_B^2}$	[73]
Hydrierung von <i>cis</i> -1,4-Polybutadien	RuCl(CO)(OCOPh)(PPh ₃) ₂	$r = \frac{kC_A C_B C_{Kat}}{C_{PPh_3}}$	[74]
Carbonylierung von Methanol	RhCl ₃ /HI	$r = kC_{HI} C_{Kat}$	[75]
Oxidation von Cyclohexen	Mn(OAc) ₂	$r = \frac{kC_A C_{Kat}}{k_1 + k_2 C_{Kat}}$	[76]

Oxidation von Ethylen (Wacker-Prozess)	PdCl ₂ /CuCl ₂	$r = \frac{kC_A C_{PdCl_4^{2-}}}{C_{Cl^-}^2 C_{H^+}}$	[77]
Polymerisation von Butadien	[C ₃ H ₅ NiL ₂]PF ₆ ; (L=Ligand)	$r = \frac{kC_A C_{Kat}}{C_L}$	[78]
Oligomerisierung von Ethylen (SHOP)	Ni(C ₆ H ₅) ₂ PCH ₂ COOH	$r = \frac{kKC_A C_{Kat}}{1 + KC_A}$	[79]

^a C_A = Konzentration der organischen Reaktanten; C_B = Konzentration von H₂; C_{Kat} = Konzentration des Katalysators.

2.4.1 Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung

Für eine chemische Reaktion



kann die Reaktionsgeschwindigkeit durch Gleichung (2.10) beschrieben werden.^{80,81}

$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn_A}{dt} = k(T) C_A^a C_B^b C_{Kat}^c \quad (2.10)$$

mit: r : Reaktionsgeschwindigkeit
 C_A, C_B : Konzentrationen der beteiligten Reaktanden A und B
 C_{Kat} : Katalysatorkonzentration
 a, b, c : Partielle Reaktionsordnungen bezüglich der Reaktanden A, B und C
 $k(T)$: Anfangsreaktionsgeschwindigkeitskonstante

$$k(T) = k_0 \cdot e^{-\frac{Ea^\ddagger}{R} \frac{1}{T}} \quad (2.11)$$

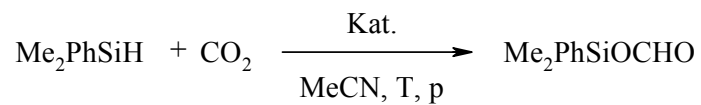
mit: Ea^\ddagger : Scheinbare Aktivierungsenergie
 $k_0(T)$: Häufigkeitsfaktor

T : Absolute Temperatur in Kelvin
 R : 8.31 J/mol·K

Es resultiert:

$$r = k_0(T) \cdot e^{-\frac{Ea^{\#}}{R} \cdot \frac{1}{T}} \cdot C_A^a C_B^b C_C^c \quad (2.12)$$

Die Reaktionsgleichung für die in dieser Arbeit untersuchte Hydrosilylierung von CO₂ ist:



Das entsprechende Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$r = k_0(T) \cdot e^{-\frac{Ea^{\#}}{R} \cdot \frac{1}{T}} C_{\text{Me}_2\text{PhSiH}}^a C_{\text{CO}_2}^b C_{\text{Kat}}^c \quad (2.13)$$

Für die Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung werden Experimente mit unterschiedlichen Konzentrationen der betrachteten Komponente durchgeführt (für Silan **6** siehe Gleichungen 2.14 und 2.15), wobei der Einfluss der Produktkonzentration vernachlässigt wird.⁸²

Für die durchgeführte Reaktion mit $C_{\text{Me}_2\text{PhSiH}(1)}^a$ gilt:

$$r_1 = k(T) C_{\text{Me}_2\text{PhSiH}(1)}^a C_{\text{CO}_2}^b C_{\text{Kat}}^c \quad (2.14)$$

Im Fall einer Reaktion mit $C_{\text{Me}_2\text{PhSiH}(2)}^a$ gilt:

$$r_2 = k(T) C_{\text{Me}_2\text{PhSiH}(2)}^a C_{\text{CO}_2}^b C_{\text{Kat}}^c \quad (2.15)$$

mit: r_1, r_2 : Anfangsreaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{C_{Me_2PhSiH(1)}^a}{C_{Me_2PhSiH(2)}^a} \quad (2.16)$$

Logarithmieren führt zu Gleichung (2.17), aus der dann direkt der Exponentialfaktor a für die Silan-Abhängigkeit der Ruthenium katalysierten Hydrosilylierung von CO_2 berechnet werden kann:

$$a = \frac{\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)}{\ln\left(\frac{C_{Me_2PhSiH(1)}}{C_{Me_2PhSiH(2)}}\right)} \quad (2.17)$$

Einfluss der Silankonzentration

Um den Einfluss der Konzentration des Silans **6** zu untersuchen, wurde die Anfangskonzentration von **6** zwischen 0.47 mol/l und 1.28 mol/l variiert. Bei 0.47 mol/l Anfangskonzentration von **6** ist die Reaktion innerhalb von 3 min beendet, und der Reaktionsablauf ist entsprechend durch wenige Messpunkte beschrieben. Demzufolge sind die Abweichungen höher als im Fall größerer Anfangskonzentrationen von **6** mit entsprechend längerer Zeit bis zu Erreichen des vollständigen Umsatzes. Die Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit hin zu höheren Konzentrationen an **6** ist eine direkte Konsequenz der Erhöhung des Substrat/Katalysator-Verhältnisses.

Die Ergebnisse der in-situ-IR-spektroskopischen Messungen sind in Abb. 2.12 als zeitliche Änderung der Konzentration dargestellt.

Wenn das System schwierig zu beschreiben ist, können rein empirische Methoden für die Beschreibung der experimentellen Daten verwendet werden.⁸² Eine dafür geeignete Methode ist die Kurvenanpassungsmethode. Für die Beschreibung von experimentellen Daten wird zunächst mit Verwendung von TableCurve Windows v1.10[†] nach Gleichungen (s. Kap.4)

[†] TableCurve Windows v1.10 ermöglicht ein ideales Modell an die experimentelle Daten anzupassen, auch wenn die Funktion sehr komplex ist (www.scientific-solutions.ch).

gesucht, die einen möglichst idealen Fit zeigen (s. Abb. 2.12). Um die experimentellen Daten verschiedener Experimente zu vergleichen, sind deren Anfangskonzentrationen auf 1 normiert.

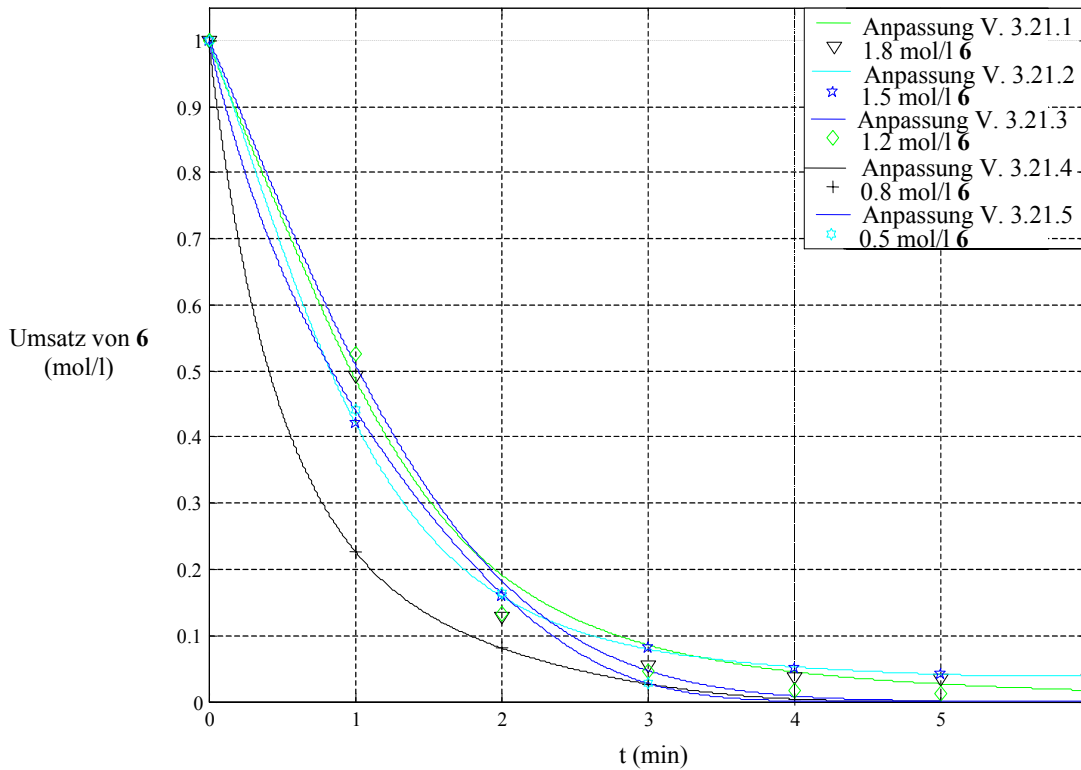


Abb. 2.12: Umsatz von **6** für verschiedene Anfangskonzentrationen.

Für jeden durchgeführten Versuch (s. Kap. 3.6, Tab. 3.21, Versuch 3.21.1 bis 3.21.5) wird graphisch die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit r_i bei einem Umsatz von Silan **6** von 0 bis 10 % bestimmt (s. Abb. 2.13).⁸³

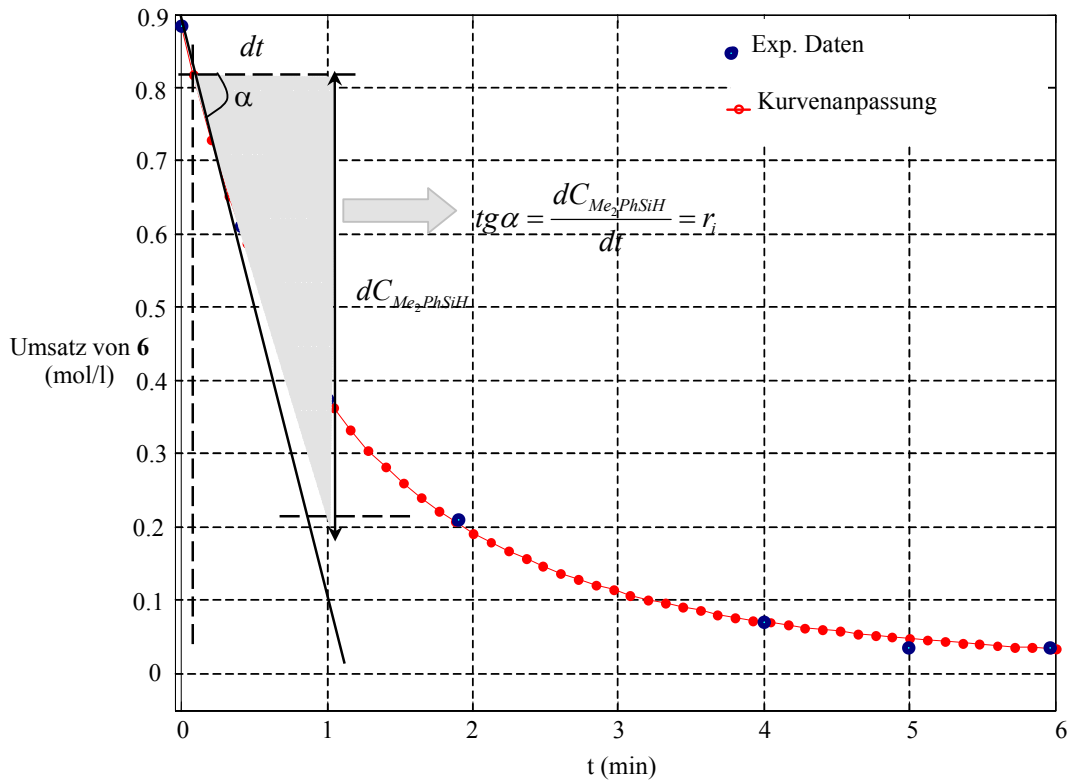


Abb. 2.13: Graphische Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit für den Umsatz von **6** ($C_{A0} = 0.88 \text{ mol/l } \mathbf{6}$, Kap. 3.6, Tab. 3.21, Versuch 3.21.4).

Durch Einsetzen der berechneten Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten r_i , (s. Abb. 2.13) und der Anfangskonzentrationen von **6** in Gleichung (2.17) wird die partielle Reaktionsordnung bezüglich **6** bestimmt, zu:

$$a = \frac{\ln\left(\frac{0.88}{0.38}\right)}{\ln\left(\frac{0.88}{0.47}\right)} = 1.34$$

Die partielle Reaktionsordnung bezüglich **6** ist größer als 1 und zeigt, dass **6** einen positiven Einfluss auf den Reaktionsverlauf hat (s. Kap. 2.4.1). Es kann zudem darauf hinweisen, dass **6** an der Präformierung der katalytisch aktiven Spezies beteiligt ist.

Einfluss der Katalysatorkonzentration

Für die Bestimmung des Katalysatorkonzentrationseinflusses auf den Reaktionsverlauf wurden die Experimente bei 85°C mit Anfangskonzentrationen an Komplex **8** zwischen 1.74 und 6.95 mmol/l variiert.

Die Erhöhung der Katalysatorkonzentration hat erwartungsgemäß einen positiven Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit (s. Abb. 2.14). Der Einfluss der Katalysatorkonzentration zwischen 0.87 mmol/l und 6.95 mmol/l **8** auf die Reaktionskinetik wurde in einer Versuchsreihe mit 0.88 mol/l **6** und 20 bar CO₂ bestimmt.[†] Die gemessenen Daten und die mathematische Anpassung (s. Kap. 3.6, Tab. 3.22, Versuche 3.22.1 bis 3.22.4 sowie Kap. 4) der Konzentrationsverläufe sind in Abb. 2.14 dargestellt.

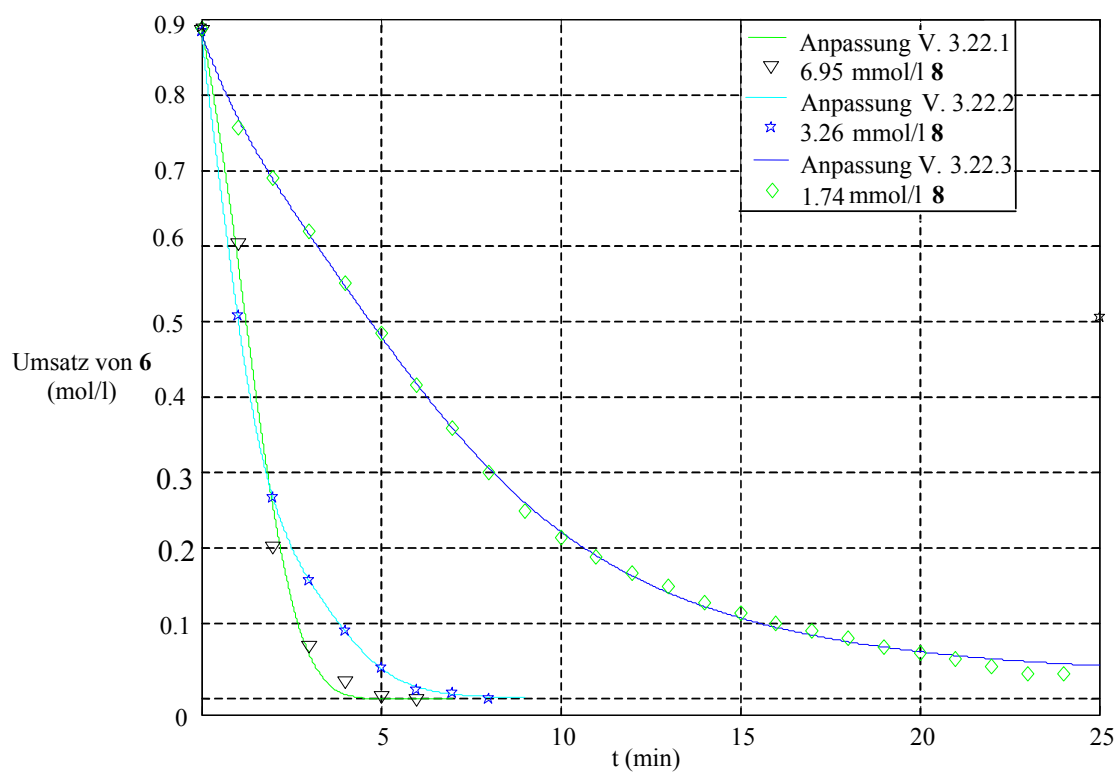


Abb. 2.14: Umsatz von **6** in Abhängigkeit der Anfangskonzentrationen von **8**.

[†] Bei einer Konzentration von 29 mmol/l **8** ist die experimentell detektierte Abnahme der Absorptinsintensität der $\nu_{\text{Si-H}}$ Bande schnell und dadurch nur durch wenige Messpunkte charakterisiert. Wegen der daraus resultierenden Ungenauigkeit wurde dieser Konzentrationswert in der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt

Die partielle Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators wurde laut sprechen der für den Einfluss der Silankonzentration beschriebenen Methode (s. oben) berechnet, zu:

$$b = 0.78$$

Die Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators **8** liegt bei $b = 0.78$, d. h. mit Erhöhung der Katalysatorkonzentration erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit, wobei die kleinere Ordnung als 1 auch darauf hinweisen kann, dass Komplexanion und Komplexkation in **8** nicht auf die gleiche Weise zur Bildung der katalytisch aktiven Spezies beitragen.

Einfluss der CO₂-Konzentration

Der Einfluss der CO₂-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit, mit p_{CO_2} zwischen 1 und 20 bar, wurde nach Arbeitsvorschrift 2.3 (s. Kap. 2.3.2) mit 0.88 mol/l Silan **6** und 1.74 mmol/l Komplex **8** bei 85°C untersucht. Die experimentellen Daten und die mathematische Anpassung (s. Kap. 3.6, Tab. 3.23, Versuche 3.23.1 bis 3.23.4 sowie Kap. 4) sind in Abb. 2.15 dargestellt.

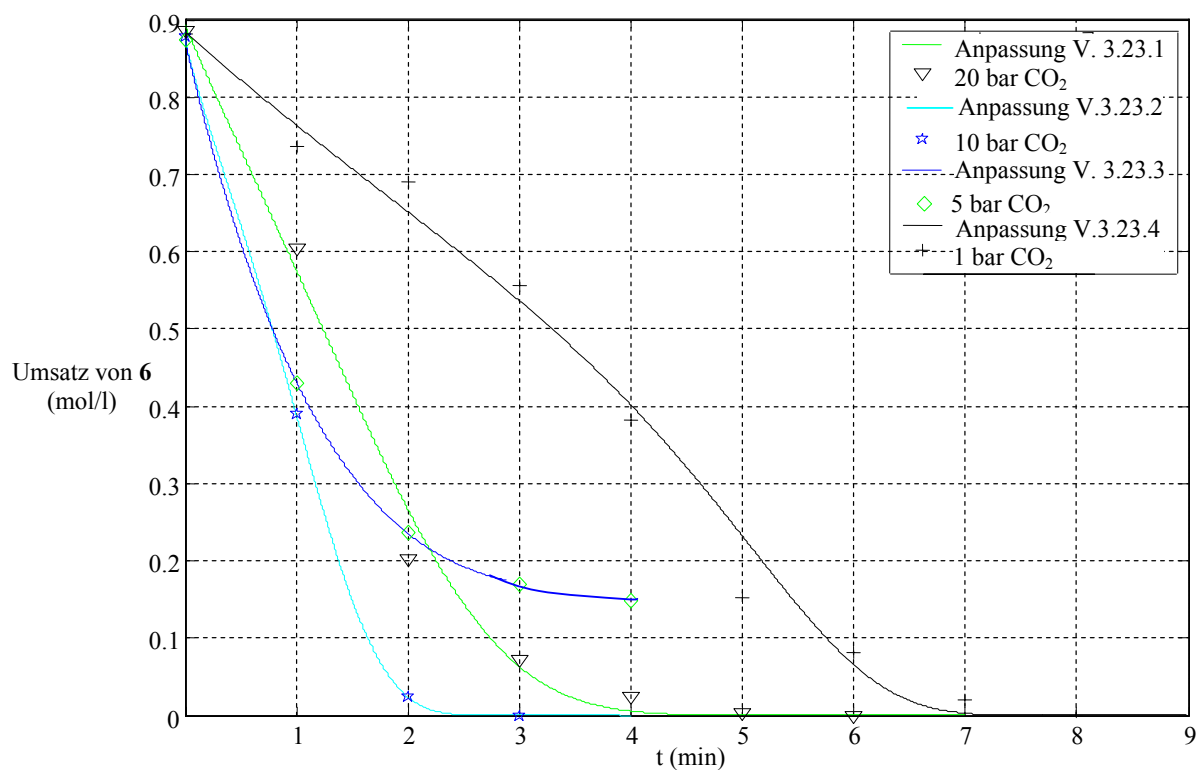


Abb. 2.15: Umsatz von **6** für verschiedene Anfangskonzentrationen von CO₂.

In der Hydrosilylierung von CO₂ reagiert nur das im Lösungsmittel gelöste CO₂. Deswegen muss, wie oben bereits erläutert (s. Kap. 2.4), zunächst CO₂ in die flüssige Phase transferiert werden. Zwischen 1 und 10 bar CO₂-Anfangsdruck wird die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Druckerhöhung beschleunigt. Bei höheren Drücken ist die verminderte Reaktionsgeschwindigkeit (s. Abb. 2.15) wahrscheinlich auch eine Folge veränderter physikalischer Eigenschaften der Reaktionsmischung (z. B. Polaritätsänderung).

Die partielle Reaktionsordnung bezüglich CO₂ wird nach der oben beschriebenen Methode (s. Kap. 2.4.1) bestimmt unter Vernachlässigung von der Ergebnis bei 20 bar, zu:

$$c = 0.97$$

Temperatureinfluss auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit

Mit 0.88 mol/l Silan **6** und 6.95 mmol/l Komplex **8** in 20 ml MeCN wurden Experimente nach Arbeitsmethode 2.3 in einem Temperaturbereich von 60°C bis 95°C durchgeführt. Hierbei wurde gefunden, dass es nötig ist die Präkatalysatorslösung zunächst bei 85°C 15 min lang zu präaktivieren, danach die Zieltemperatur einzustellen und anschließend die Reaktion durch die Zugabe von CO₂ zu starten.

Die experimentellen Daten für den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind in die Abb. 2.16 dargestellt.

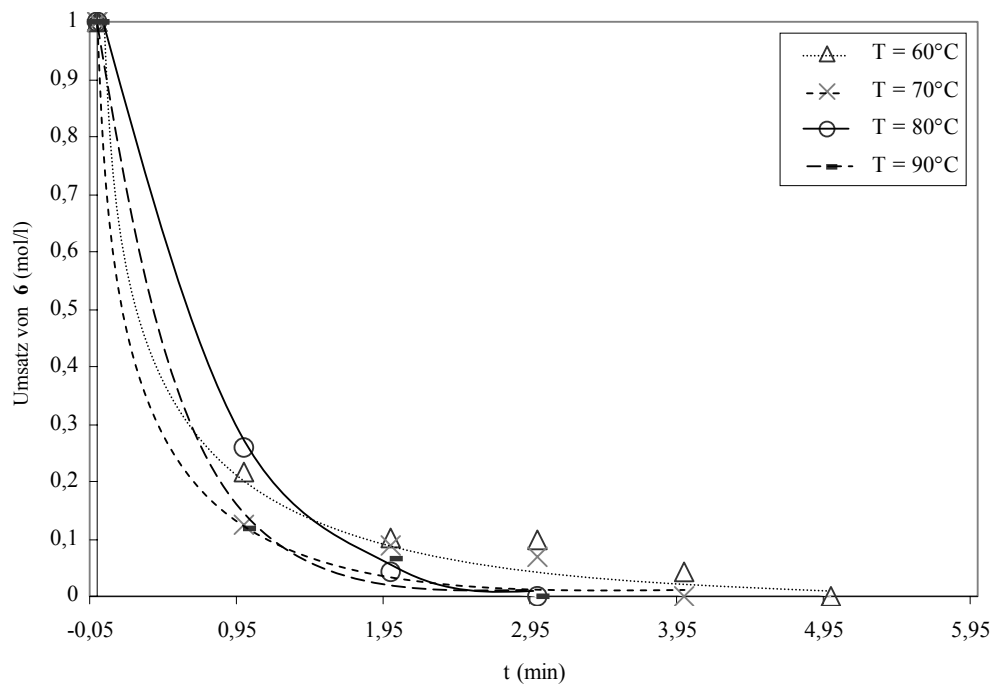


Abb. 2.16: Umsatz von Silan **6** in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur.

Die experimentellen Daten belegen, dass der Katalysator, nach Präaktivierung bei 85°C, die Hydrosilylierung von CO₂ auch bei verminderter Temperatur katalysiert. Aus den experimentellen Daten kann eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für jede einzelne Temperatur berechnet werden (s. Kap. 3.6).

Eine quantitative Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur wird durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben:

$$k(T) = k_0(T) \cdot e^{-\frac{Ea^\ddagger}{R \cdot T}} \quad (2.18)$$

mit: Ea^\ddagger : Aktivierungsenergie
 T : absolute Temperatur in Kelvin
 $k_0(T)$: Häufigkeitsfaktor
 $R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Logarithmiert man beide Seiten der Gleichung (2.18), so erhält man:

$$\ln k(T) = -\frac{Ea^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0(T) \quad (2.19)$$

Die Auftragung von $\ln(k(T))$ als Funktion von $1/T$ liefert, solange (2.19) gültig ist, eine Gerade der allgemeinen Form (2.20).

$$\underbrace{\ln k(T)}_y = - \underbrace{\frac{Ea^\ddagger}{R}}_{-m} \cdot \underbrace{\frac{1}{T}}_x + \underbrace{\ln k_0(T)}_b \quad (2.20)$$

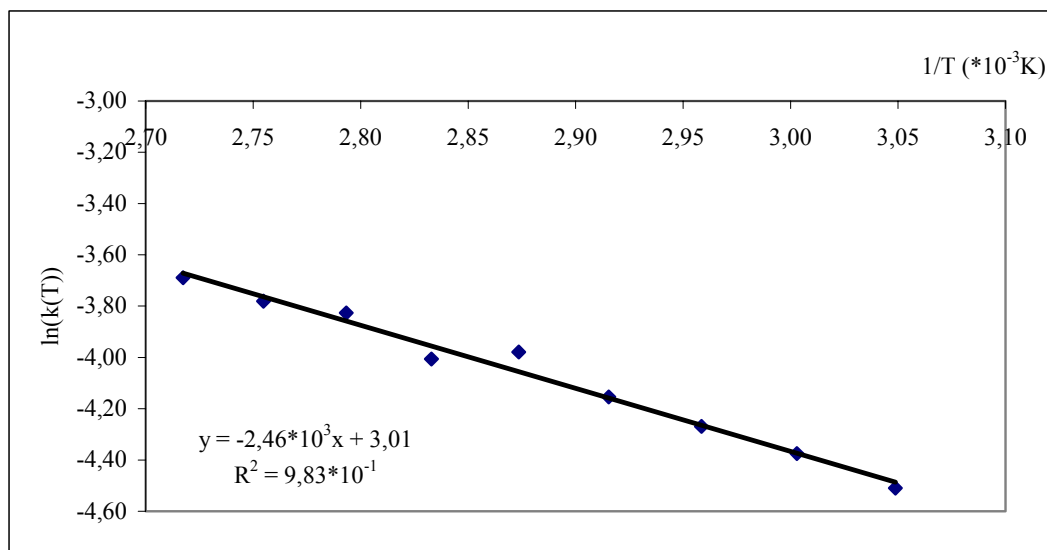


Abb. 2.17: Arrhenius-Diagramm für die Hydrosilylierung von CO_2 .

Die so bestimmte Aktivierungsenergie der CO_2 -Hydrosilylierung beträgt $+20 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ und liegt in einem Bereich, der auch für andere durch späte Übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierungen gefunden wurde.⁷

2.4.2 Bestimmung eines die Reaktionsgeschwindigkeit beschreibenden Modells für die Hydrosilylierung von CO₂

Ein geeignetes kinetisches Modell, das die experimentellen kinetischen Daten hinreichend gut beschreibt, kann basierend auf den kinetischen Gleichungen eines vermuteten Reaktionsmechanismus ausgewählt werden. Dies beinhaltet die Formulierung eines oder mehrerer Schritte im Mechanismus als geschwindigkeitsbestimmend. Es resultiert ein in der Regel komplexes System mathematischer Gleichungen mit vielen Parametern und Unbekannten. In solchen Fällen wird häufig eine rein empirische Lösung für die Beschreibung der experimentellen Daten bevorzugt.⁸² Hierzu werden in der Praxis zunächst bekannte empirische Gleichungen in Anlehnung an den beobachteten Reaktionsverlauf geprüft.⁸⁴

Für die Beschreibung der Reaktionskinetik der Hydrosilylierung von CO₂ wurden mehrere Geschwindigkeitsmodelle getestet.

Tab. 2.8: Untersuchte Geschwindigkeitsmodelle für die Hydrosilylierung von CO₂.

Nr.	Geschwindigkeitsgleichung	m	n
1	$\frac{kC_{Me_2PhSiH}^a C_{CO_2}^b C_{Kat}^c}{(1 + K_B C_{CO_2}^b)^{2.5} (1 + K_A C_{Me_2PhSiH}^a)^{2.1}}$	-	-
2	$\frac{kC_{Me_2PhSiH}^a C_{CO_2}^b C_{Kat}^c}{(1 + K_B C_{CO_2}^b)^3 (1 + K_A C_{Me_2PhSiH}^a)^2}$	-	-
3	$\frac{kC_{Me_2PhSiH}^a C_{CO_2}^b C_{Kat}^c}{(1 + K_B C_{CO_2}^b)^3 (1 + K_A C_{Me_2PhSiH}^a)^{3/2}}$	-	-
4	$\frac{kC_A^a C_B^b C_C^c}{(1 + K_B C_B^b)^3 (1 + K_A C_A^a)^4}$	-	-
5	$\frac{kC_{Me_2PhSiH}^a C_{CO_2}^b C_{Kat}^c}{(1 + K_B C_{CO_2}^b + K_A C_{Me_2PhSiH}^a)^2 C_{CO_2}^b}$	-	-
6	$\frac{kC_{Me_2PhSiH}^a C_{CO_2}^b C_{Kat}^c}{(1 + K_B C_{CO_2}^b + K_A C_{Me_2PhSiH}^a)^m}$	3.171	-
		2.972	-
		3.598	-
7	$\frac{kC_{Me_2PhSiH}^a C_{CO_2}^b C_{Kat}^c}{(1 + K_B C_{CO_2}^b)^m (1 + K_A C_{Me_2PhSiH}^a)^n}$	2.265	2.884
		2.212	1.580
		2.759	1.885

Das beste beschreibende Modell wurde, basierend auf dem kleinsten Fehler (least average square error) zwischen der durch das jeweilige Modell beschriebenen und der durch die experimentellen Daten bestimmten Reaktionsgeschwindigkeit ermittelt.

Von den untersuchten Modellen (s. Tab. 2.8), beschreibt Modell 7 nach der Anpassung der Exponenten die experimentellen Daten mit einem Korrelationsfaktor von 0.97 und mit einem Fehler von 2.3 % (s. Kap. 4) am besten:

$$r = \frac{k C_{Me_2PhSiH}^a C_{CO_2}^b C_{Kat}^c}{(1 + K_B C_{CO_2}^b)^m (1 + K_A C_{Me_2PhSiH}^a)^n} \quad (2.21)$$

mit den Konstanten $m = 2.265$ und $n = 2.884$.

Die in dem Modell auftretenden Konstanten $k = 33.90 \text{ (l/mol)}^{2.1}$, $K_A = 0.1 \pm 0.05$ und $K_B = 0.3$ wurden durch iterative Verfahren mit Matlab 6.0 bestimmt.

Die partielle Reaktionsordnung an **6** wurde als $a = 1.34 \pm 0.01$ bestimmt.[†]

Die Reaktionsordnung bezüglich des Katalysators **8** liegt bei $b = 0.78 \pm 0.1$. In einem Druckbereich von 1 bis 20 bar CO_2 ist die Reaktion erster Ordnung bezüglich der CO_2 -Konzentration ($c = 0.97 \pm 0.02$).[‡]

[†] Ähnliche Werte hat Y. Maruyama über die Hydrosilylierung von C,C-Doppel- und Mehrfachbindungen in Anwesenheit von $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ für die partielle Reaktionsordnung bezüglich Me_2PhSiH (1.04) bestimmt.⁷

[‡] Bei der Rhodium-katalysierten Hydrierung von CO_2 , in einem Druckbereich von 20 bis 45 bar, wurde eine partielle Reaktionsordnung bezüglich CO_2 von 0.71, in einem Druckbereich von 25 bis 45 bar CO_2 von 0.87 bestimmt.⁸⁴

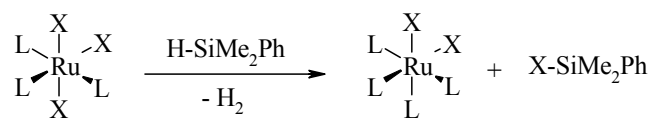
2.5 Zusammenfassende Überlegungen und Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus

Die erzielten Ergebnisse ermöglichen es Rückschlüsse auf die Art und Weise des molekularen Ablaufs der CO₂-Hydrosilylierung zu ziehen und einen Mechanismus für diese Transformation zu formulieren. In den experimentellen Beobachtungen wurde festgestellt, dass die formale Oxidationsstufe des Rutheniums im Präkatalysator sowie die Art der am Ruthenium koordinierenden Halogenliganden den Reaktionsverlauf zum Teil stark beeinflusst. Es wurde unter anderem gefunden, dass Rutheniumchloridkomplexe, z. B. **1** und **4b**, die Hydrosilylierung von CO₂ unter milden Bedingungen in sehr guter Ausbeute zum erwünschten Formoxysilan **17** katalysieren. Bromidkomplexe zeigen eine generell verminderte katalytische Aktivität, und die untersuchten Jodidkomplexe sind katalytisch inaktiv.

Mit Zunahme der Anzahl von Chloridliganden in der Struktur des Präkatalysators erhöht sich dessen Aktivität.

Unterschiedliche Aktivitäten zeigen auch die *trans*- und *cis*-Isomeren der untersuchten Ru^{II}-Komplexe (**4a**, **4b** bis **5a**, **5b**). Es wurde gefunden, dass die *trans*-Komplexe weniger aktiv im Vergleich zu den entsprechenden *cis*-Isomeren sind (s. Kap. 2.5.1, Tab. 2.8, Versuch 2.8.3, 2.8.4 und Tab. 2.9 Versuch 2.9.3, 2.9.4).

Ausgehend von einem neutralen Ru^{III}-Komplex, wie z. B. **1**, in einer MeCN-Lösung,[†] beginnt die Reaktion unmittelbar nach der Zugabe von CO₂. Generell zeigen alle Ru^{III}-Komplexe dieses Charakteristikum und weisen eine höhere katalytische Aktivität auf als die entsprechenden Ru^{II}-Analoge. Eine Erklärungsansatz resultiert aus der Bildung von Me₂PhSiX bei der in die Abb. 2.18 gezeigten Reduktion von Ru^{III} zu Ru^{II} (s. Kap. 2.5.2).



X = Cl, Br

Abb. 2.18: Bildung von Me₂PhSiX.

[†] A. Jansen hat in seiner Arbeit⁸⁵ den Einfluss des verwendeten Lösungsmittel auf die Hydrosilylierung von CO₂ untersucht. Die beste Ausbeute und Selektivität bezüglich an **17** wurde in einer MeCN Lösung erreicht.

Diese Bildung wurde auch für die Katalysatorformierung in MeCN, vor der CO₂-Zugabe, ausgehend von Komplex **1**, durch ¹H-NMR sowie ²⁹Si-NMR Spektroskopie nachgewiesen.

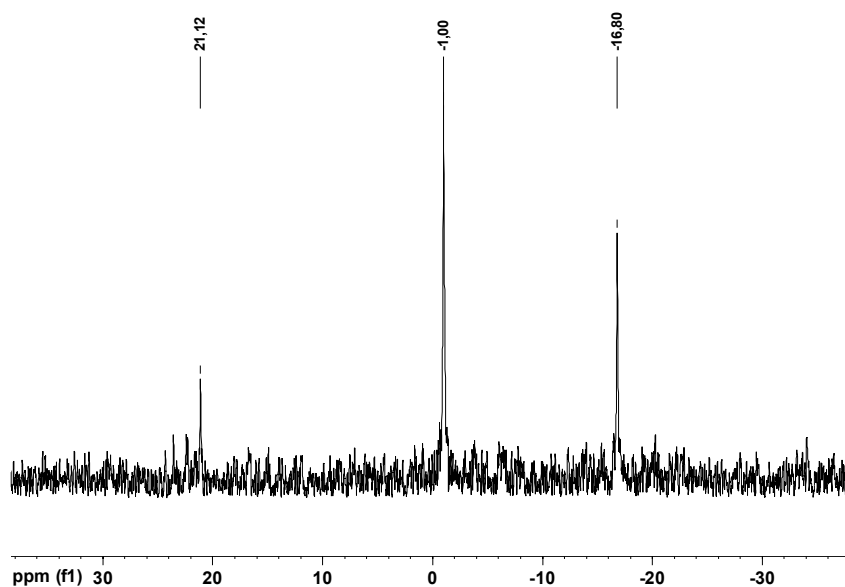


Abb. 2.19: ²⁹Si-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung für die Darstellung von **4b** (3 mmol **1**, 75 ml MeCN, 30 mmol Silan **6** in CD₃CN) bei einer Temperatur von 60°C.

Im ²⁹Si-NMR-Spektrum (Abb. 2.19) werden drei Resonanzen bei -16.8, -1.0 und +21.1 ppm beobachtet. Aus Vergleichsmessungen und Referenzdaten werden sie dem Silan **6** (-16.8 ppm) und dem Chlorsilan Me₂PhSiCl (+21.1 ppm) zugeordnet. Die dritte, aus Referenzdaten zunächst nicht zugeordnete Resonanz steht offenbar in Verbindung zu der unter diesen Bedingungen bereits einsetzenden Hydrosilylierung von MeCN (s. Kap. 2.3.3). Produkte der Nitril-Hydrosilylierung sind instabile Verbindungen, die unter anderem durch die Imin-Enamin-Tautomerie sowie durch Oligomerisierung zu weiteren Folgeprodukten reagieren.⁸⁶ Vergleichsweise stabil ist dagegen *t*-Bu-CH=N(SiMe₂Ph), gebildet durch die Hydrosilylierung von *t*-BuCN,⁸⁶ mit einer ²⁹Si-NMR-Resonanz bei -3.0 ppm, so dass die hier beobachtete Resonanz bei -1.0 ppm dem entsprechenden N-Silylimin Me-CH=N(SiMe₂Ph) zugeordnet wird.

Ausgehend von Ru^{II}-Komplexen wurde dagegen unter Reaktionsbedingungen der Hydrosilylierung in keinem Fall die Bildung von Me₂PhSiX nachgewiesen.

Ausgehend von diesen experimentellen Beobachtung wurde deswegen der Einfluss von zusätzlichem Chlorsilan auf den Reaktionsverlauf der CO₂-Hydrosilylierung untersucht.

2.5.1 Einfluss von zusätzlichem Chlorsilan auf den Reaktionsverlauf

Die Experimente wurden nach den Arbeitsvorschriften 2.0 und 2.3 durchgeführt, und zwar mit 0.04 mmol Präkatalysator in 20 ml MeCN, mit 20 mmol Silan **6**, 0.4 mmol Me₂PhSiCl sowie bei 20 bar CO₂. Dabei wurde der Einfluss von Chlorsilan für die Präkatalysatoren **1**, **2**, **4a** und **4b** untersucht. Der Reaktionsverlauf wurde analog zu den vorher beschriebenen Experimenten mittels in-situ-IR-Spektroskopie verfolgt (s. Kap. 3.5.3).

Der Ergebnisse der durchgeführten Experimenten mit und ohne zugesetztem Me₂PhSiCl sind in den Tabellen 2.9 und 2.10 dargestellt.

Tab. 2.9: Hydrosilylierung von CO₂–Arbeitsvorschrift 2.0.^a

Vers. Nr.	Präkatalysator ^b	t _i ^c (min)	t ^d (min)	TOF ^e (h ⁻¹)
2.9.1	1	49	77	233
2.9.2	2	41	241	82
2.9.3	4a	78	173	140
2.9.4	4b	47	193	122
2.9.5	1 ^f	25	124	174
2.9.6	2 ^f	70	195	80
2.9.7	4a ^f	32	95	174
2.9.8	4b ^f	34	496	45

^a Reaktionsbedingungen: 20 ml MeCN, 20 mmol **6**, T = 85°C, 20 bar CO₂. ^b 0.04 mmol. ^c Induktionsperiode. ^d Reaktionszeit. ^e Turn over frequency: [mol Produkt] / [mol Ru] [t]. ^f 2 mmol Me₂PhSiCl.

Tab. 2.10: Hydrosilylierung von CO₂ - Arbeitsvorschrift 2.3.^a

Vers. Nr.	Präkatalysator ^b	t ^c (min)	TOF ^d (h ⁻¹)
2.10.1	1	6	3700
2.10.2	2	42	1300
2.10.3	4a	51	560
2.10.4	4b	24	980
2.10.5	1^e	10	3000
2.10.6	2^e	72	380
2.10.7	4a^e	20	1297
2.10.8	4b^e	8	3493

^a Reaktionsbedingungen: 20 ml MeCN, 20 mmol **6**, T = 85°C, 20 bar CO₂. ^b 0.04 mmol. ^c Reaktionszeit.

^d Turn over frequency: [mol Produkt] / [mol Ru] [t]. ^e 2 mmol Me₂PhSiCl.

Es wurde gefunden, dass im Fall der Präkatalysatoren **4a** und **4b** durch die Anwesenheit einer katalytische Menge von 2 % zugesetztem Me₂PhSiCl (bezogen auf Silan **6**), bei einer Vorgehensweise nach Arbeitsvorschrift 2.0, die Induktionsperiode verkürzt wird (Tab. 2.9, Versuch 2.9.7, 2.9.8). In den nach Arbeitsvorschrift 2.3 durchgeführten Experimenten durch die Zugabe katalytische Menge von Me₂PhSiCl, die Reaktion beschleunigt wird (Tab. 2.10, Versuch 2.10.7, 2.10.8). Im Fall der Komplex **1** und **2** hat die Zugabe von katalytische Mengen Me₂PhSiCl kaum einen Einfluss auf den Reaktionsverlauf. Me₂PhSiCl wird bereits in Abwesenheit von CO₂ durch die Reduktion von der Ru^{III} zu Ru^{II} gebildet (s. Abb. 2.18). Die Zugabe von weiterem Me₂PhSiCl hat daher im Fall von Komplexe **1** und **2** keinen Einfluss über der Reaktionsverlauf.

Um zu klären, ob Halogensilane an Zwischenstufen im Reaktionsmechanismus beteiligt sind, wurde mittels DFT-Rechnungen nach Erklärungsansätzen gesucht.

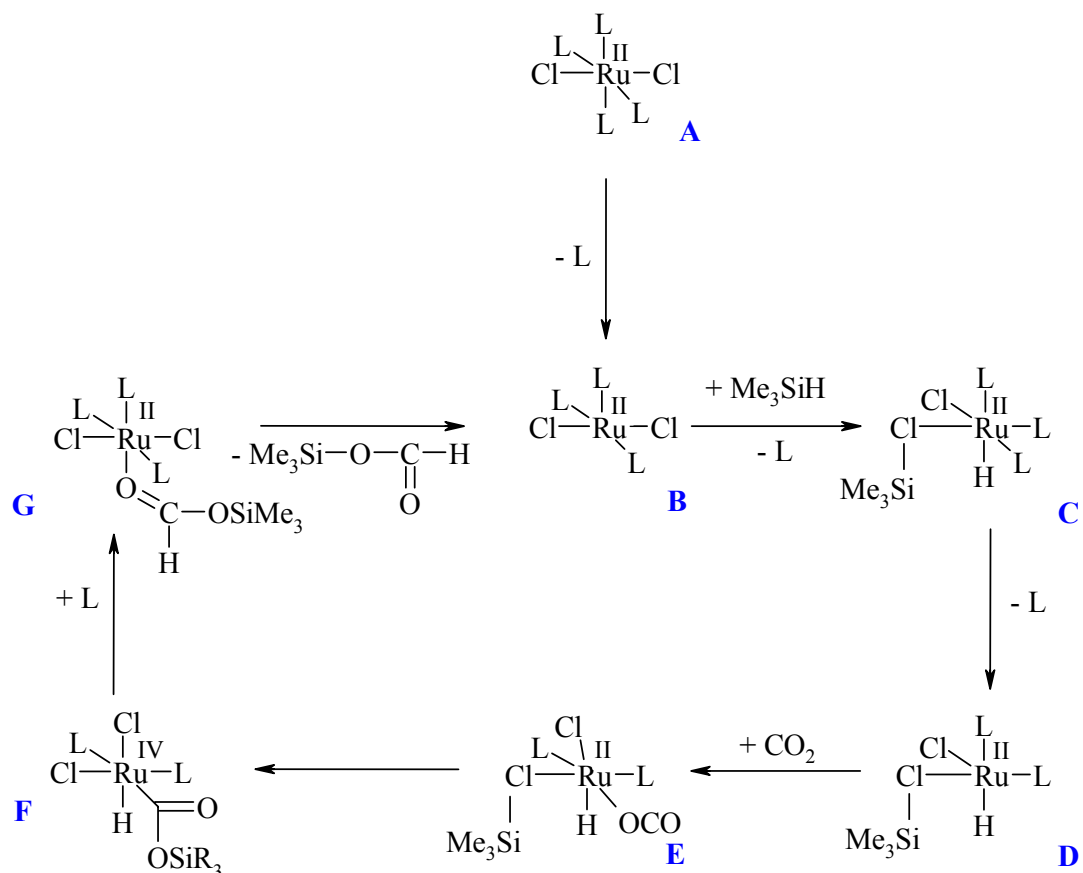
2.5.2 DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden, basierend auf den experimentellen Beobachtungen, im Rahmen der Zusammenarbeit im Sonderforschungsbereich 623 von Peter Deglmann (Universität Heidelberg, AK Hofmann) durchgeführt.⁸⁷ Den Rechnungen liegen folgende Annahmen zugrunde:

- a) Die Oxidationsstufe des aktiven Katalysators ist Ru^{II} , weil das für die Schritte der oxidativen Addition und der reduktiven Eliminierung beteiligte Redoxpaar $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ unter den reduzierenden Bedingungen der Katalyse wahrscheinlicher ist als $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{V}}$.
- b) Zum zweiten wurde angenommen, dass für die Substrataktivierung labil gebundene MeCN-Liganden verdrängt werden.

Die vollständig berechneten Katalysezyklen durchlaufen, unabhängig davon, ob von kationischen oder neutralen Rutheniumkomplexen ausgegangen wird, die analogen Intermediate im Katalysezyklus, so dass hier stellvertretend kurz auf die DFT-Rechnungen zur Hydrosilylierung von CO_2 mit Komplex **4a** eingegangen wird. Den experimentellen Gegebenheiten (MeCN-Lösung, 85°C) wurde durch entsprechende Korrekturen Rechnung getragen.⁸⁷ Als Modellsubstrat wurde Me_3SiH verwendet, da erheblich weniger Konformere im Vergleich zu Me_2PhSiH **6** berücksichtigt werden mussten und weiterhin angenommen wurde, dass Me_3SiH sowie **6** zu energetisch vergleichbaren Intermediaten führen.

Basierend auf den berechneten, energetisch bevorzugten Intermediaten ist der berechnete Mechanismus in Schema 2.1 wiedergegeben.



Schema 2.1: Berechneter Reaktionsmechanismus der Hydrosilylierung von CO₂.

Ausgehend von Komplex **1** wird durch eine Reduktion der Komplex **A** (identisch zu **4b**, siehe Kap. 2.2.1.2) sowie das entsprechende R₃SiCl gebildet (s. Abb. 2.18). Die Bildung von R₃SiCl entspricht auch dem Befund der präparativen Synthese von Komplex **4b** und wurde mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen (s. Abb. 2.19). Ausgehend vom 18VE-Komplex **A** ist die Dissoziation eines schwach koordinierenden MeCN-Liganden und die Bildung des aktiven 16VE-Komplexes **B** der notwendige Schritt, um eine Koordinationsstelle für das Substrat zu generieren.

Die Addition von Me₃SiH an **B** führt zu **C**. In **C** ist die Silylgruppe nun an einen der vormaligen Chloridliganden gebunden, so dass ein formal koordinierender neutraler Me₃SiCl-Ligand vorliegt.

Obwohl stabile Komplexe vom Typ L_nRu(ClSiR₃) bislang nicht bekannt sind, sind verwandte Bindungssituationen literaturbekannt. Horton et al. publizierten die Struktur des Chelatkomplexes [*rac*-C₂H₄(indenyl)₂Zr{CH(SiMe₂Cl)(SiMe₃)}][Al_{1.5}Cl_{1.5}Me_{0.5}] mit Si,Cl Koordination an ein elektronenarmes Zr-Zentrum (Abb. 2.20a, Komplex **A**).⁸⁸

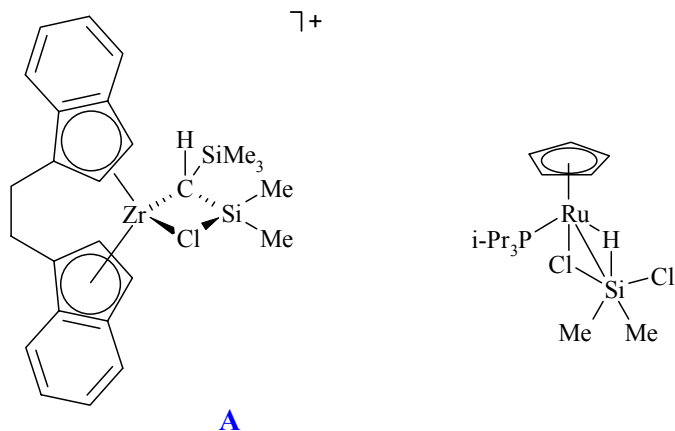
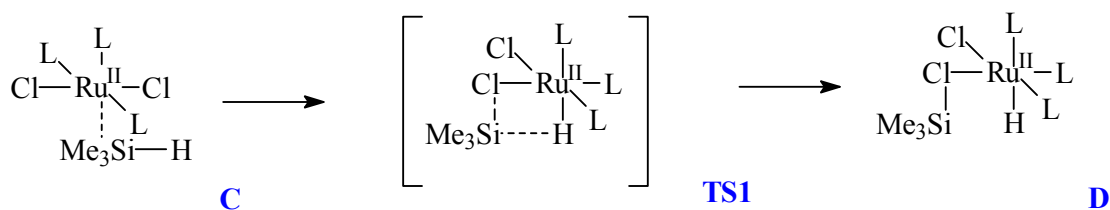


Abb. 2.20a und 2.20b: Literaturbekannte $L_nM(ClSiR_3)$ -Komplexe.^{89,90}

$L_nM(ClSiR_3)$ -Komplexe sind ebenfalls aus der Literatur bekannt.⁹¹ In Rechnungen zu Reaktionen von Chlorsilanen mit aktivierten Pt^{II} -Komplexen wurden kürzlich auch Intermediate $L_nPt(ClSiR_3)$ beschrieben.⁹⁰ Vor kurzem berichteten Nikonov et al. über Synthese und Struktur von $Cp^*(iPr_3P)Ru(Cl)(\eta^2-HSiClMe_2)$.⁹⁰ Die Wechselwirkung des $HSiClMe_2$ -Liganden in diesem Ru^{II} -Komplex **B** (Abb. 2.20b) mit Abständen von Si-H (1.99 Å), Ru-Si (2.40 Å), Ru-Cl (2.41 Å) und Si-Cl (2.16 Å) ist vergleichbar dem von uns berechneten Übergangszustand (**TS1**) der Me_3SiH -Aktivierung mit Si-H (2.15 Å), Ru-Si (3.11 Å), Ru-Cl (2.46 Å) und Si-Cl (2.35 Å), mit dem Unterschied, dass in **TS1** der Ru-Si-Abstand signifikant länger ist



Schema 2.2: Me_3SiH -Aktivierung in der Hydrosilylierung von CO_2 .

Dieses Ergebnis der Rechnungen lässt folgende Deutung des experimentell gefundenen Einflusses von $Me_2PhSiCl$ (s. Kapitel 2.5.1) auf die Katalyse zu: Da Chlorsilane eher schwach koordinierende σ -Donorliganden sein sollten – kristallografisch verifizierte Rutheniumkomplexe existieren nicht – wäre anstelle der Verdrängung von $MeCN$, die zu Komplex **D** führt, auch die Dissoziation von Me_3SiCl vorstellbar. Die Gleichgewichtskonstante dieser Dissoziation sollte in Gegenwart weiteren Chlorsilans geringer sein und den Reaktionspfad zu

C, also in Richtung der CO₂-Hydrosilylierung bevorzugen. In der Tat führt die Addition von Me₂PhSiCl zu Ru^{II}-Präkatalysatoren experimentell zu aktiveren Systemen (s. Kap. 2.5.1). Im Fall von Ru^{III}-Präkatalysatoren erhöht sich die Aktivität nicht oder zumindest nicht signifikant durch die Addition von Me₂PhSiCl, da dieses ohnehin schon bei der notwendigen Reduktion zu Ru^{II} nachgewiesenermaßen entsteht, der weitere Zusatz also keinen wesentlichen Einfluss mehr hat.

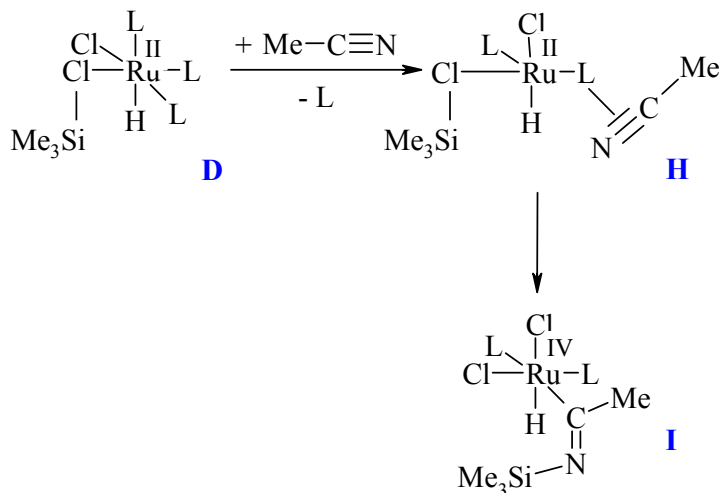
In Komplex **C** stehen der Hydridoligand und die R₃Si-Gruppe nach den DFT Rechnungen in *cis*-Stellung zueinander. Ausgehend von **C** wird durch Eliminierung eines weiteren MeCN-Liganden Intermediat **D** gebildet. Nachfolgend führt die Addition von CO₂ zu Komplex **E**. In Komplex **E** das CO₂ ist η¹ am Ru^{II}-Zentrum koordiniert.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt im Katalysezyklus, d. h. derjenige mit der höchsten freien Aktivierungsenthalpie, ist die Übertragung der Silylgruppe vom koordinierten Chlorsilanligand auf das aktivierte CO₂ unter Bildung von Intermediat **F**.

Komplex **F** bildet, nach reduktiver Eliminierung des Produktes Me₃SiOCHO und Rekoordination eines MeCN-Liganden, den aktiven Katalysator **B** zurück.

Wird in den Berechnungen von dem entsprechenden Bromidkomplex ausgegangen, werden der Theorie nach die gleichen Intermediate durchlaufen, mit dem Unterschied, dass die Aktivierungsbarriere ca. 10 kJ/mol höher liegt, in guter Übereinstimmung zu der experimentell gefundenen niedrigeren Aktivität in der CO₂-Hydrosilylierung.

Ausgehend von Komplex **C** ist nach den DFT-Rechnungen auch eine Hydrosilylierung von MeCN möglich. Schlüsselschritte des berechneten Reaktionsmechanismus sind in Schema 2.3 dargestellt.

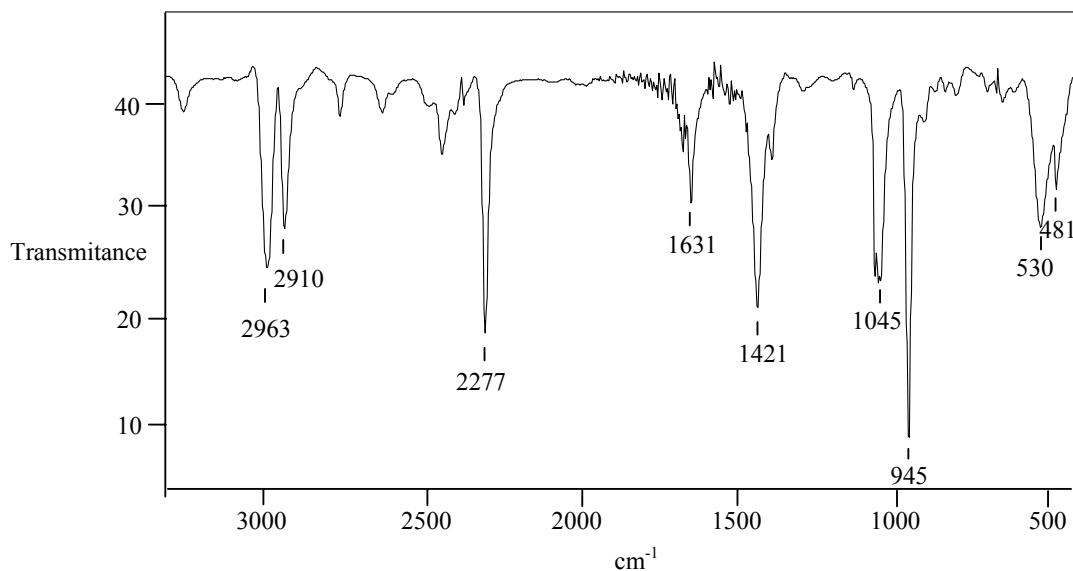


Schema 2.3: Nach DFT berechnete Silylübertragung auf MeCN.

Ähnlich zur CO₂-Hydrosilylierung findet auch der Silyltransfer von einem Chlorsilanligand zu einem η²-koordiniertem MeCN-Ligand statt. Den Rechnungen zufolge ist, trotz des energetisch ungünstigen Übergangs des MeCN-Liganden von der η¹- in die η²-Koordinat ion, die freie Aktivierungsbarrieren mit etwa 70 kJ mol⁻¹ ausreichend niedrig, dass die Reaktion, wie auch experimentell gefunden, bei 85°C ablaufen kann.

2.5.3 Untersuchung des Katalysatorsrückstands

Weitere Hinweise auf Intermediate ergab die spektroskopische Untersuchung des nach der Katalyse zurückbleibenden Feststoff. Das IR-Spektrum dieses Katalysatorsrückstands, isoliert nach der Hydrosilylierung von CO₂ mit Komplex **4b**, ist in Abb. 2.21a und 2.21b im Vergleich zu Ausgangskomplex **4b** dargestellt. Der Rückstand wurde dabei vorher sorgfältig gewaschen, getrocknet und pulverisiert.



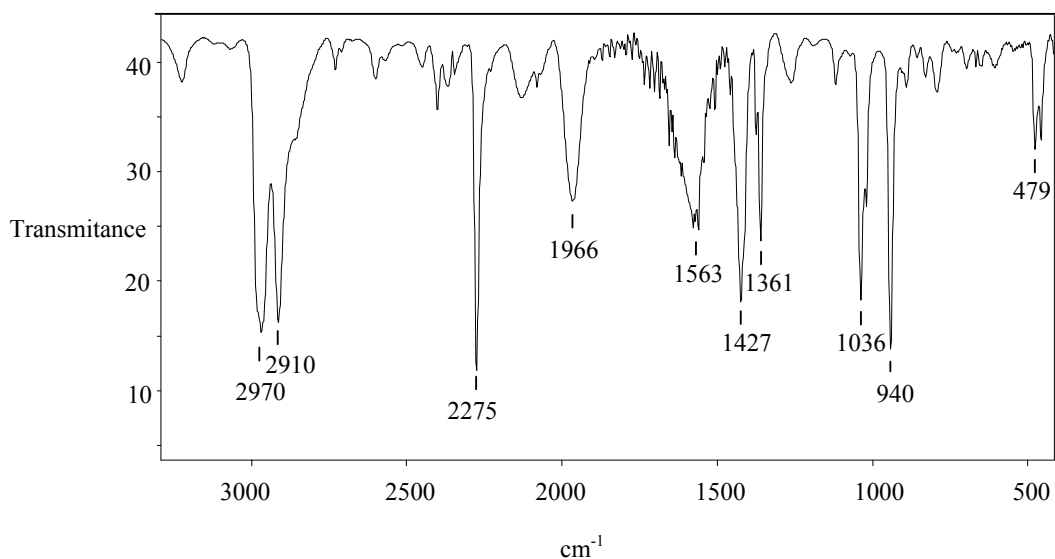


Abb. 2.21a und 2.21b: IR-Spektrum von Komplex **4b** (oben) und dem Katalysatorsrückstand nach der Hydrosilylierung von CO₂ (unten).

Dabei zeigt das IR-Spektrum des Rückstands folgende Merkmale im Vergleich mit dem Ausgangskomplex **4b**.

Die zu dem MeCN-Ligand gehörenden Banden bei 2970, 2911 sowie 2277 cm⁻¹ erscheinen nach der Katalyse nahezu unverändert. Neue Banden sind mit Intensitätsmaxima bei 1571 und 1360 cm⁻¹ sichtbar. Die Bande bei 1970 cm⁻¹ gehört wahrscheinlich zu der ν_{C=O}-Schwingung eines koordinierten CO-Liganden, während die erstgenannten zwei Banden nicht zugeordnet werden können.

Die Annahme der Entstehung von CO, erklärbar nur durch die Silan-vermittelte Reduktion von CO₂, wird durch folgendes Experiment gestützt. Wird der Phosphankomplex **15** als Katalysator eingesetzt (Tab. 3.18, Vers. 3.18.3), wird reproduzierbar als kristalliner Rückstand im Reaktor *trans*-Ru(CO)₃(PPh₃)₂ (**18**) erhalten. Der Komplex **18** ist literaturbekannt.[†]

Da die Hydrosilylierung von MeCN, wie vorher diskutiert, bezüglich der Katalysatorformierung offenbar in engem Bezug zur CO₂-Hydrosilylierung steht, wurde auch hier der Rückstand nach der Katalyse mit Komplex **4b** isoliert. Das IR-Spektrum dieses Rückstands ist in Abb. 2.22 dargestellt.

[†] Diese Beobachtung deckt sich mit dem in⁸⁵ gemachten Befund. Die Kristalle wurden anhand ihrer Zellparameter identifiziert.

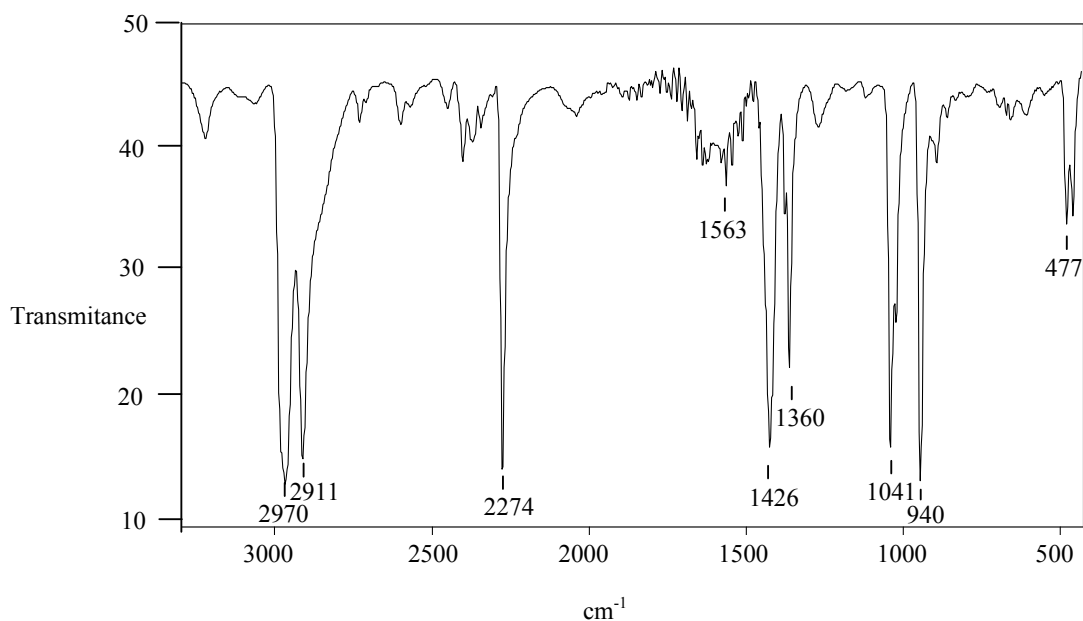


Abb. 2.22: IR-Spektrum von dem Katalysator Rückstand nach der Hydrosilylierung von MeCN.

Im IR-Spektrum des Rückstands sind wenig signifikante Unterschiede zu **4b** (s. Abb. 2.21a) erkennbar, wobei am ehesten die neue Bande bei 1360 cm^{-1} in Erscheinung tritt, die auch im Fall der Hydrosilylierung von CO_2 beobachtet wurde. Die der Reduktion von CO_2 zugeordnete Bildung von CO mit der entsprechenden Bande eines Carbonylkomplexes wird erwartungsgemäß nicht gefunden, wenn kein CO_2 zugegeben ist.

2.5.4 Untersuchungen zur Hydrosilylierung von MeCN

Die bislang dargelegten, aus experimentellen Beobachtungen und theoretischen Berechnungen abgeleiteten Befunde erlauben eine mechanistische Interpretation, wobei aber noch zusätzliche Reaktionswege existieren könnten. Folgendes Experiment führte zu einem unerwarteten Komplex, dessen Rolle als potentielles Intermediat bislang nicht berücksichtigt ist: Die durch Komplex **8** katalysierte Reaktion führt in Abwesenheit von CO_2 bei 85°C schließlich zur vollständigen Umsetzung von Silan **6**, einhergehend mit der Hydrosilylierung von MeCN (Abb. 2.9).

Durch die nachfolgende Zugabe von CO₂ in die Reaktionslösung, in der kein Silan **6** mehr anwesend war, sollte geprüft werden, ob die Produkte der Nitril-Hydrosilylierung eine Reaktivität gegenüber CO₂ zeigen. Nach weiteren 5 h ist außer einer schwachen Absorption bei 1700 cm⁻¹ (s. Abb. 2.23) keine wesentliche spektrale Veränderung erkennbar.

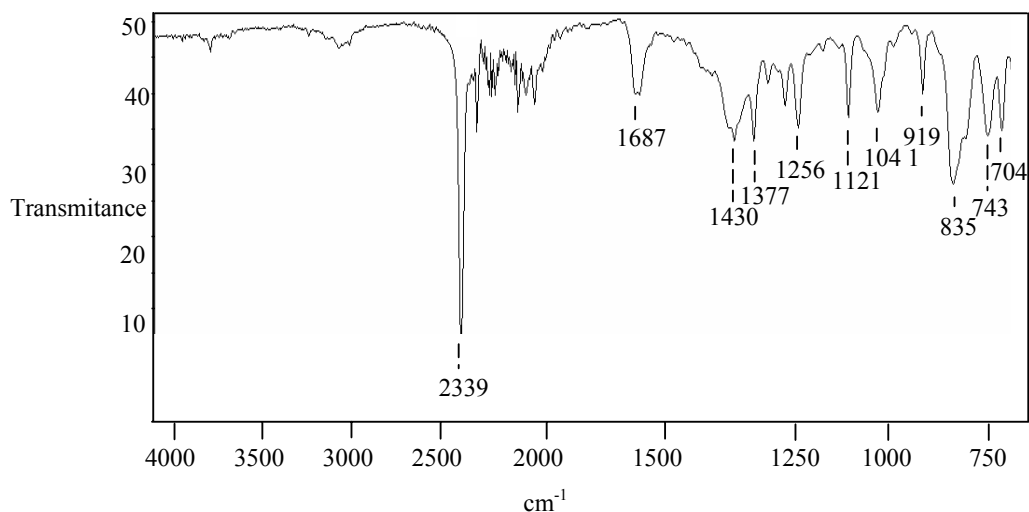


Abb. 2.23: IR-Spektrum von der Hydrosilylierung von MeCN Reaktionslösung nach 20 h bei 85°C unter 20 bar CO₂ Druck.

Aus der mehrere Tage bei -30°C aufbewahrten Reaktionslösung wurden Kristalle eines farblosen Feststoffs (**19**) isoliert und die molekulare Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 2.24).

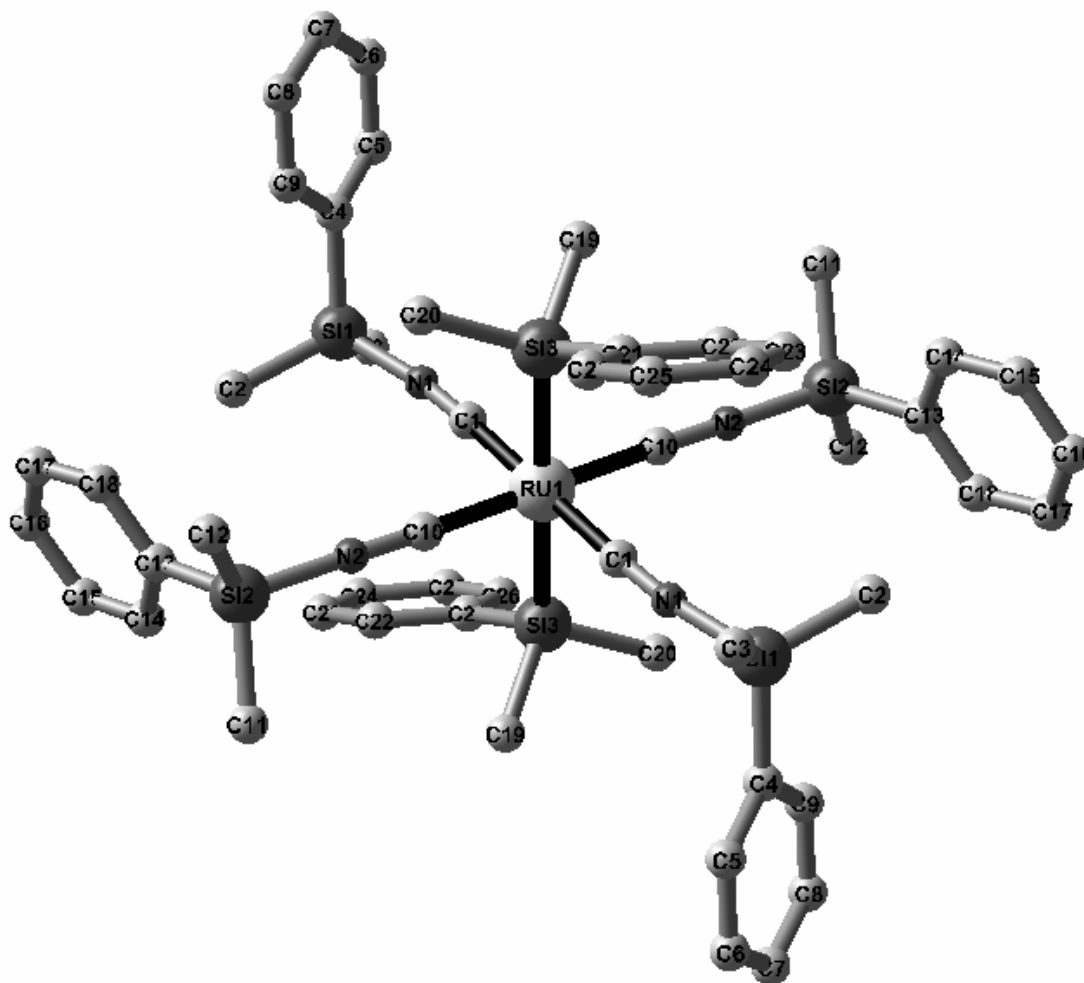


Abb. 2.24: Molekülstruktur von **19** im Kristall.

Abstände und Winkel für **19** sind in Tabelle 2.11 aufgeführt.

Tab. 2.11: Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] für **19**.

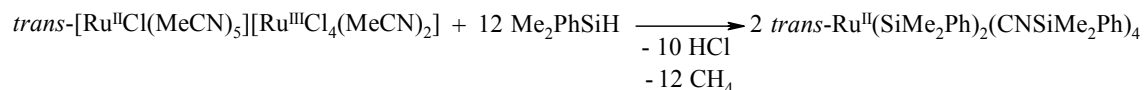
Ru(1)-C(1)	1.966(2)	C(1)-Ru(1)-C(1)	180.0
Ru(1)-C(10)	1.975(2)	C(10)-Ru(1)-C(10)	180.0
Ru(1)-Si(3)	2.457(7)	C(1)-Ru(1)-Si(3)	92.22(7)
C(1)-N(1)	1.169(3)	N(3)-Ru(1)-N(2)	91.5(2)
C(10)-N(2)	1.167(3)	C(10)-Ru(1)-Si(3)	88.68(7)
Si(1)-N(1)	1.753(2)	C(1)-Ru(1)-Si(3)	87.78(7)
Si(1)-C(2)	1.844(3)	Si(3)-Ru(1)-Si(3)	180.0
Si(1)-C(3)	1.848(3)	N(1)-C(1)-Ru(1)	176.85(19)

Si(1)-C(4)	1.861(3)	N(2)-C(10)-Si(2)	179.1(3)
Si(2)-N(2)	1.760(2)	N(2)-C(10)-Ru(1)	177.3(2)
Si(2)-C(12)	1.844(3)	N(1)-Si(1)-C(2)	106.07(13)
Si(2)-C(11)	1.849(3)	N(1)-Si(1)-C(3)	108.20(13)
Si(2)-C(13)	1.889(3)	C(2)-Si(1)-C(3)	112.15(18)
Si(3)-C(20)	1.889(3)	N(1)-Si(1)-C(4)	106.88(11)
Si(3)-C(21)	1.904(3)	C(3)-Si(1)-C(4)	112.46(13)

Der Isonitril-Komplex **19** kristallisiert mit 0.5 Molekülen **19** in der unabhängigen Einheit in der triklinen Raumgruppe P-1 und weist ein oktaedrisch koordiniertes Ru^{II}-Zentrum auf, welches auf dem kristallographischem Inversionszentrum des Moleküls lokalisiert ist. Die zwei zueinander *trans*-ständigen Me₂PhSi-Liganden stehen mit durchschnittlich 90.00° senkrecht auf der durch die Me₂PhSiNC-Einheit aufgespannten Fläche. Die durchschnittlichen Bindungslängen betragen für Ru-C 1.970(2), für Ru-Si 2.457(7), für C-N 1.168(3) und für Si-N 1.756(2) Å. Die Ru-C-Abstände sind kürzer als in vergleichbaren Übergangsmetall-Isonitrilkomplexen,⁹² was durch den elektronenschiebenden Einfluss der Silylgruppe erklärt wird.

Die Bildung von Me₂PhSiNC-Liganden in **19** steht in direktem Zusammenhang mit der Si,H-Bindungsaktivierung und der Bildung einer Si₃N-Bindung in der Nitril-Hydrosilylierung. Gleichzeitig ist Komplex **19** das erste Beispiel für eine Ruthenium-vermittelte C,CN-Spaltung einer aliphatischen Nitrilgruppe. Die Bildung von Komplex **19** sollte notwendigerweise einhergehen mit der Entstehung organischer Produkte, Methan oder Ethan, wofür es bislang noch keinen experimentellen Beleg gibt.

Anhand der experimentelle Beobachtungen es kann der folgenden brutto Reaktion geschrieben werden:



Wobei die Bildung von HCl und CH₄ im Rahmen dieser Arbeit wurde spektroskopisch nicht nachgewiesen.

Komplex **19** liefert aus seiner Struktur auch einen Hinweis darauf, dass die direkte Koordination eines formal anionischen Me₂PhSi-Liganden an das Rutheniumzentrum möglich ist, auch wenn im Ligandenfeld der als Startverbindungen genutzten Komplexe laut DFT-

Rechnungen die oxidative Addition, die auch zu einem R_3Si -Liganden führen würde, energetisch ungünstig ist (s. Kap. 2.5.2).

Das IR-Spektrum von Komplex **19** zeigt neben den charakteristischen Absorptionen der Me_2PhSi -Gruppen eine sehr intensive ν_{CN} -Absorption bei 2002 cm^{-1} , die für koordinierende Isonitrilgruppen typisch ist.⁹³

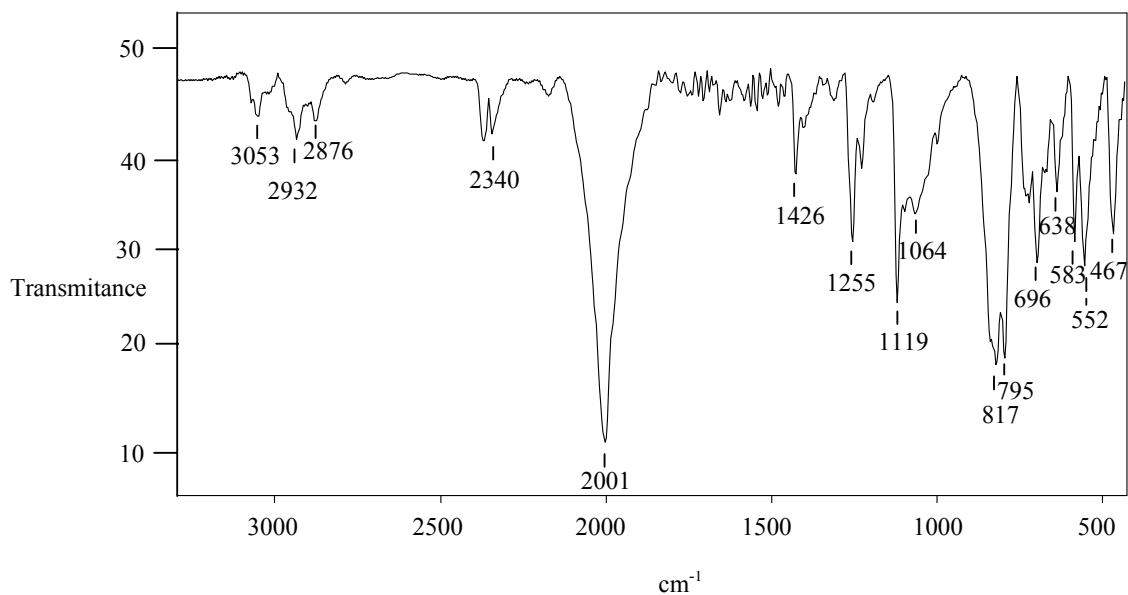


Abb. 2.25: IR-Spektrum von Komplex **19**.

Die weitergehende Charakterisierung des Komplexes **19**, seiner chemischen und katalytischen Eigenschaften sowie die Prüfung, ob auch andere Silane zu analogen Metallkomplexen führen, war im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich.

3 Experimenteller Teil

3.1 Analytische Methoden

Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahme von NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer Bruker AVANCE 250. Die Messfrequenz der ^1H -Spektren betrug dabei 250.13 MHz, die der ^{13}C -Spektren 63 MHz. Als interner Standard bei den ^1H -NMR-Spektren und den ^{13}C -NMR-Spektren dienten die ^1H - bzw. ^{13}C -Signale der verwendeten Lösungsmittel CDCl_3 ($\delta = 7.27$ ppm) und CD_3CN ($\delta = 2.01$ ppm) bezogen auf TMS ($\delta = 0$ ppm).

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden auf einem Spektrometer FTS 175C der Firma Bio-Rad aufgenommen. Das Spektrometer detektiert dabei einen Wellenzahlbereich von 4000 bis 400 cm^{-1} .

Die Flüssigkeiten wurden als Film zwischen zwei NaCl-Platten gemessen. Feststoffe wurden mit Kaliumbromid in einem Achatmörser verrieben und anschließend in einer hydraulischen Handpresse zu einem transparentem Pressling geformt.

Die F-IR-Spektren wurden auf einem Perkin Elmer 2000-FT-IR Spektrometer in einem Bereich von 400 bis 40 cm^{-1} aufgenommen. Die Intensität der Absorptionsbanden wird entsprechend w-schwach, m-mittel, s-stark, vs-sehr stark, beschrieben.

In-situ-IR-Spektroskopie

Die in-situ-IR-Spektren wurden auf einen ReaktIR 1000 der Firma ASI Applied System aufgenommen. Es bietet die Möglichkeit dynamische Vorgänge zeitaufgelöst zu verfolgen. Die erhaltenen Spektren sind 3D-Spektren: Absorptionsintensität, Zeit (s, min oder h) und Wellenlänge (von 4000 bis 400 cm^{-1} , abhängig von der benutzten Sonde. Die Bereiche unzureichender Transmission sind bei einer Diamantsonde zwischen 400 und 650 cm^{-1} bzw. 1950 und 2150 cm^{-1} , bei einer Silikonsonde zwischen 400 und 650 cm^{-1}). Diese Methode wird zur in-line-Analyse in flüssigen Medien eingesetzt und arbeitet in dem hier beschriebenen Aufbau von -80 bis 200°C und von 1 bis 90 bar.

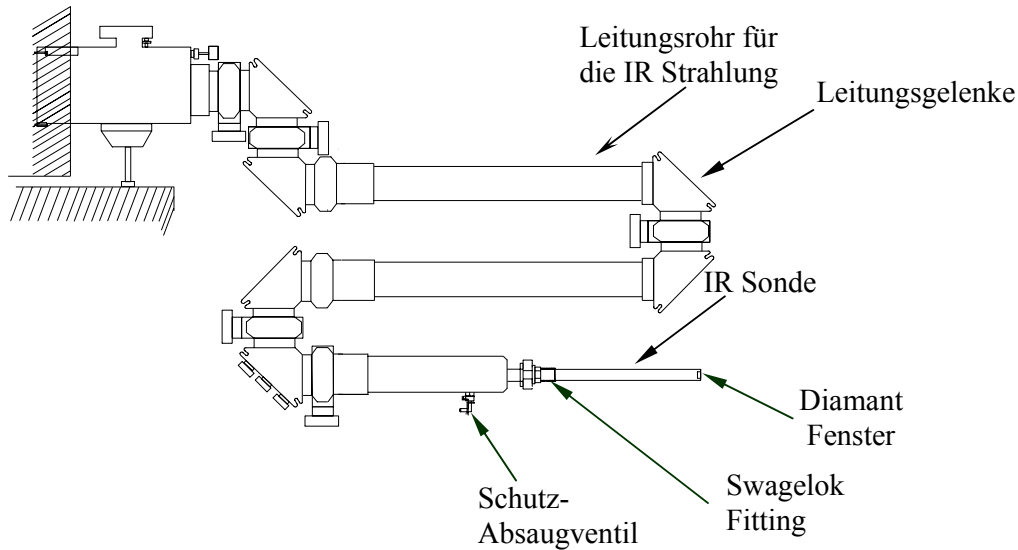


Abb. 3.1: Einbauapparat für die in-situ-IR-Messungen.

Die Leitungsrohr für der IR-Strahl ist ein 42"-gegliederter Arm, der einen inerten Weg für den IR-Strahl vorsieht. Der IR-Strahl wird von die Quelle emittiert und mittels in die Leitungsgelenke eingebauter Spiegel zur Sonde weitergeleitet. Am Ende der Sonde befindet sich das 0.25 mm dicke Diamantfenster mit einem Durchmesser von 3.5 mm (siehe Abb. 3.1). An der Oberfläche des Diamanten sind an insgesamt 6 Ebenen Reflektionen möglich. Durch den Diamant-ATR-Kristall ist die Sonde praktisch in allen Medien einsetzbar. Der Systemprotokoll, die Datenanalyse und das Display wird mittels PC ausgeführt.

Dünnschichtchromatographie

Als Fertigfolien für Dünnschichtchromatographie wurden 40*80 mm Polygram Alox N/UV₂₅₄, mit einer Schicht von 0.2 mm Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator bzw. Sil G/UV₂₅₄, mit einer Schicht von 0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator der Firma Machery&Nagel verwendet.

Elementaranalyse

Die Bestimmung von C/H/N erfolgte an einem "CHNOS Elementaranalysator" der Elementar Analysensysteme GmbH.

Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Diffraktometer Siemens SMART 1000 CCD-Diffraktometer, (MoK α , Graphit-Monochromator) durchgeführt.

3.2 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden unter einer Inertgasatmosphäre (Argon) gelagert.

Die Reaktionen mit luft- oder sauerstoffempfindlichen Substanzen wurden unter einer Argonatmosphäre durchgeführt.

Autoklaventechnik

Die katalytische Hydrosilylierung von Kohlendioxid sowie katalytische Hydrierungen wurden in einem 175 ml Rührreaktor (siehe Abb. 3.2) der Firma Parr (Modell N 4593) durchgeführt. Der Einsatzbereich des Autoklaven liegt bei Drücken bis zu 207 bar und bei einer Temperatur bis zu 220°C. Der Autoklav ist mit einem Magnetantrieb Modell 1120 HC, einem Elektromotor Typ 32X5BEPM, einem Thermoelement Ni-Cr-Ni (LEMD PCA 0S), einem Manometer und vier Kugelhähnen (A₁ bis A₄) ausgerüstet. Als Dichtungsmaterial wurde PTFE verwendet.

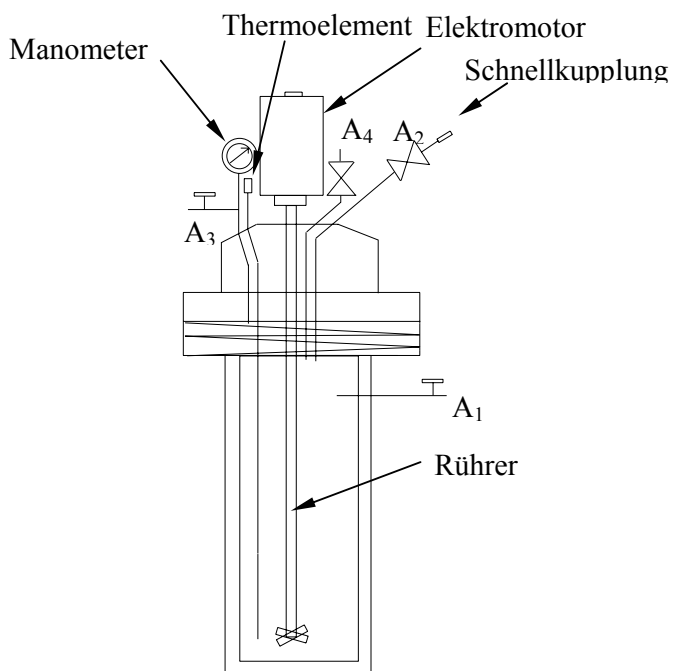


Abb. 3.2: Rührreaktor Modell N 4593.

3.3 Ausgangsverbindungen

Folgende Substanzen und Lösungsmittel wurden im Chemikalienhandel bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tab. 3.1: Ausgangsverbindungen.

Chemikalie	Katalognummer	Spezifikation	Bezogen bei
Ruthenium(III)bromid-Hydrat	449296	puriss.	Aldrich
Ruthenium(III)chlorid-Hydrat	463779	99.98	Aldrich
Ruthenium(III)chlorid	208523	puriss.	Aldrich
Tetrabutylammoniumchlorid -Hydrat	345857	98	Aldrich
Triphenylphosphan	93092	95	Fluka
Platinkatalysator	009725	1% Pt/C	ChemPur
Dimethylphenylsilan	TCD2196	97	ABCR
Triethylsilan	S14-7750	99	ABCR
Jodtrimethylsilan	58118	≥98	Fluka
Thionylchlorid	88950	≥99	Merck

Lösungsmittel	Katalognummer	Spezifikation	Bezogen bei
Acetonitril	271004	Absolut	Fluka
Propionitril	AV 13203	99	ABCR
i-Butyronitril	538248	Absolut	Fluka
Dichloromethan	433187	Absolut	Fluka
Diethylether	296082	Absolut	Fluka
Tetrahydrofuran	87371	Absolut	Fluka

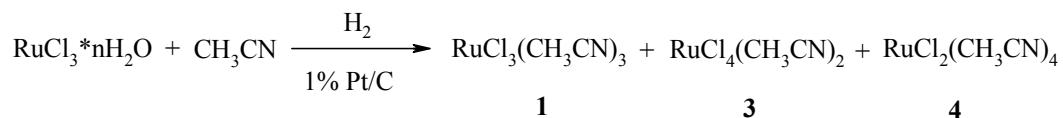
Gase	Katalognummer	Qualität (%)	Bezogen bei
Argon	2311470	5.7	Messer Griesheim
Kohlendioxid	2046969	4.8	Messer Griesheim
Wasserstoff	1446	6.0	Messer Griesheim

3.4 Synthese der neutralen Rutheniumkomplexe

3.4.1 Synthese von *mer*-RuX₃(MeCN)₃ (X = Cl, Br) 1, 2

Synthese von 1 nach Literaturvorschrift

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift^{50a} wird eine Lösung von 6.00 g (24.67 mmol) RuCl₃·nH₂O in 100 ml MeCN in Anwesenheit von 0.21 g Platinkatalysator (1 % Pt/C) 20 h, bei einer Temperatur von 15 bis 20°C im durchfließendem Wasserstoffstrom gerührt. Nach 12 h erhält man eine Mischung von **1** und **4**. Wenn die Reaktion um weitere 12 h verlängert wird, erhält man vorzugsweise Komplex **3**. Anschließend wird die Reaktionsmischung filtriert. Das so erhaltene Rohprodukt wird chromatographisch über 1–3 mm Kieselgel der Firma Merck getrennt. Mit einem Lösungsmittel Gemisch aus MeCN/CH₂Cl₂ (1/1) als Eluent wird **1** separiert. Nach Trocknen erhält man 1.27 g (4.12 mmol, 50 %) Komplex **1** in Form eines orangen Pulvers.



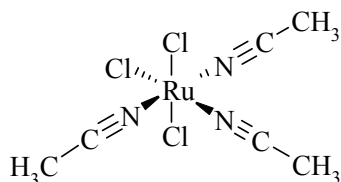
Wegen der geringen Ausbeute an **1**, nach dieser Literaturvorschrift wurde eine alternative Synthesemethode für die Komplexe *mer*-RuX₃(MeCN)₃ (X = Cl, Br) verwendet.^{50b}

Generelle Synthesemethode für mer-RuX₃(MeCN)₃ (X = Cl, Br) 2, 4

Eine Lösung von RuX₃·nH₂O (X = Cl, Br) in MeCN wird bei 85°C 20 h lang gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit lässt man die Lösung auf 25°C abkühlen. Die Reaktionsmischung wird filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und **1** bzw. **2** als jeweilig einziges Produkt isoliert. Wenn die Reaktion bei einer höheren Reaktionstemperatur durchgeführt wird, nimmt der Anteil der gebildeten Nebenprodukte zu.

Tab. 3.2: Reaktionsparameter für die Synthesen von **1** und **2**.

Eingesetzte Chemikalien			t (h)	Produkt		
Verbindung	mmol	Lösungsmittel (ml)		Verbindung	mmol	Ausbeute (%)
RuCl₃·nH₂O	19.27	100	20	1	17.94	94
RuBr₃·nH₂O	4.23	50	48	2	3.49	83



(1)

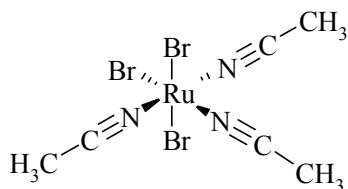
Elementaranalyse für $C_6H_9N_3Cl_3Ru$ (330.58g/mol):

Ber.: C 21.80 %, H 2.74 %, N 12.71 %.

Gef.: C 21.86 %, H 2.98 %, N 12.76 %.

1H -NMR (CD_3CN): -15.6 (s), 48.8 (s).

IR (KBr): $\nu = 2974$ (s), 2914 (vs), 2329 (s), 2303 (vs), 1633 (w), 1405 (m), 1367 (s), 1029 (m), 957 (m), 482 (m).



(2)

Elementaranalyse für $C_6H_9N_3Br_3Ru$ (463.94 g/mol):

Ber.: C 15.53 %, H 1.95 %, N 9.06 %.

Gef.: C 16.17 %, H 1.96 %, N 8.97 %.

1H -NMR (CD_3CN): -14.8 (s), 39.5 (s).

IR (KBr): $\nu = 2968$ (s), 2911 (s), 2323 (m), 2289 (s), 1646 (s), 1419 (s), 1369 (s), 1027 (vs), 945 (s), 451 (s).

3.4.2 Synthese der Komplexe $\text{RuX}_2(\text{MeCN})_4$, (X = Cl, Br)

3.4.2.1 Synthese von *trans*- $\text{RuX}_2(\text{MeCN})_4$, (X = Cl, Br) **4a**, **5a**

Synthesemethode 1:

Bei -40°C werden 0.87 g (3.28 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Toluol gelöst. Zu der Lösung werden 1.03 g (7.5 mmol) **6** unter starker Rührung langsam zugetropft. Die Lösung wird bei -40°C stehengelassen. Nach etwa 48 h fallen orangene Kristalle aus, die für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Kristalle werden filtriert und mehrmals mit Et_2O und Pentan gewaschen. Nach Trocknen erhält man 0.66 g (1.96 mmol 60 %) **4a**.

Synthesemethode 2:

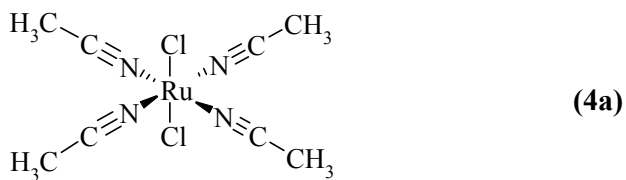
Alternativ wird bei 0°C unter Rühren *mer*- $\text{RuX}_3(\text{MeCN})_3$, (X = Cl, Br), gelöst in MeCN, zu einer Lösung von PPh_3 in 150 ml MeCN getropft. **4a**, bzw. **5a**, fallen nach einiger Zeit bei 0°C in Form orangener Kristalle aus.

Tab. 3.3: Reaktionsparameter für die Herstellung von **4a** und **5a**.

Eingesetzte Chemikalien			t (h)	Produkt		
Verbindung	mmol	Lösungsmittel (ml)		Verbindung	mmol	Ausbeute (%)
RuCl₃·nH₂O	3.28	50 ^a	48	4a ¹	1.96	60
6	7.5					
2	4.31	50 ^b	48	5a ²	3.13	73
PPh₃	39	150				
1	0.60	50	1	4a ²	0.35	59
PPh₃	33.34	150				

¹ Synthese nach Methode 1.; ^a Die Reaktion wurde in Toluol durchgeführt.

² Synthese nach Methode 2 angefertigt.; ^b Die Reaktion wurde in MeCN durchgeführt.



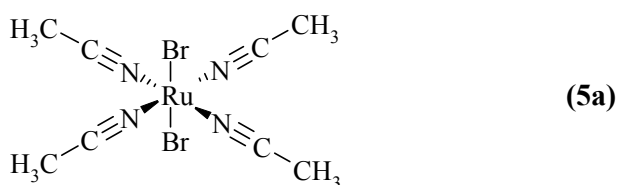
Elementaranalyse für C₈H₁₂N₄Cl₂Ru (336.18 g/mol):

Ber.: C 28.58 %, H 3.59 %, N 16.66 %.

Gef.: C 28.16 %, H 3.86 %, N 16.76 %.

¹H-NMR (CD₃CN): 2.52 (s).

IR (KBr): ν = 2961 (vs), 2912 (vs), 2279 (vs), 1422 (s), 1378 (m), 1051 (s), 948 (s), 468 (w).



Elementaranalyse für C₈H₁₂N₄Br₂Ru (425.08 g/mol):

Ber.: C 22.60 %, H 2.84 %, N 13.18 %.

Gef.: C 22.73 %, H 2.76 %, N 13.45 %.

¹H-NMR (CD₃CN): 2.52 (s).

IR (KBr): ν = 3526 (s), 2959 (vs), 2912 (vs), 2279 (vs), 1629 (m), 1422 (s), 1045 (m), 948 (s), 517 (m), 419 (m).

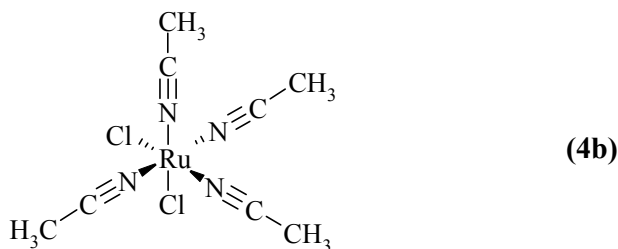
3.4.2.2 Synthese von *cis*-RuX₂(MeCN)₄, (X = Cl, Br) **4b**, **5b**

Die Synthese der Komplexe *cis*-RuX₂(MeCN)₄ wird analog der Arbeitsvorschrift **2** für *trans*-RuX₂(MeCN)₄, (X = Cl, Br) nur unter Verwendung von Silan als Reduktionsmittel, durchgeführt. Ausgehend von einer Lösung von *mer*-RuX₃(MeCN)₃ (X = Cl, Br) und Silan **6**, gelöst in MeCN, erhält man nach 2 Tage bei 0°C aus der Mutterlauge Kristalle von *cis*-RuX₂(MeCN)₄, (X = Cl, Br), die für Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Tab. 3.4: Reaktionsbedingungen für die Synthese **4b** und **5b**.

Eingesetzte Chemikalien			t (h)	Produkt		
Verbindung	mmol	Lösungsmittel (ml)		Verbindung	mmol	Ausbeute (%)
1	3.02	75	1	4b ¹	2.4	80
6	32.27					
2	0.68	60	1	5b	0.41	64
6	40.24					

¹ Wenn dieselbe Reaktion bei einer tieferen Temperatur (-40°C) durchgeführt wird, erhält man Kristalle von **4b** mit einem Molekül MeCN in der Elementarzelle.



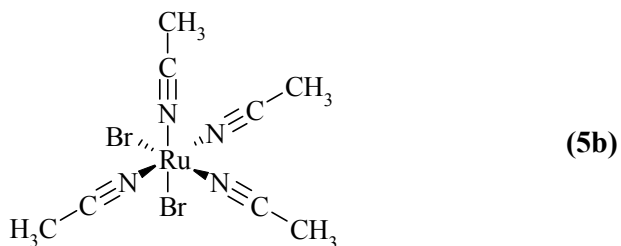
Elementaranalyse für C₈H₁₂N₄Cl₂Ru (336.18 g/mol):

Ber.: C 28.58 %, H 3.59 %, N 16.66 %.

Gef.: C 29.51 %, H 3.80 %, N 16.29 %.

¹H-NMR (CD₃CN): 2.48 (s), 2.51 (s).

IR (KBr): ν = 2963 (s), 2909 (s), 2277 (vs), 1631 (m), 1421 (s), 1045 (s), 945 (vs), 530 (m), 481 (w).



Elementaranalyse für $C_8H_{12}N_4Br_2Ru$ (425.08 g/mol):

Ber.: C 22.60 %, H 2.84 %, N 13.18 %.

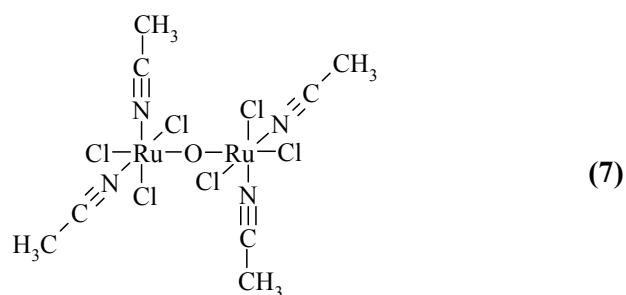
Gef.: C 22.81 %, H 2.89 %, N 13.36 %.

1H -NMR (CD_3CN): 2.54 (s).

IR (KBr): $\nu = 2958$ (vs), 2909 (vs), 2277 (vs), 1422 (s), 1034 (s), 946 (s).

3.4.3 Synthese von $\{[Ru^{IV}\text{-}fac\text{-}Cl_3\text{-}cis\text{-}(MeCN)_2]_2O\}$ 7

Eine Lösung von 1.24 g (5.11 mmol) $RuCl_3 \cdot nH_2O$ und 0.94 g (3.4 mmol) $[NBu_4]Cl \cdot H_2O$ in 60 ml MeCN wird für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit lässt man die Reaktionsmischung abkühlen, filtriert die Lösung und tropft anschließend langsam 60 ml Et_2O zu. Die so erhaltene Lösung wird bei $0^\circ C$ gelagert. Nach einiger Zeit fallen 0.83 g (0.89 mmol 18 %) **7** in Form dunkelroter Kristalle aus.



1H -NMR (CD_3CN): 2.70 (s), 2.78 (s).

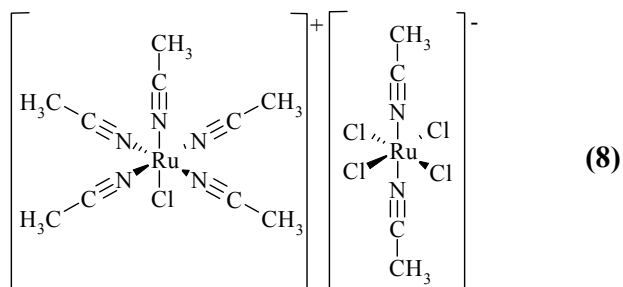
IR (KBr): $\nu = 2960$ (vs), 2928 (vs), 2874 (s), 2326 (s), 1648(m), 1461 (s), 1385 (m), 1154 (m), 1026 (s), 879 (s), 737 (s).

3.4.4 Darstellung der Komplexe $[\text{RuX}_a(\text{MeCN})_b]^{m+}\text{Y}^{n-}$

3.4.4.1 Synthese von *trans*- $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{MeCN})_5][\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_4(\text{MeCN})_2]$ **8**

Die Synthese von **8** erfolgte nach einer Vorschrift von A. Jansen et al.^{25a}

4.95 g (20 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und 2.74 g (20 mmol) **6** werden in 100 ml MeCN für 20 h unter Rückfluss gerührt. Bei einer Temperatur von 80°C fällt aus der dunkelroten, klaren Lösung ein orangefarbener Feststoff aus. Der Feststoff wird filtriert und dreimal mit je 15 ml Et_2O und Pentan gewaschen. Nach Trocknen erhält man 5.25 g **8** (7.87 mmol, 79 %) in Form eines gelb-orangen Pulvers.



Bei Verwendung von Et_3SiH anstelle von **6** erhält man 72 % **8**.

Elementaranalyse für $\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{N}_7\text{Cl}_5\text{Ru}_2$ (666.67 g/mol):

Ber.: C 25.22 %, H 3.17 %, N 14.70 %.

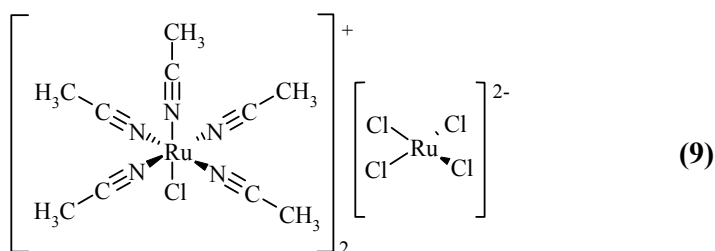
Gef.: C 25.16 %, H 3.30 %, N 15.03 %.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): 2.49 (s).

IR (KBr): $\nu = 2970$ (s), 2915 (s), 2286 (s), 1656 (w), 1619 (s), 1421 (vs), 1367 (m), 1036 (vs), 948 (s), 797 (w), 457 (s).

3.4.4.2 Synthese von $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{MeCN})_5]_2[\text{Ru}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$ **9**

In einem 175 ml Edelstahlautoklav werden unter einer Argonatmosphäre eine Lösung von 1.12 g (8.71 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und 0.08 g Platinkatalysator (1 % Pt/C) in 50 ml MeCN vorgelegt. Anschließend verbindet man den Autoklaven über eine Schnellkupplung mit der Wasserstoffleitung, sekuriert das Leitungssystem und wiegt 2.55 g Wasserstoff per Differenzwägung ein. Die Reaktionsmischung wird 72 h lang bei 22°C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit entspannt man den Autoklaven auf Atmosphärendruck. Die Reaktionslösung wird entnommen und bei -30°C unter einer Argonatmosphäre gelagert. Der Komplex **9** fällt langsam aus der klaren Lösung in Form grüner Kristalle aus, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind. Anschließend werden die Kristalle filtriert. Nach Trocknen erhält man 8.27 g (8.93 mmol 34 %) **9**.



Elementaranalyse für $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{Cl}_6\text{Ru}_3$ (926.44 g/mol):

Ber.: C 25.93 %, H 3.26 %, N 15.12 %.

Gef.: C 26.34 %, H 3.63 %, N 15.94 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 2.46 (s).

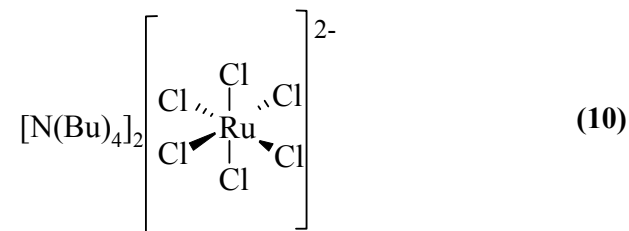
IR (KBr): 2974 (s), 2919 (s), 2293 (s), 1646 (m), 1420 (vs), 1366 (vs), 1030 (vs), 949 (s), 475(m).

3.4.5 Synthese von Rutheniumkomplexen mit Komplexanionen

3.4.5.1 Synthese von $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{Cl}_6][\text{NBu}_4]_2$ **10**

Die Synthese von **10** erfolgte nach einer literaturbekannten Methode.^{59,60}

Bei 25°C werden unter Rühren 1.01 g (4.15 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ und 2 g (7.20 mmol) $[\text{NEt}_4]\text{Cl}$ in 20 ml SOCl_2 gelöst. Die Reaktionslösung wird unter Rückfluss 72 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum versetzt man den Rückstand mit 65 ml Essigsäureanhydrid, damit überschüssiges SOCl_2 abreagiert. Anschließend wird das Essigsäureanhydrid im Vakuum entfernt und der verbliebene Feststoff für weitere 2 h im Vakuum getrocknet. Man erhält 2.06 g (2.58 mmol 62 %) **10**.



Elementaranalyse für $\text{C}_{32}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{Cl}_6\text{Ru}$ (798.71 g/mol):

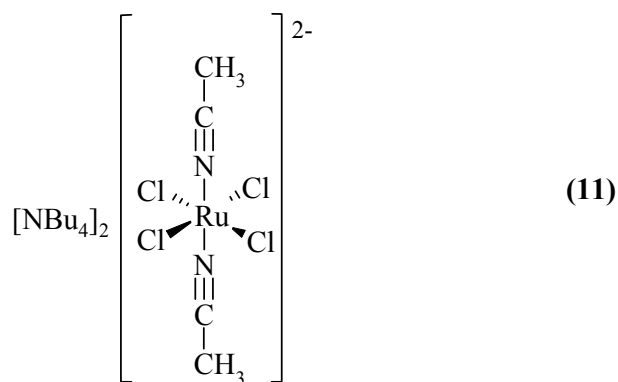
Ber.: C 48.12 %, H 9.08 %, N 3.51 %.

Gef.: C 47.11 %, H 8.72 %, N 3.09 %.

FT-IR (Polymer): 336 (s).

3.4.5.2 Synthese von *trans*- $[\text{RuCl}_4(\text{MeCN})_2][\text{NBu}_4]_2$ **11**

Eine Lösung von 1.07 g (1.34 mmol) **10** in 60 ml MeCN wird für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Die Reaktionsmischung wird für 3 h bei 25°C weitergerührt. Anschließend werden langsam 10 ml Et_2O zugetropft. Der Komplex **11** fällt langsam aus der zunächst dunkelroten klaren Lösung als dunkelroter mikrokristalliner Feststoff aus. Anschließend wird filtriert und mehrmals mit Et_2O gewaschen. Nach Trocknen erhält man 0.54 g (0.678 mmol 49 %) **11**.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.52 (t), 2.49 (q), 2.69 (s), 3.63 (s), 3.70 (s).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 14.80 (s), 19.17 (s), 23.27 (s), 58.91 (s).

IR (KBr): $\nu = 2979$ (m), 2919 (m), 2320 (s), 2295 (s), 1411 (vs), 1366 (vs), 1023 (vs), 947 (w), 453(s).

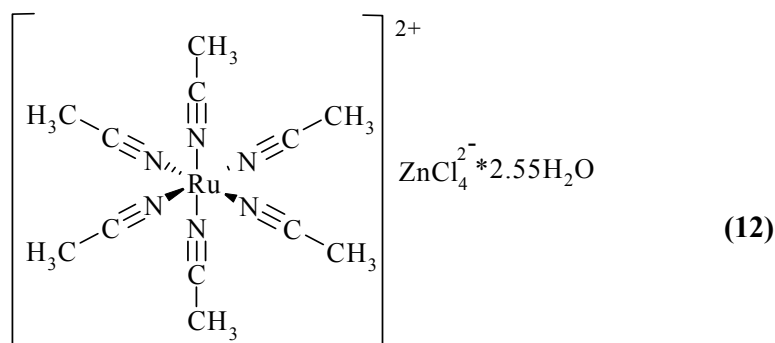
Das NEt_4 -Derivat von **11** ist literaturbekannt.^{61,62}

3.4.6 Synthese von Rutheniumkomplexen mit Komplexkationen

3.4.6.1 Synthese von $[\text{Ru}(\text{MeCN})_6]\text{ZnCl}_4 \cdot 2.55 \text{H}_2\text{O}$ **12**

Die Synthese von **12** erfolgte nach Literaturvorschrift.⁶³

Eine Lösung von 1.05 g (4.32 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml MeCN und 0.52 g (3.98 mmol) Zn-Pulver werden unter Rückfluss für 2 h gerührt. Die so erhaltene Reaktionsmischung wird filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Der gelbe Feststoff wird in 60 ml einer Mischung von MeOH/MeCN (1/2) gelöst. Anschließend werden ein paar Tropfen verdünnte Salzsäurelösung zugegeben. Nach etwa 4 h fallen Mikrokristalle aus der Lösung aus. Nach Trocknen erhält man 1.20 g (2.01 mmol 47 %) **12**.



Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{23,1}\text{N}_6\text{Cl}_4\text{O}_{2,55}\text{RuZn}$ (600.85 g/mol):

Ber.: C 23.96 %, H 3.84 %, N 13.98 %.

Gef.: C 23.62 %, H 3.16 %, N 13.60 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.43 (s).

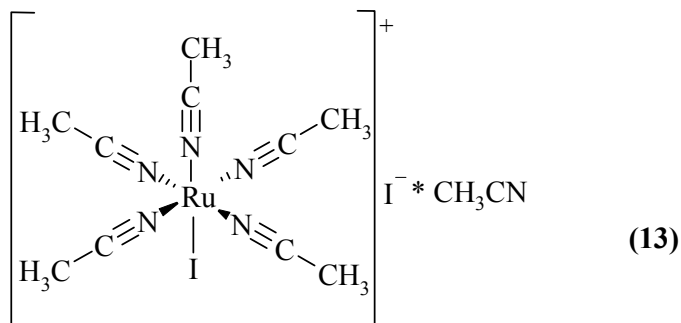
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 115.79 (s), 0 (s).

IR (KBr): $\nu = 2978$ (vs), 2923 (vs), 2394 (s), 2290 (s), 1671 (s), 1592 (s), 1423 (s), 1377 (m), 1251 (w), 1037 (m), 948 (m), 475 (m).

3.4.6.2 Synthese von $[\text{Ru}^{\text{II}}\text{I}(\text{MeCN})_5]\text{I}^+\text{MeCN}$ 13

Die Synthese von **13** erfolgte nach Literaturvorschrift.⁶⁴

Eine Lösung von 0.18 g (0.53 mmol) **4a** in 40 ml MeCN wird auf 60°C erwärmt. Zu der Lösung werden langsam 0.44 g (0.3 ml, 2.20 mmol) Me_3SiI getropft. Die Reaktionsmischung wird für weitere 30 min unter Rückfluss gerührt. In dieser Zeit ist eine Farbänderung von gelb nach orange zu beobachten. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird die Reaktionsmischung zuerst filtriert und anschließend das Filtrat auf 30 ml konzentriert. Die so erhaltene Lösung wird bei -20°C gelagert. Nach 4 Tagen erhält man orangefarbene Mikrokristalle. Die Mikrokristalle werden filtriert und nach Trocknen erhält man 0.13 g (0.214 mmol, 40 %) **13**.

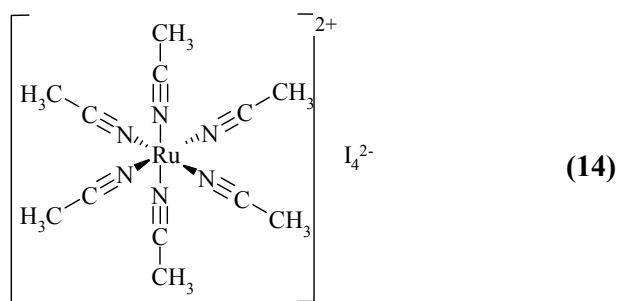


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.51 (s).

3.4.6.3 Synthese von $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{MeCN})_6] \cdot \text{I}_4$ **14**

14 wurde nach Literaturvorschrift⁶⁴ dargestellt.

Eine Lösung von 0.31 g (1.27 mmol) RuCl_3 in 40 ml MeCN wird in Anwesenheit von 1.81 g (1.25 ml, 9.058 mmol) Me_3SiI 2 h lang unter Rückfluss gerührt. Bei einer Temperatur von 85°C fällt aus der zunächst dunkelbraunen Lösung ein ziegelroter Feststoff aus. Der Feststoff wird filtriert und nach Trocknen erhält man 0.61 g (0.72 mmol, 56 %) **14**.



Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{I}_4\text{Ru}$ (854.99 g/mol):

Ber.: C	16.85 %,	H	2.12 %,	N	9.83 %.
Gef.: C	16.78 %,	H	1.89 %,	N	9.98 %.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN): 2.52 (s).

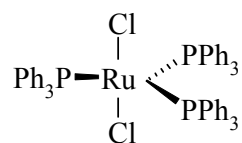
IR (KBr): $\nu = 2970$ (s), 2915 (s), 2276 (s), 1562 (w), 1423 (vs), 1360 (vs), 1036 (vs), 944 (vs), 898 (w), 479 (s), 458 (m).

3.4.7 Synthese von Rutheniumphosphankomplexen

3.4.7.1 Synthese von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ **15**

Die Synthese von **15** wurde nach Literaturvorschrift⁹⁴ durchgeführt.

Eine Lösung von 1.23 g (4.71 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ in 250 ml MeOH wird 15 min unter Rückfluss gerührt. Die so erhaltene Lösung wird abgekühlt und filtriert. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 7.23 g (26.66 mmol) PPh_3 in 50 ml MeOH versetzt. Anschließend rührt man die Reaktionsmischung bei 22°C für 24 h. In dieser Zeit fällt aus der Lösung ein dunkelbrauner Feststoff aus. Der Feststoff wird filtriert und mehrmals mit Et_2O gewaschen. Nach Trocken erhält man 4.02 g (4.08 mmol, 87 %) **15**.



Elementaranalyse für $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Ru}_1$ (984.07 g/mol):

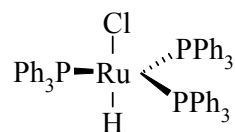
Ber.: C 65.91 %, H 4.61 %.

Gef.: C 66.83 %, H 4.83 %.

3.4.7.2 Synthese von RuHCl(PPh₃)₃ 16

Die Synthese von **16** wurde nach einer Literaturvorschrift⁹⁵ durchgeführt.

In einem 175 ml Edelstahlautoklaven werden unter einer Argonatmosphäre eine Lösung von 0.63 g (0.64 mmol) **15** in 20 ml Benzol und 20 ml EtOH vorgelegt. Anschließend verbindet man den Autoklaven über eine Schnellkupplung mit der Wasserstoffleitung, sekuriert das Leitungssystem und wiegt 5.50 g Wasserstoff per Differenzwägung ein. Die Reaktionsmischung wird 24 h bei 22°C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit entspannt man den Autoklaven auf Atmosphärendruck. Die Reaktionslösung wird unter einer Argonatmosphäre entnommen und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittelgemischs im Vakuum und Trocknen erhält man 0.28 g (0.29 mmol 45 %) **16**.



¹H-NMR (CD₃CN): 7.29(m), 1.83(s), -17.8(d).

IR (KBr): ν = 3050 (w), 2925 (w), 2855(w), 2033 (w), 1963 (w), 1478 (m), 1432 (s), 1183 (m), 1089 (s), 745 (s), 694 (vs), 545 (m), 519 (vs).

3.5 Hydrosilylierung von CO₂

3.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrosilylierung von CO₂

Zu einer Lösung von 0.04 mmol Präkatalysator in 30 ml MeCN gibt man unter einer Argonatmosphäre 40 mmol **6**. Die so erhaltene Reaktionslösung wird mittels Teflonschlauch unter einer Argonatmosphäre in einen 175 ml Rührreaktor (s. Abb.3.2) überführt. Anschließend verbindet man den Autoklav über eine Schnellkupplung mit dem Gasleitungssystem, sekuriert das Leitungssystem und wiegt 3.5 g CO₂ mittels Differenzwägung ein. Die Reaktionsmischung wird bei 85°C für 20 h gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit lässt man den Autoklav auf 25°C abkühlen. Der Überschuss von CO₂ wird über einen angeschlossenen Blasenähler abgelassen. Anschließend wird die Reaktionsmischung inert in ein Schlenkgefäß transferiert. Die Bestimmung von Umsatz und Selektivität erfolgt aus der Reaktionslösung mittels ¹H-NMR Spektroskopie.

3.5.2 Referenzversuche

Tab. 3.5: Versuchsparameter der Referenzversuche zur Hydrosilylierung von CO₂.

Vers.-Nr.	Präkatalysator	Umsatz 6 (%)	Ausbeute 17 (%)	Selektivität 17 (%)
3.5.1	1	>99	87	88
3.5.2	2	>99	63	64
3.5.3	4b	>99	88	89
3.5.4	7	97	72	74
3.5.5	8	97	81	83
3.5.6	9	>99	78	79
3.5.7	10	>99	93	94
3.5.8	11	>99	84	85
3.5.9	12	50	37	74
3.5.10	13	0	0	0
3.5.11	14	0	0	0

3.5.3 In-situ-IR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs der Hydrosilylierung von CO₂

Arbeitsvorschriften für die in-situ-IR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsverlaufs

Die Experimente werden in einem 65 ml Edelstahlautoklav mit einer im Autoklav montierten IR Sonde durchgeführt (s. Kap.3.2). Während der gesamten Reaktionsdauer wird jede Minute ein Spektrum mit 32 Scans bei einer Auflösung von 2 cm⁻¹ aufgenommen.

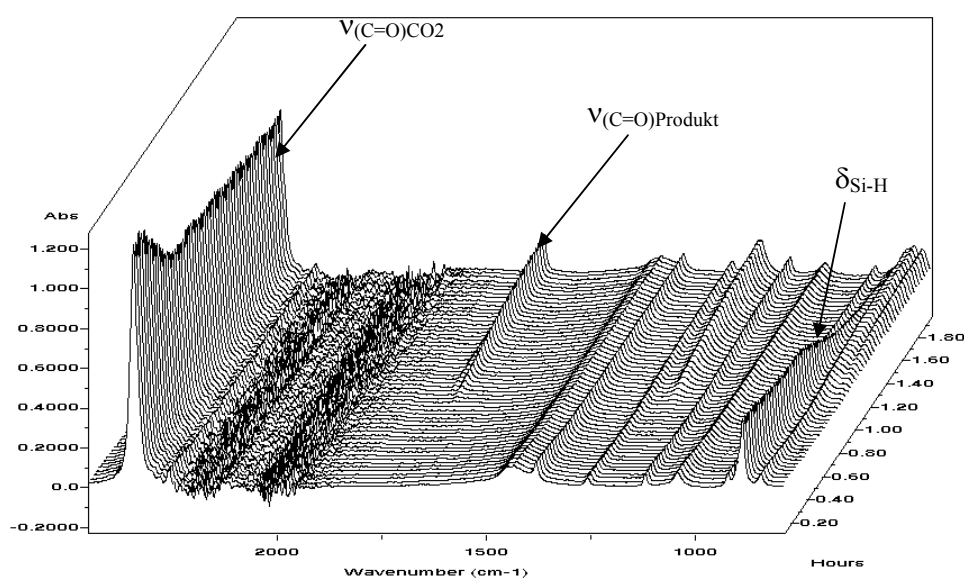


Abb. 3.3: Repräsentative Darstellung des Reaktionsverlaufs aus der in-situ-IR-spektroskopischen Messung.

Die übliche Darstellungsform eines Reaktionsverlaufs ist die 3D-Grafik (s. Abb. 4.3). Der spektrale „cut-off“ bei 400-650 und 1950–2150 cm⁻¹ erscheint in diesen Bereichen als charakteristisches Grundrauschen.

Entsprechend den experimentellen Erfordernissen wurde in nachfolgenden Varianten vorgegangen:

Arbeitsvorschrift 2.0

Der Autoklav wird sekuriert und der Background unter einer Argonatmosphäre aufgenommen. Die Präkatalysatorlösung wird in den Autoklav gegeben und die Aufnahme der IR-Spektren gestartet. Anschließend werden **6** sowie CO₂ zugegeben. Die Reaktionsmischung wird kontinuierlich über mindestens 5 bis maximal 15 h spektroskopiert.

Arbeitsvorschrift 2.1

Nach Aufnahme des Backgrounds wird erst **6** gelöst in der Hälfte der Lösungsmittelmenge benötigt für die Reaktion im Reaktor zugegeben und die Messung gestartet. Nach der Aufnahme der ersten Spektren wird das CO₂ aufgedrückt und die Reaktionsmischung bis zum Erreichen der Zieltemperatur geheizt und kontinuierlich spektroskopiert. Unter einem CO₂ Druck wird die Präkatalysatorlösung in den Reaktor zugegeben.

Arbeitsvorschrift 2.2

Nach Aufnahme des Backgrounds wird die Präkatalysatorlösung eindosiert und die IR-Messung gestartet. Nach Aufnahme der ersten zwei Spektren wird das CO₂ aufgedrückt und die Reaktionsmischung bis zur Solltemperatur geheizt. Danach wird **6** zugegeben und die Reaktionsmischung kontinuierlich über weitere 2 bis 5 h spektroskopiert.

Arbeitsvorschrift 2.3

Analog zur Arbeitsvorschrift 2.2 wird die Präkatalysatorlösung zudosiert, dann aber abweichend zunächst **6** und schließlich nach Erreichen der Solltemperatur CO₂ eindosiert.

Auswertung der Messdaten

Für die Auswertung existieren geeignete charakteristische Banden des Silans **6** und des Formoxysilans **17** gegeben. Die Bestimmung der zeitlichen Konzentrationsänderungen erfolgte mit den Intensitäten der $\delta_{(\text{Si-H})}$ -Bande bei 884 cm⁻¹ und der $\nu_{(\text{C=O})}$ -Bande bei 1710 cm⁻¹.

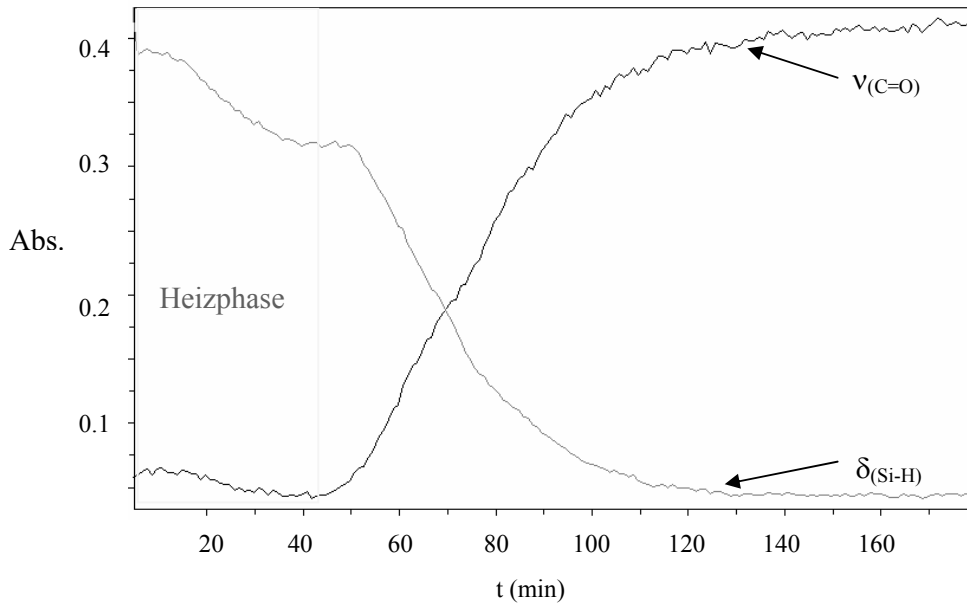


Abb. 3.4: Reaktionsprofil der Hydrosilylierung von CO_2 .

Die zeitliche Änderung der Absorptionsintensitäten für die ausgewählten Banden werden vorzugsweise in einem 2D-Diagramm (Reaktionsprofil) dargestellt. Die Absorptionsintensitäten dieser Banden sind hier jeweils proportional mit den Konzentrationen der dazu gehörenden Verbindungen. Mittels Makro (ReaktIR 2.1) werden die spektroskopischen Daten in das Excelformat konvertiert und anschließend in die Konzentrationsverläufe der beteiligten Substanzen umgerechnet.

Die in den nachfolgenden Tabellen angegebenen Zeitwerte beziehen sich auf den Zeitraum, innerhalb dessen IR-spektroskopisch eine Produktbildung detektiert wird.

3.5.4 Einfluss der Präkatalysatorkonzentration

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.0		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.6: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Konzentration des Präkatalysators **1** (Arbeitsvorschrift 2.0).

Vers.-Nr.	Präkatalysator 1 (mmol)	[1] : [6]	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.6.1	0.32	1:62.5	48	94	89
3.6.2	0.16	1:125	70	92	90
3.6.3	0.08	1:250	114	>99	90
3.6.4	0.04	1:500	126	>99	97

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.7: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Konzentration des Präkatalysators 1 (Arbeitsvorschrift 2.3).

Vers.-Nr.	Präkatalysator 1 (mmol)	[1] : [6]	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.7.1	0.32	1:62.5	2	>99	75
3.7.2	0.16	1:125	3	>99	71
3.7.3	0.08	1:250	6	84	81
3.7.4 ^a	0.04	1:500	6	>99	68

^a Ammoniumformiat wurde in Form farbloser Kristalle isoliert und anhand der Zellparameter nachgewiesen.⁹⁴

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.0		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.8: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Konzentration des Präkatalysators 2 (Arbeitsvorschrift 2.0).

Vers.-Nr.	Präkatalysator 2 (mmol)	[2] : [6]	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.8.1	0.32	1 : 62.5	202	88	75
3.8.2	0.16	1 : 125	280	93	86
3.8.3	0.08	1 : 250	423	95	99
3.8.4	0.04	1 : 500	282	86	93

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.9: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Konzentration des Präkatalysators **2** (Arbeitsvorschrift 2.3).

Vers.-Nr.	Präkatalysator 2 (mmol)	[2] : [6]	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.9.1	0.32	1 : 62.5	5	91	90
3.9.2	0.16	1 : 125	9	96	93
3.9.3	0.08	1 : 250	32	98	90
3.9.4	0.04	1 : 500	42	>99	95

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.0		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.10: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Konzentration des Präkatalysators **4b** (Arbeitsvorschrift 2.0).

Vers.-Nr.	Präkatalysator 4b (mmol)	[4b] : [6]	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.10.1	0.32	1 : 62.5	69	>99	90
3.10.2	0.16	1 : 125	150	>99	88
3.10.3	0.08	1 : 250	177	87	>99
3.10.4	0.04	1 : 500	240	>99	85

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.11: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Konzentration des Präkatalysators **4b** (Arbeitsvorschrift 2.3).

Vers.-Nr.	Präkatalysator 4b (mmol)	[4b] : [6]	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.11.1	0.32	1 : 62.5	76	>99	90
3.11.2	0.16	1 : 125	8	>99	60
3.11.3	0.08	1 : 250	17	98	87
3.11.4	0.04	1 : 500	24	99	83

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.0		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.12: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Konzentration des Präkatalysators **8** (Arbeitsvorschrift 2.0).

Vers.-Nr.	Präkatalysator 8 (mmol)	[8] : [6]	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.12.1	0.32	1 : 62.5	26	>99	94
3.12.2	0.16	1 : 125	144	>99	82
3.12.3	0.08	1 : 250	106	>99	56
3.12.4	0.04	1 : 500	152	>99	80

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.13: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Konzentration des Präkatalysators **8** (Arbeitsvorschrift 2.3).

Vers.-Nr.	Präkatalysator 8 (mmol)	[8] : [6]	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.13.1	0.32	1 : 62.5	1	99	72
3.13.2 ^a	0.16	1 : 125	3	>99	50
3.13.3	0.08	1 : 250	6	>99	90
3.13.4	0.04	1 : 500	9	88	75

^a Ethylammoniumchlorid wurde in Form farbloser Kristalle isoliert und anhand der Zellparameter nachgewiesen.⁹⁵

3.5.5 Einfluss der Reaktionstemperatur

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.2		
Präkatalysator	:	1	0.10 g	0.16 mmol
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	

Tab. 3.14: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Reaktionstemperatur (Arbeitsvorschrift 2.2).

Vers.-Nr.	Temperatur (°C)	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.14.1	75	273	99	86
3.14.2	85	197	>99	67
3.14.3	95	52	>99	83
3.14.4	105	23	92	77

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.2		
Präkatalysator	:	8	0.11 g	0.16 mmol
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	

Tab. 3.15: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Reaktionstemperatur
(Arbeitsvorschrift 2.2).

Vers.-Nr.	Temperatur (°C)	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.15.1	75	223	>99	63
3.15.2	85	54	>99	90
3.15.3	95	35	>99	82
3.15.4	105	13	>99	90

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Präkatalysator	:	8	0.11 g	0.16 mmol
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	

Tab. 3.16: Abhängigkeit des Umsatzes und der Selektivität von der Reaktionstemperatur
(Arbeitsvorschrift 2.3).

Vers.-Nr.	Temperatur (°C)	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.16.1	75	3	>99	75
3.16.2	85	3	98	49
3.16.3	95	2	>99	61
3.16.4	105	2	>99	86

3.5.6 Einfluss von Phosphanliganden auf den Reaktionsverlauf

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.2		
Präkatalysator	:			0.16 mmol
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.17: Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit von PPh₃ als Ligand (Arbeitsvorschrift 2.2).

Vers.-Nr.	Präkatalysator	[1] : [6] : [PPh ₃]	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.17.1	1	1 : 125 : 0	198	>99	83
3.17.2	1	1 : 125 : 1	21	>99	71
3.17.3	15	1 : 125 : 0	86	>99	59
3.17.4	16	1 : 125 : 0	114	>99	71

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Präkatalysator	:			0.16 mmol
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.18: Umsatz und Selektivität mit unterschiedlichen Phosphankomplex-Katalysatorsystemen (Arbeitsvorschrift 2.3).

Vers.-Nr.	Präkatalysator	[1] : [6] : [PPh ₃]	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.18.1	1	1 : 125 : 0	2	>99	71
3.18.2	1	1 : 125 : 1	3	>99	80
3.18.3	15	1 : 125 : 0	475	>99	71

3.5.7 Einfluss der zusätzlichen Chlorsilan auf den Reaktionsverlauf

Um den Einfluss von Chlorsilanen auf die CO₂-Hydrosilylierung zu untersuchen, wurden Experimente nach den Arbeitsmethoden 2.0 bzw. 2.3 mit den Präkatalysatoren **1**, **2**, **4a**, **4b**, **5a** und **5b** bei 85°C durchgeführt. Zu einer MeCN-Lösung von **6** wurde jeweils eine katalytische Menge von Me₂PhSiCl hinzugefügt. Die Ergebnisse sind in den Tab. 3.19 und Tab. 3.20 aufgelistet.

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.0		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
		Me ₂ PhSiCl	0.38 g	2 mmol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Präkatalysator	:			0.04 mmol
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.19: Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit von den eingesetzten Präkatalysatoren bei Zusatz von Me₂PhSiCl (Arbeitsvorschrift 2.0).

Vers.-Nr.	Präkatalysator	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.19.1	1	149	86	95
3.19.2	2	265	85	89
3.19.3	4a	127	87	92
3.19.4	4b	530	93	91
3.19.5	5a	173	85	96
3.19.6	5b	348	>99	93

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
		Me ₂ PhSiCl	0.38 g	2 mmol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Präkatalysator	:			0.04 mmol
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.20: Umsatz und Selektivität in Abhängigkeit von den eingesetzten Präkatalysatoren bei Zusatz von Me₂PhSiCl (Arbeitsvorschrift 2.3).

Vers.-Nr.	Präkatalysator	t (min)	Umsatz 6 (%)	Selektivität 17 (%)
3.20.1	1	10	97	93
3.20.2	2	72	83	95
3.20.3	4a	20	94	96
3.20.4	4b	63	>99	95
3.20.5	5a	8	>99	97
3.20.6	5b	36	97	96

3.6 Experimente und Rechnungen zur Reaktionskinetik

Die kinetischen Parameter werden über die Konzentrationsänderungen der an der Reaktion beteiligten Spezies in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt.

Die partielle Reaktionsordnung bezüglich einer beteiligten Substanz A kann ausgehend von deren anfängliche Konzentrationsänderung (bei konstanten Konzentrationen von B und C) bestimmt werden. Die Bestimmung der Konzentrationswerte erfolgt mittels in-situ-IR-Spektroskopie (siehe Kap. 3.5.3).

Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung (a) bezüglich 6

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Edukte	:	6		
		CO ₂	20 bar	0.45 mol
Präkatalysator	:	8	0.05 g	0.08 mmol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.21: Einfluss der Konzentration von **6** auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Vers.-Nr.	6 (mol/l)	Reaktionszeit (min)
3.21.1	1.8	4
3.21.2	1.5	4
3.21.3	1.2	3
3.21.4	0.8	3
3.21.5	0.5	3

Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung (b) bezüglich 8

Konstante Reaktionsbedingungen:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 bar	0.45 mol
Präkatalysator	:	8		
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.22: Einfluss der Konzentration von **8** auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Vers.-Nr.	8 (mmol/l)	Reaktionszeit (min)
3.22.1	13.56	1
3.22.2	6.95	3
3.22.3	3.56	6
3.22.4	1.66	8

Bestimmung der partiellen Reaktionsordnung (c) bezüglich CO₂

Konstante Reaktionsbedingungen:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Edukte	:	6	2.72 g	20 mmol
		CO ₂		
Präkatalysator	:	8	0.05 g	0.08 mmol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	
Reaktionstemperatur	:	85°C		

Tab. 3.23: Einfluss der Konzentration von CO₂ auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Vers.-Nr.	CO ₂ (bar)	Reaktionszeit (min)
3.23.1	1	6
3.23.2	5	3
3.23.3	10	3
3.23.4	20	7

Hiernach bestimmen sich die partiellen Reaktionsordnungen zu (siehe Kap. 2.4):

$$a = 1.34$$

$$b = 0.78$$

$$c = 0.97$$

Bestimmung der Aktivierungsparameter

Konstante Reaktionsparameter:

Arbeitsvorschrift	:	2.3		
Edukte	:	8	2.72 g	20 mmol
		CO ₂	20 g	0.45 mol
Präkatalysator	:	14	0.11 g	0.16 mmol
Lösungsmittel	:	MeCN	20 ml	

Tab. 3.24: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit.

Vers.-Nr.	Temperatur (K)	$k_{\text{obs}} \cdot 10^{-2}$ (1/s)	$\ln(k_{\text{obs}})$
3.24.1	328	1.23	-4.50
3.24.2	333	1.26	-4.37
3.24.3	328	1.40	-4.26
3.24.4	343	1.57	-4.15
3.24.5	348	1.87	-3.97
3.24.6	353	1.82	-4.00
3.24.7	358	2.18	-3.82
3.24.8	363	2.28	-3.78
3.24.9	368	2.50	-3.68

Aus der graphischen Auftragung der Werte für $\ln(k)$ (Arrhenius Diagramm) bzw. $\ln(k/T)$ (Eyring Diagramm) gegen $1/T(\text{K})$ (Tab. 3.24) können die Aktivierungsparameter für die Hydrosilylierungsreaktion von CO_2 bestimmt werden.

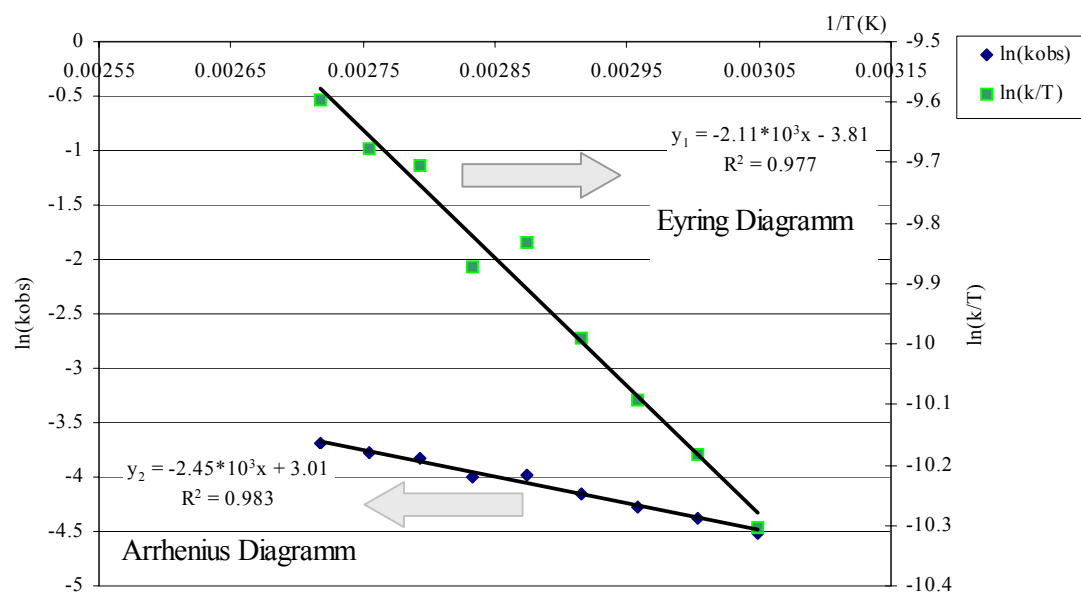


Abb. 3.5: Arrhenius- und Eyring-Plots zur Ermittlung der Aktivierungsparameter.

Nach dem Eyring-Plot (Abb. 3.5) ergeben sich die Aktivierungsparameter nach der in Kap. 2.4 erläuterten Methode :

$$E_a = +20.44 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H^\ddagger = +2.06 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = -89.12 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$$

4 Anhang

Kristalldaten, Parameter der Strukturbestimmung und Atomkoordinaten der dargestellten Rutheniumkomplexen:

Tab. 4.1a: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **1**.

Verbindung	1
Formel	C ₈ H ₁₂ Cl ₃ N ₄ Ru
Molmasse	371.63
Kristallgröße	0.25 x 0.25 x 0.1 mm ³
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1 (No. 2)
Dimensionen der Zelle	a = 8.6379(4) Å b = 12.1835(6) Å c = 14.8412(7) Å
Zellvolumen	1497.57(12) x 10 ³ Å ³
Z	Z = 2
Dichte (berechnet)	1.648 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK _α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ-Bereich	1.38 ≤ θ ≤ 28.27°
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.45 °
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19
Reflexe gemessen	16195
Reflexe unabhängig	7141
Reflexe beobachtet	5136 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	301
Restelektronendichte	0.488 x 10 ⁻³ e/Å
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0.0316 (I > 2σ) Rw = 0.0636 (all data against F ²)

Tab. 4.1b: Atomkoordinaten für **1**.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	1476(1)	6796(1)	1331(1)	29(1)
Ru(2)	7054(1)	2529(1)	3701(1)	26(1)
Cl(1)	-411(1)	6545(1)	2463(1)	40(1)
Cl(2)	-296(1)	6853(1)	195(1)	34(1)
Cl(3)	3492(1)	7057(1)	278(1)	43(1)
Cl(4)	6481(1)	1284(1)	2766(1)	36(1)
Cl(5)	9791(1)	1751(1)	3562(1)	36(1)
Cl(6)	7458(1)	3809(1)	4674(1)	39(1)
N(1)	682(3)	8522(2)	1308(2)	31(1)
N(2)	3086(3)	6717(2)	2341(2)	34(1)
N(3)	2239(3)	5073(2)	1352(2)	36(1)
N(4)	7158(3)	3660(2)	2595(2)	32(1)
N(5)	4623(3)	3249(2)	3825(2)	32(1)
N(6)	6904(3)	1378(2)	4791(2)	28(1)
C(1)	263(4)	9487(3)	1269(2)	32(1)
C(2)	-288(4)	10725(3)	1210(2)	43(1)
C(3)	4060(4)	6632(3)	2843(2)	37(1)
C(4)	5337(4)	6510(3)	3492(2)	49(1)
C(5)	2623(4)	4110(3)	1396(2)	40(1)
C(6)	3116(5)	2859(3)	1446(3)	62(1)
C(7)	7216(4)	4265(3)	1954(2)	31(1)
C(8)	7301(4)	5033(3)	1146(2)	42(1)
C(9)	3302(4)	3624(3)	3935(2)	34(1)
C(10)	1571(4)	4107(3)	4078(3)	44(1)
C(11)	6683(4)	767(3)	5381(2)	34(1)
C(12)	6398(4)	-16(3)	6160(2)	51(1)
N(40)	7103(4)	-1782(3)	4382(2)	56(1)
C(40)	8280(4)	-1569(3)	4151(2)	39(1)
C(41)	9770(4)	-1293(3)	3865(2)	44(1)
N(41)	3561(5)	10099(4)	1385(4)	115(2)
C(42)	4786(5)	9512(4)	1297(3)	58(1)
C(43)	6309(6)	8752(5)	1184(4)	110(2)

Tab. 4.2a: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **4a**.

Verbindung	4a
Formel	C ₉ H ₁₆ Cl ₄ N ₄ Ru
Molmasse	423.368
Kristallgröße	0.25 x 0.3 x 0.1 mm ³
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	P2(1)/n (No. 14)
Dimensionen der Zelle	a = 8.1805(7) Å b = 8.5818(7) Å c = 13.6536(7) Å
Zellvolumen	955.82(14) x 10 ³ Å ³
Z	Z = 4
Dichte (berechnet)	1.758 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK _α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ-Bereich	2.81 ≤ θ ≤ 28.28°
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.45 °
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -18 ≤ l ≤ 17
Reflexe gemessen	11109
Reflexe unabhängig	2340
Reflexe beobachtet	2000 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	101
Restelektronendichte	0.955 x 10 ⁻³ e/Å
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0.0306 (I > 2σ) Rw = 0.0790 (all data against F ²)

Tab. 4.2b: Atomkoordinaten für **4a**.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	0	5000	5000	21(1)
Cl(1)	603(1)	6224(1)	3488(1)	34(1)
Cl(2)	7387(2)	164(1)	3691(1)	82(1)
Cl(3)	4915(1)	-2296(1)	3522(1)	69(1)
N(1)	2322(3)	5546(3)	5551(2)	23(1)
N(2)	763(3)	2938(3)	4475(2)	26(1)
C(1)	3569(4)	5907(3)	5835(2)	32(1)
C(2)	5209(4)	6444(4)	6192(3)	44(1)
C(3)	1179(4)	1812(3)	4155(2)	35(1)
C(4)	1799(6)	383(4)	3738(3)	59(1)
C(5)	6677(4)	-1513(4)	3070(3)	45(1)

Tab. 4.3a: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **4b**.

Verbindung	4b
Formel	C ₁₀ H ₁₅ Cl ₂ N ₅ Ru
Molmasse	377.48
Kristallgröße	0.3 x 0.3 x 0.04 mm ³
Kristallsystem	orthorhombic,
Raumgruppe	Cmc2(1)/n (No. 36)
Dimensionen der Zelle	a = 17.3370(15) Å b = 7.7022(6) Å c = 13.9083(10) Å
Zellvolumen	1857.2(3) x 10 ³ Å ³
Z	Z = 8
Dichte (berechnet)	1.496 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK _α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ-Bereich	2.35 ≤ θ ≤ 28.33°
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.4 °
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -10 ≤ k ≤ 10, -18 ≤ l ≤ 18
Reflexe gemessen	10971
Reflexe unabhängig	2349
Reflexe beobachtet	1870 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	110
Restelektronendichte	0.791 x 10 ⁻³ e/Å
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0.0359 (I > 2σ) Rw = 0.0714 (all data against F ²)

Tab. 4.3b: Atomkoordinaten für **4b**.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	5000	2230(1)	9834(3)	23(1)
Cl(1)	5990(1)	43(1)	9857(4)	31(1)
N(1)	5000	2310(2)	8330(15)	30(4)
N(2)	5000	2270(2)	11248(13)	23(4)
N(3)	5843(2)	4023(4)	9829(12)	28(1)
N(4)	6769(3)	4960(5)	7362(17)	85(2)
C(1)	5000	2500(2)	7625(17)	31(5)
C(2)	5000	2840(3)	6591(13)	38(5)
C(3)	5000	2490(2)	12148(15)	22(4)
C(4)	5000	2760(3)	13170(12)	35(5)
C(5)	6348(2)	4960(5)	9803(13)	28(1)
C(6)	6994(2)	6197(5)	9787(11)	36(1)
C(7)	7416(3)	4743(17)	7333(13)	39(3)
C(8)	8245(3)	5070(3)	7358(14)	70(2)

Tab. 4.4a: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **5a**

Verbindung	5a
Formel	C ₈ H ₁₂ Br ₂ N ₄ Ru
Molmasse	425.1
Kristallgröße	0.1 x 0.05 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	Orthorombic
Raumgruppe	Pbca (No. 61)
Dimensionen der Zelle	a = 12.2222(10) Å b = 8.6866(7) Å c = 12.9999(11) Å
Zellvolumen	1380.2(2) x 10 ³ Å ³
Z	Z = 8
Dichte (berechnet)	2.046 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK _α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ-Bereich	3.13 ≤ θ ≤ 28.29°
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.4 °
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -11 ≤ k ≤ 11, -17 ≤ l ≤ 17
Reflexe gemessen	15386
Reflexe unabhängig	1712
Reflexe beobachtet	1057 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	73
Restelektronendichte	0.955 x 10 ⁻³ e/Å
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0.0418 (I > 2σ) Rw = 0.1040 (all data against F ²)

Tab. 4.4b: Atomkoordinaten für **5a**.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	5000	0	5000	31(1)
Br(1)	5657(1)	1282(1)	6647(1)	40(1)
N(1)	4313(3)	2018(5)	4552(4)	33(1)
N(2)	6366(4)	715(5)	4251(4)	33(1)
C(1)	4034(4)	3186(7)	4293(5)	37(1)
C(2)	3676(5)	4717(6)	3935(5)	48(2)
C(3)	7049(5)	1193(6)	3790(4)	34(1)
C(4)	7933(5)	1838(7)	3151(4)	41(1)

Tab. 4.5a: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für 7.

Verbindung	7
Formel	C ₆ H ₁₂ Cl ₂ ON ₄ Ru
Molmasse	379.63
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.05 mm ³
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	C2/m (No. 12)
Dimensionen der Zelle	a = 14.6977(10) Å b = 10.4794(7) Å c = 8.3095(6) Å
Zellvolumen	1271.00(15) x 10 ³ Å ³
Z	Z = 8
Dichte (berechnet)	1.769 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK _α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ-Bereich	2.39 ≤ θ ≤ 28.31°
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.3 °
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -13 ≤ k ≤ 13, -11 ≤ l ≤ 10
Reflexe gemessen	6822
Reflexe unabhängig	1649
Reflexe beobachtet	1317 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	75
Restelektronendichte	0.646 x 10 ⁻³ e/Å
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0.0319 (I > 2σ) Rw = 0.0480 (all data against F ²)

Tab. 4.5b: Atomkoordinaten für 7.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	0	0	5000	24(1)
Ru(1)	761(1)	0	6835(1)	25(1)
Cl(1)	1653(1)	0	9310(1)	42(1)
Cl(2)	1666(1)	1578(1)	5907(1)	40(1)
N(1)	-54(2)	1389(3)	7745(3)	33(1)
N(2)	430(5)	5000	7977(10)	98(2)
C(1)	-577(2)	2073(3)	8134(4)	33(1)
C(2)	-1247(2)	2956(3)	8666(5)	46(1)
C(3)	941(6)	5000	7145(10)	81(2)
C(4)	1637(9)	5000	6152(14)	211(8)

Tab. 4.6a: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **9**.

Verbindung	9
Formel	C ₂₄ H ₃₆ Cl ₃ N ₁₂ Ru
Molmasse	504.28
Kristallgröße	0.7 x 0.4 x 0.3 mm ³
Kristallsystem	monoclinic
Raumgruppe	C2/c (No. 15)
Dimensionen der Zelle	a = 32.482(5) Å b = 8.1904(11) Å c = 16.107(2) Å
Zellvolumen	4030.5(10) x 10 ³ Å ³
Z	Z = 8
Dichte (berechnet)	1.662 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK _α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ-Bereich	2.56 ≤ θ ≤ 28.28°
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.4 °
Index ranges	-42 ≤ h ≤ 42, -10 ≤ k ≤ 10, -21 ≤ l ≤ 21
Reflexe gemessen	22913
Reflexe unabhängig	4893
Reflexe beobachtet	4578 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	212
Restelektronendichte	6.511 x 10 ⁻³ e/Å
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0.0752 (I > 2σ) Rw = 0.0778 (all data against F ²)

Tab. 4.6b: Atomkoordinaten für **9**.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	1485(1)	5026(1)	1147(1)	21(1)
Ru(2)	0	-327(2)	-2500	74(1)
Cl(1)	2154(1)	4184(2)	950(1)	28(1)
Cl(2)	615(1)	1290(4)	-2010(2)	75(1)
Cl(3)	-59(1)	-1938(3)	-1356(1)	50(1)
N(1)	904(2)	5715(7)	1238(4)	27(1)
N(2)	1739(2)	7292(7)	1508(3)	24(1)
N(3)	1236(2)	5697(7)	-132(4)	26(1)
N(4)	1212(2)	2802(7)	792(4)	27(1)
N(5)	1756(2)	4301(7)	2429(3)	24(1)
N(6)	1724(4)	-324(13)	-322(7)	65(3)
C(1)	549(2)	6032(9)	1151(5)	32(1)
C(2)	92(3)	6424(14)	1007(7)	51(2)
C(3)	1867(2)	8559(8)	1721(4)	26(1)
C(4)	2018(3)	10205(9)	2002(6)	41(2)
C(5)	1074(2)	6026(11)	-855(5)	36(2)
C(6)	876(3)	6501(18)	-1783(5)	66(4)
C(7)	1030(2)	1597(8)	582(5)	32(1)
C(8)	799(3)	59(9)	341(8)	49(2)
C(9)	1951(2)	3914(8)	3129(4)	28(1)
C(10)	2205(3)	3417(11)	4019(5)	41(2)
C(11)	1727(3)	829(11)	-691(5)	40(2)
C(12)	1735(3)	2310(10)	-1167(5)	36(2)

Tab. 4.7a: Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung für **19**.

Verbindung	19
Formel	C ₅₂ H ₆₆ N ₄ Si ₆ Ru
Molmasse	1016.7
Kristallgröße	0.3 x 0.1 x 0.15 mm ³
Kristallsystem	triclinic
Raumgruppe	P-1 (No. 2)
Dimensionen der Zelle	a = 10.3463(12) Å b = 11.0138(13) Å c = 12.8826(15) Å
Zellvolumen	1385.7(3) x 10 ³ Å ³
Z	Z = 2
Dichte (berechnet)	1.218 g/cm ³
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD diffractometer
Wellenlänge	MoK _α , graphite monochromator
Temperatur	200(2) K
θ-Bereich	1.67 ≤ θ ≤ 28.32°
Scan	ω-Scan, Δ ω = 0.45 °
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -16 ≤ l ≤ 17
Reflexe gemessen	16723
Reflexe unabhängig	6640
Reflexe beobachtet	5530 (I > 2 σ)
Zahl der Parameter	298
Restelektronendichte	0.944 x 10 ⁻³ e/Å
Korrektur	Lorentz and polarisation, exp. absorption correction
Structure solution	direct methods
Structure refinement	full matrix least square on F ²
Programme	SHELX-97, xpma, zortep
R indices	R1 = 0.0467 (I > 2σ) Rw = 0.1169 (all data against F ²)

Tab. 4.7b: Atomkoordinaten für **19**.

	x	y	z	U(eq)
Ru(1)	0	0	0	19(1)
N(1)	253(3)	1815(3)	740(2)	25(1)
N(2)	1279(3)	-189(2)	1283(2)	24(1)
Si(1)	933(1)	4413(1)	2084(1)	35(1)
Si(2)	3148(1)	-343(1)	3249(1)	32(1)
Si(3)	-1805(1)	-413(1)	908(1)	28(1)
C(1)	447(3)	2883(2)	1219(2)	34(1)
C(2)	1799(4)	4221(3)	3413(3)	68(1)
C(3)	-574(3)	5196(3)	2196(3)	52(1)
C(4)	2090(3)	5230(3)	1458(3)	35(1)
C(5)	1708(4)	6110(3)	882(2)	40(1)
C(6)	2588(3)	6721(3)	433(3)	49(1)
C(7)	3883(3)	6453(3)	556(3)	54(1)
C(8)	4302(3)	5597(3)	1124(3)	59(1)
C(9)	3413(3)	4994(3)	1570(3)	49(1)
C(10)	2034(2)	-251(2)	2061(2)	33(1)
C(11)	2401(4)	-1657(3)	3690(3)	59(1)
C(12)	4767(3)	-615(3)	2897(2)	53(1)
C(13)	3258(3)	1188(2)	4300(2)	35(1)
C(14)	2324(4)	1401(4)	4950(2)	56(1)
C(15)	2448(7)	2521(5)	5763(3)	88(2)
C(16)	3493(7)	3421(5)	5949(3)	103(2)
C(17)	4422(5)	3240(4)	5334(5)	87(2)
C(18)	4319(3)	2134(4)	4499(3)	55(1)
C(19)	-1580(3)	-1711(3)	1630(3)	60(1)
C(20)	-3480(3)	-950(3)	-58(2)	45(1)
C(21)	-2065(2)	1007(2)	2002(2)	34(1)
C(22)	-1196(3)	1415(4)	3031(2)	56(1)
C(23)	-1371(4)	2457(4)	3833(3)	69(1)
C(24)	-2406(4)	3135(3)	3624(3)	62(1)
C(25)	-3265(3)	2776(3)	2624(3)	54(1)
C(26)	-3096(3)	1728(3)	1825(2)	39(1)

Mathematische Gleichungen und Koeffizienten für die Anpassung der experimentellen Daten.

Tab. 4.8: Mathematische Gleichungen und Koeffizienten für die Anpassung der experimentellen Daten. Einfluss der Silankonzentration.

Vers.- Nr.	[8] (mol/l)	Gleichung	a	b	c	d	e	f	tgα
5.8.1	1.8	$y = 1/(a+bx^{2.5}+c*10^{-x})$	0.89	0.35	- 0.35	-	-	-	1.04
5.8.2	1.5	$y = \exp(a+bx+cx^2+dx^3+ex^4+fx^5)$	0.42	- 0.54	- 0.51	0.22	-0.03	0.002	0.86
5.8.3	1.2	$y = a+bx+cx^2$	0.17	- 0.50	- 0.17	-	-	-	0.60
5.8.4	0.8	$y = \exp(a+bx+cx^2+dx^3+ex^4)$	- 0.12	- 1.84	0.42	- 0.04	- 0.006	-	0.88
5.8.5	0.5	$y = \exp(a+bx+cx^2+dx^3)$	- 0.75	- 0.94	0.22	- 0.10	-	-	0.38

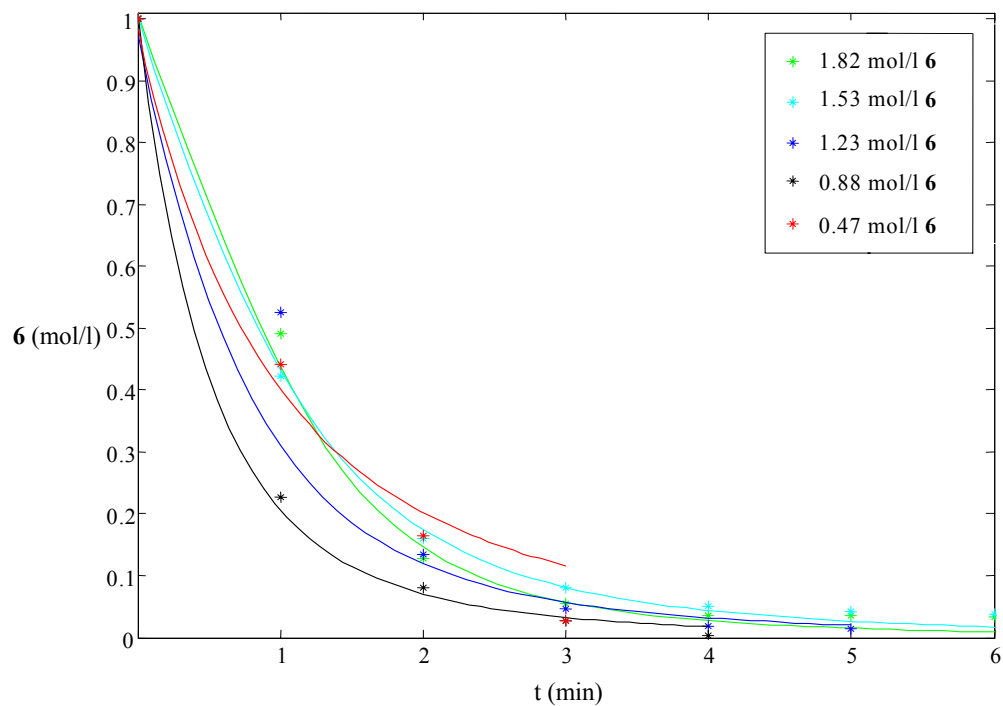
Tab. 4.9: Mathematische Gleichungen und Koeffizienten für die Anpassung der experimentellen Daten. Einfluss der Katalysatorkonzentration.

Vers.- Nr.	CO ₂ (bar)	Gleichung	a	b	c	d	tgα
5.9.1	20	$y = \exp(a+bx+cx^3)$	-0.11	-0.38	-0.05	-	0.28
5.9.2	10	$y = \exp(a+bx^{1.5}+c*\exp^x)$	0.71	0.64	-0.84	-	0.43
5.9.3	5	$y = a+bx+cx^2+dx^{2.5}$	0.87	-0.62	0.25	-0.07	0.67
5.9.4	1	$y = \exp(a+bx+c*\exp^x)$	-0.12	-0.14	-0.004	-	0.14

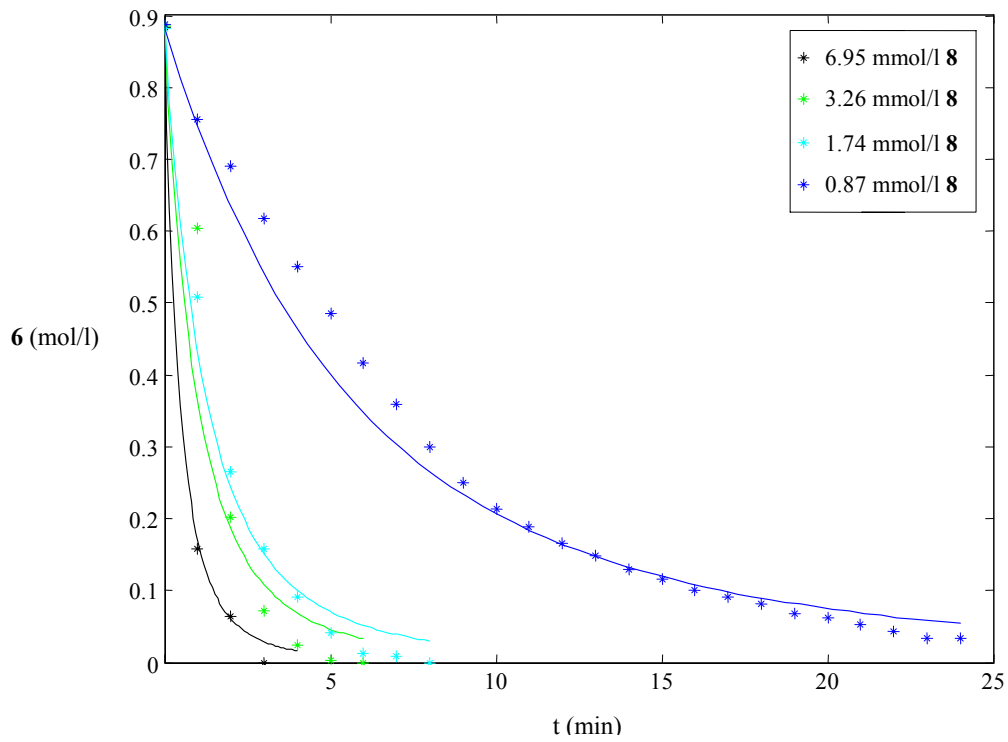
Tab. 4.10: Mathematische Gleichungen und Koeffizienten für die Anpassung der experimentellen Daten. Einfluss der CO₂-Konzentration.

Vers.- Nr.	[14] (mmol)	Gleichung	a	b	c	d	e	f	tgα
5.10.1	3.56	$y = \exp(a+bx+cx^{2.5})$	- 0.11	- 0.31	- 0.11	-	-	-	0.284
5.10.2	1.66	$y = 1/(a+bx+cx^2+dx^3+ex^4+fx^5)$	1.13	0.60	- 0.16	0.58	- 0.21	0.02	0.41
5.10.3	0.84	$y = 1/(a+bx+cx^2+dx^3+ex^4)$	1.13	0.17	- 0.01	0.004	- 9.52	-	0.24
5.10.4	0.45	$y = a+bx+cx^{1.5}+dx+ex^{0.5}$	0.88	0.01	-3.4	-9.06	- 0.13	-	0.40

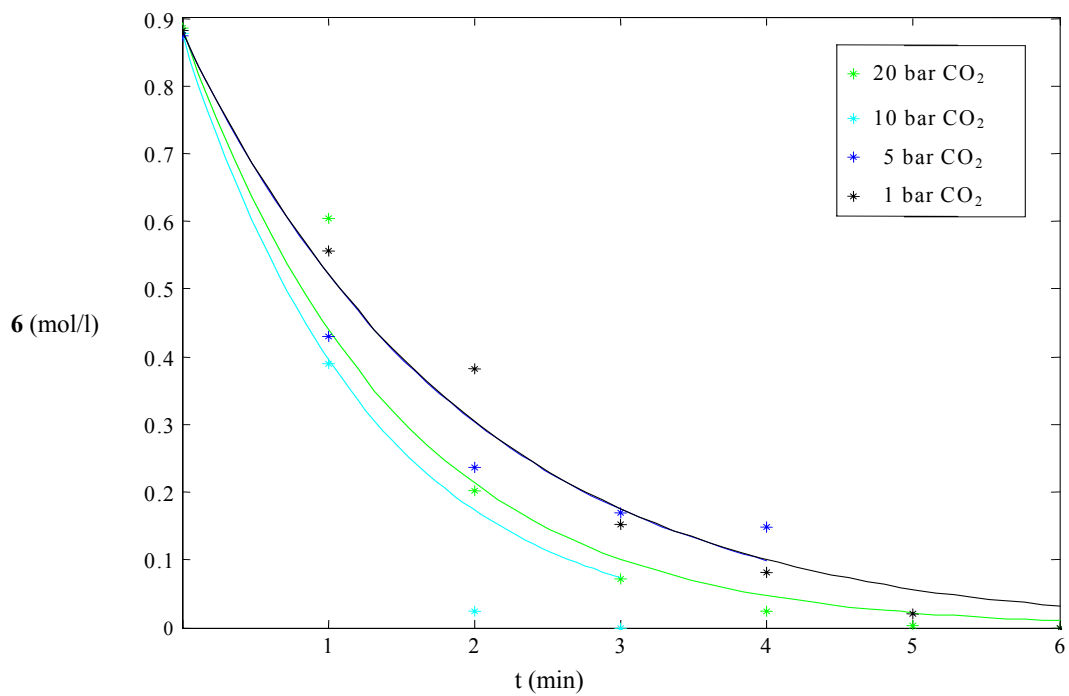
Modellierung der exp. Daten: Einfluss der Silankonzentration.



Modellierung der exp. Daten: Einfluss der Katalysatorkonzentration.



Modellierung der exp. Daten: Einfluss der CO₂-Konzentration.



Fehlerbetrachtung

Um die Zuverlässigkeit des ausgewählten Modells zu prüfen, wird die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydrosilylierung von CO_2 aus den experimentellen Daten sowie die aus den modellierten Daten für jeweils denselben Zeitpunkt ($t_{\text{exp}} = t_{\text{modell}}$) berechnet (s. Abb.).

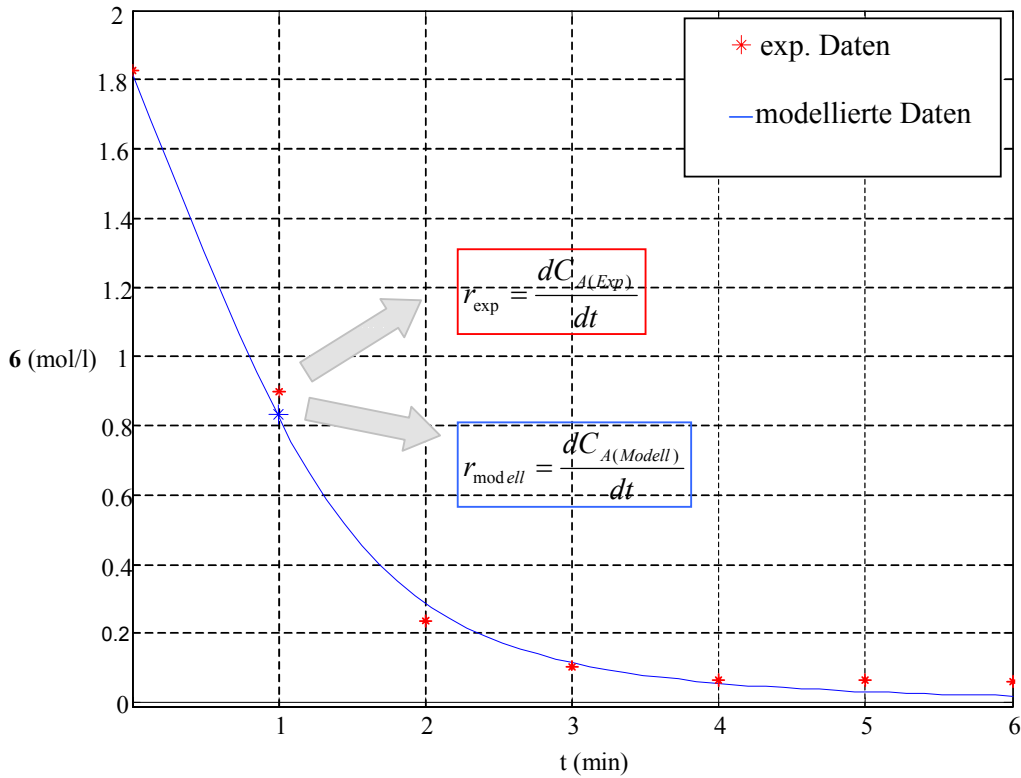


Abb. 4.1: Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit der Hydrosilylierung von CO_2 (1.8 mol/l $\mathbf{6}$) für die experimentellen sowie für die modellierten Daten.

Ein Vergleich der berechneten Werte für r_{modell} und r_{exp} ist in Abb. 4.2 dargestellt.

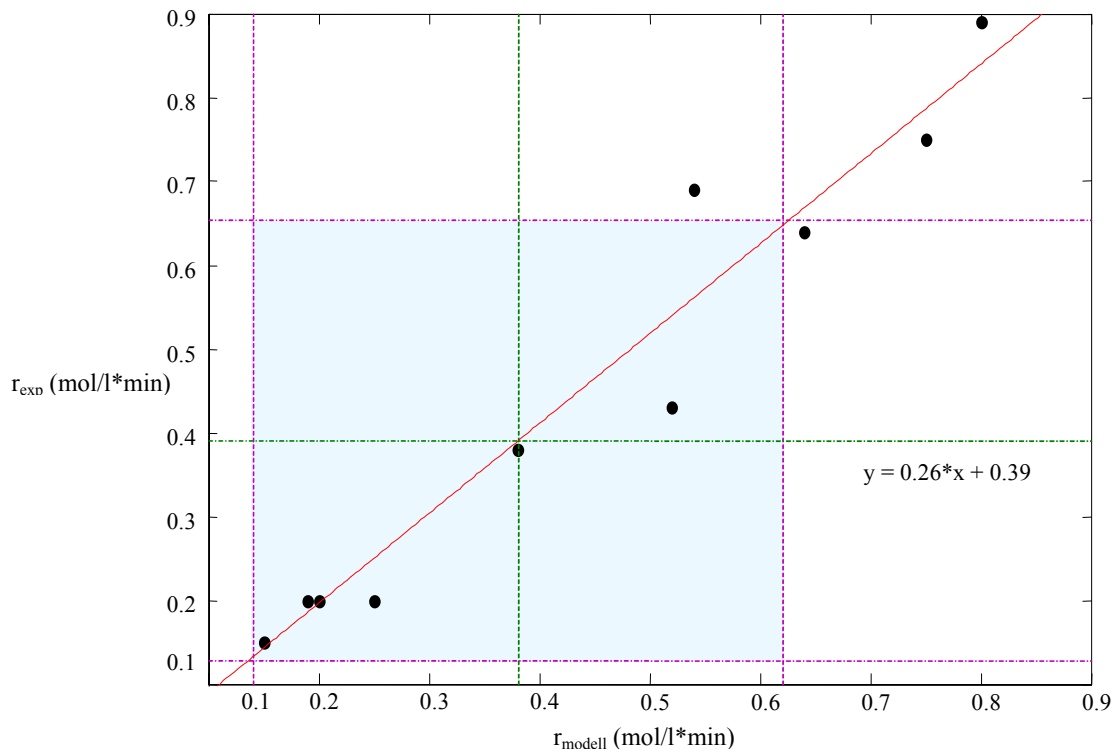


Abb. 4.2: Vergleich der Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten aus experimentellen und modellierten Daten.

Für die Hydrosilylierung von CO₂, durchgeführt in einem Druckbereich von 1 bis 20 bar und einem Temperaturbereich von 55 bis 95°C mit den oben beschriebenen Konzentrationen, wurden unter Verwendung der folgenden Gleichung die Korrelationsfaktoren für die berechneten Geschwindigkeiten bestimmt.

$$R = \frac{\sum_m \sum_n (A_{mn} - \bar{A}) \cdot (B_{mn} - \bar{B})}{\sqrt{\left(\sum_m \sum_n (A_{mn} - \bar{A})^2 \right) \cdot \left(\sum_m \sum_n (B_{mn} - \bar{B})^2 \right)}} \quad (4.1)$$

Mit: R : kleinster durchschnittlicher Fehler (least average error)

A_{mn}, B_{mn} : Vektoren der Matrizen der Eingangsdaten (r_{modell} und r_{exp})

\bar{A}, \bar{B} : arithmetisches Mittel von A_{mn} und B_{mn}

Die Bestimmung erfolgte mit Matlab 6.0. Nach den Rechnungen wurde gefunden:

$$R = 0.97$$

Werte von $R > 0.95$ stellen eine hinreichende Linearität dar, Werte von $R < 0.9$ gelten für kinetische Messungen als unzureichend.⁹⁵

5 Literaturverzeichnis

- [1] B. Marciniec, *Hydrosilylation and Related Reactions of Silicon Compounds*. in B. Cornils, W. Hermann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compound*, second completely revised and enlarged Edition, **2002**, Vol.1.
- [2] H.-H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner, *Silicones*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley Interscience, 7th ed. **2005**, chap. 6.
- [3] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, *Silicon Compounds, Organic*, Wacker Chemie GmbH, Deutschland.
- [4] a) J. Pfeiffer, J. Weis, *Chemie in Labor und Biotechnik* **2002**, 3, 84.
b) J. Pfeiffer, J. Weis, *Chemie in Labor und Biotechnik* **2002**, 4, 128.
- [5] a) Houben-Weyl, *Methoden der Organischen Chemie* **1980**, Band XIII/5, Georg Thieme Verlag Stuttgart, NewYork
b) K. Dippel, O. Graalman, U. Kingebiel, *Z. anorg. allg. chem.* **1987**, 552, 195.
- [6] L.H. Sommer, E.W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 188.
- [7] Y. Maruyama, K. Yamamura, T. Sagawa, H. Katamaya, F. Ozawa, *Organometallics* **2000**, 19, 1308.
- [8] a) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 16.
b) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1133.
c) F. Seitz, M. S. Wrighton, *Angew. Chem., Ind. Ed. Engl.* **1988**, 27, 289.
d) C. L. Randolph, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3366.
e) M. J. Fernandez, M. A. Esteruelas, M. S. Jimenez, L. A. Oro, *Organometallics* **1986**, 5, 1519.
f) I. Ojima, T. Fuchikami, M. Yatabe, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 260, 335.
g) A. Onopchenko, E. T. Sabourin, D. L. Beach, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5101.
h) M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 128, 345.
i) M. Aizenberg, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6456.
j) M. E. Van der Boom, J. Ott, D. Milstein, *Organometallics* **1998**, 17, 4263.
- [9] a) P. E. Fu, L. Brard, Y. Li, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7157.
b) M. R. Kesti, R. M. Waymouth, *Organometallics* **1992**, 11, 1095.
c) A. Z. Voskoboynikov, I. N. Parshina, A. K. Shestakova, K. P. Butin, I. P. Beletskaya, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, *Organometallics* **1997**, 16, 4041.
d) N. S. Radu, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5863.
e) H.-G. Woo, J. F. Walzer, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7047.

- [10] K. Matsubara; K. Ryu, T. Maki, T. Iura, H. Nagashima, *Organometallics* **2002**, *21*, 3023.
- [11] R. J. P. Corriu, J. J. E. Mareau, M. Pataud-Sat, *Organometallics* **1985**, *4*, 623.
- [12] M. Panunzio, P. Zarantello, *Organic Process Research and Development*, **1998**, *2*, 49.
- [13] G. Tuchtenhagen, K. Rühlmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *711*, 174.
- [14] a) T. Murai, T. Sakane, S. Kato, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 449.
 b) H. Hshimoto, I. Aratani, C. Kubato, M. Kira, *Organometallics* **2003**, *22*, 2199.
 c) A. M. Caporosso, N. Panziera, P. Pertici, E. Pitzalis, P. Salvadori, G. Vitelli, G. Mortra, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **1999**, *150*, 275.
- [15] L. Hao, J. F. Harrod, A.-M. Lebnis, Y. Mu, R. Shu, E. Samuel, H.-G. Woo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3314.
- [16] I. Ojima, S. Inaba, *Tetrahedron Lett.* **1973**, *44*, 4363.
- [17] J. Jun, S. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5640.
- [18] N. C. Fernandes, R. Fernandez, C. Romao, B. Royo, *Chem. Commun.* **2005**, 213.
- [19] G. Süss-Fink, J. Reiner, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *221*, C36.
- [20] H. Koinuma, F. Kawakami, H. Kato, H. Hirai, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 213.
- [21] P.G. Jessop, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 95.
- [22] N.-L. He, J.-C. Chai, T. Sakakura, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2169.
- [23] A. E. Mera, R. E. Morris, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 513.
- [24] P. Arya, J. Boyer, R. J. P. Corriu, G. F. Lanneau, M. Perrot, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *346*, C11.
- [25] a) A. Jansen, H. Görls, S. Pitter, *Organometallics* **2000**, *19*, 135.
 b) S. Pitter, A. Jansen, E. Dinjus, DE-PS 19 911 616 (14.2.2000).
- [26] T. C. Eisenschmid, R. Eisenberg, *Organometallics* **1988**, *8*, 1822.
- [27] A. Jansen, S. Pitter, *J. Mol. Cat. A* **2004**, *217*, 41.
- [28] E. Dinjus, Roland Fornika, S. Pitter, T. Zevaco, *Carbon Dioxide as a C₁-Building Block*, in B. Cornils, W. Hermann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compound*, second completely revised and enlarged Edition, **2002**, Vol.1.
- [29] W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391.
- [30] M. Hiro, M. Akita, K. Tani, K. Kumagai, N. Kasugai, A. Fukuoka, S. Komiya, *Organometallics* **1997**, *16*, 4206.
- [31] P. Jessop, I. Ikariya, R. Noyori *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475.
- [32] a) P. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 261.
 b) D. J. Darensbourg, C. J. Ovalles, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3750.
 c) P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155.

- [33] T. Yamaji, *Japan Kokai Tokkyo Koho* **140**, 948, 1981.
- [34] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231.
- [35] T. Yamaji, *Japan Kokai Tokkyo Koho* **140**, 948, 1981.
- [36] M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, 13, 407.
- [37] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gassner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 257.
- [38] E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 623.
- [39] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863.
- [40] B. N. Storhoff, H. C. Lewis Jr., *Coord. Chem. Rev.* **1977**, 23, 1.
- [41] R. A. Walton, *Q. Rev., Chem. Soc.* **1965**, 19, 126.
- [42] R. A. Michelin, M. Mozzon, R. Bertani, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 299.
- [43] T. C. Wright, G. Wilkinson, M. Motevalli, J. M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2017.
- [44] R. M. Bullock, C. E. L. Headford, S. E. Kegley, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 727.
- [45] S. J. Anderson, F. J. Wells, G. Wilkinson, B. Hussain, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1988**, 7, 2615.
- [46] F. J. Alonso, M. Garcia Sanz, V. Riera, A. Anillo Abril, A. tripicchino, F. Ugozzoli, *Organometallics* **1992**, 11, 801.
- [47] D. M. Hoffman, S. Lee, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2675.
- [48] a) D. M. Byler, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 249.
 b) D. M. Byler, D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1412.
 c) B. Swanson, D. F. Sriver, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 1406.
 d) J. Reedijk, A. P. Zuur, W. L. Groeneveld, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1967**, 86, 1127.
 e) B. D. Catsikis, M. L. Good, *Inorg. Chem.* **1968**, 8, 1095.
- [49] a) D. W. Hensley, R. P. Stewart, Jr., *Inorg. Chem.* **1976**, 10, 2418.
 b) B. F. Cavit, K. R. Grundy, W. R. Roper, *Chem. Commun.* **1972**, 60.
 c) R. R. Schrock, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 951.
 d) B. F. G. Johnson, A. Khair, C. G. Savory, R. H. Walter, *Chem. Commun.* **1974**, 744.
- [50] a) L. Appelbaum, C. Henrichs, J. Demtschuk, M. Michmann, M. Oron, H. J. Schäfer, H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 592, 240
 b) N.-N(Rhone Poulenc) GB 1102460
- [51] R. A. Sanchez-Delgado, M. Navarro, K. Lanzardi, R. Atencio, M. Capparelli, A. Vargas, J. A. Urbina, A. Bouillez, A. F. Noels, D. Masi, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 275-276, 528.
- [52] M. Bown, D. Hockless, *Acta Cryst.* **1996**, C52, 1105.

- [53] C. M. Duff, G. A. Heath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 933.
- [54] J. N. Kukushkin, M. V. Bavina, A. V. Zinchenko, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2429.
- [55] C. C. Costain, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 864.
- [56] H. Endres, *Comprehensive coordination chemistry* (Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, U.K., **1987**, Vol. 2, p. 261.
- [57] a) J. Dehand, J. Rose, *J. Chem. Research (S)* **1979**, 155.
b) J. Dehand, J. Rose, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 249.
- [58] S. G. Gheller, G. A. Heath, D. C. R. Hockless, *Acta Cryst.* **1995**, *C51*, 1805.
- [59] E. A. Seddon, K. R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, Elsevier, New York, **1984**.
- [60] D. M. Adams, J. Chatt, J. M. Davidson, *The Far-infrared Spectra (190-460 cm⁻¹) of Tetraethylammonium Salts of Some Complex Chlorides and Bromides* **1963**, 2189.
- [61] C. M. Duff, G. A. Heath, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2401.
- [62] P. Braunstein, J. Rose, *Inorg. Syntheses* **1989**, *26*, S61.
- [63] A. Anzellotti, A. Briceno, *Acta Cryst.* **2001**, *Section E57*, m538.
- [64] O. J. Leigh, J. R. Sanders, P. B. Hitchcock, J. S. Fernandes, M. Togrou, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 197.
- [65] B. Marciniec, P. Krzyzanowski, E. Walczuk-Gusciora, W. Duczmal, *J. Molec. Catal. A: Chemical* **1999**, *144*, 263.
- [66] a) L. V. Dinh, J. A. Gladysz, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 173.
b) C. Rocaboy, J. A. Gladysz, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 39.
- [67] Manfred Baerns, Peter Claus, *Chemical Reaction Engineering Aspects of Homogeneously Catalyzed Process*, in B. Cornils, W. Hermann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compound*, second completely revised and enlarged Edition, **2002**, Vol.1.
- [68] G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4049.
- [69] A. R. Martin, *Chem. Ind.* **1954**, *11*, 1536.
- [70] G. Csontos, B. Heil, L. Marko, *Ann. N.Y.Acad. Sci.* **1974**, *239*, 47.
- [71] J. A. Osborn, F. H. Jardine, F. H. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
- [72] J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *50*, 11.
- [73] J. G. Wadkar, R. V. Chaudari, *J. Mol. Catal.* **1983**, *22*, 105.
- [74] X. Guo, G. L. Rempel, *Progress in Catalysis* **1992**, Elsevier, Amsterdam.
- [75] J. F. Roth, J. M. Craddock, *Chem. Technol.* **1971**, 600.
- [76] Y. Kamiya, M. Kotake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2780.
- [77] P. M. Henry, *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 363.

- [78] R. Taube, *Homogen Katalyse*, **1988**, Akademie-Verlag, Berlin.
- [79] W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1978**, *80*, 493.
- [80] A. A. Frost, R. P. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen* **1964**, Verlag Chemie, Weinheim.
- [81] R. Brdicka, *Grundlagen der Physikalischen Chemie* **1967**, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin.
- [82] R. H. Perry, D. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook* **1973**, sixth Edition.
- [83] R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1996.
- [84] F. Hutschka, A. Dedieu, M. Eichberger, R. Fornika, W. Leitner, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4432.
- [85] A. Jansen, Über den Einfluß von Phosphor-Donor-Liganden auf Übergangsmetall katalysierte Reaktionen von Kohlendioxid. Dissertation, **2000**.
- [86] T. Illg, Diplomarbeit mit der Thema: *Hydrosilylierungsreaktionen an C,N-Mehrfachbindungen*. Forschungszentrum Karlsruhe, **2005**.
- [87] P. Deglmann, E. Ember, P. Hofmann, S. Pitter, O. Walter, *Chem. Eu. J.*, submitted.
- [88] a) M. Elder, W. A. G. Graham, D. Hall and R. Kummer, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2189.
- b) T. Szymanska-Buzar, in *Ring Opening Metathesis Polymerisation and Related Chemistry*, ed. E. Khosravi and T. Szyman'ska-Buzar, Kluwer Academic, Dordrecht, **2002**, pp. 349.
- c) V. K. Bel'sky, A. N. Protsky, B. M. Bulychev and G. L. Soloveichik, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 45.
- [89] A. D. Horton, A. G. Orpen, *Organometallics* **1992**, *11*, 1193.
- [90] A. L. Osipov, S. F. Vyboishchikov, K. Y. Dorogov, L. G. Kuzmina, J. A. K. Howard, D. A. Lemenovskii, G. I. Nikonov, *Chem. Commun.* **2005**, 3349.
- [91] D. Sturmayer, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 776.
- [92] M. O. Albers, D. C. Liles, E. Singleton, J. E. Stead, M. M. de V. Steyn, *Organometallics* **1986**, *5*, 1262.
- [93] H. Hanika-Heidl, R. D. Fischer, *Inorg.Chim.Acta* **2004**, *375*, 1748.
- [94] P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg Synth.* **1972**, *12*, 238.
- [95] P.S. Hallman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A: Inorg. Phys. Theor.* **1968**, 3143.

6 Liste der nummerierten Verbindungen

<i>mer</i> -RuCl ₃ (MeCN) ₃	1
<i>mer</i> -RuBr ₃ (MeCN) ₃	2
<i>trans</i> -RuCl ₄ (MeCN) ₂	3
<i>trans</i> - RuCl ₂ (MeCN) ₄	4a
<i>cis</i> - RuCl ₂ (MeCN) ₄	4b
<i>trans</i> -RuBr ₂ (MeCN) ₄	5a
<i>cis</i> -RuBr ₂ (MeCN) ₄	5b
Me ₂ PhSiH	6
[{Ru ^{IV} - <i>fac</i> -Cl ₃ - <i>cis</i> -(MeCN) ₂ } ₂ O]	7
<i>trans</i> -[Ru ^I Cl(MeCN) ₅][Ru ^{III} Cl ₄ (MeCN) ₂]	8
[RuCl(MeCN) ₅] ₂ [RuCl ₄]	9
[RuCl ₆][NBu ₄] ₂	10
<i>trans</i> -[RuCl ₄ (MeCN) ₂][NBu ₄] ₂	11
[Ru(MeCN) ₆]ZnCl ₄ *2.55H ₂ O	12
[RuI(MeCN) ₅]*I*MeCN	13
[Ru(MeCN) ₆]*I ₄	14
<i>trans</i> -RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	15
<i>trans</i> -RuHCl(PPh ₃) ₃	16
Me ₂ PhSiOCOH	17
<i>trans</i> -Ru(CO) ₃ (PPh ₃) ₂	18
<i>trans</i> -[Ru(Me ₂ PhSi) ₂ (CNSiPhMe ₂) ₄]	19

Dank

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Eckhard Dinjus für die herzliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die Unterstützung und Betreuung.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer, Herrn Dr. Stephan Pitter für die interessante Themenstellung, für viele wertvolle Anregungen sowie die kompetente Unterstützung beim Verfassen der Dissertation.

Bei Herrn Dr. Olaf Walter bedanke ich mich ganz herzlich für seine stete Hilfsbereitschaft und Unterstützung sowie für die Röntgenstrukturanalysen.

Bei Herrn Dr. Florian Patcas bedanke ich mich für die interessanten Diskussionsbeiträge und für die Unterstützung während meines Studiums an der Universität „Babes-Bolyai“ sowie während meines Praktikums am Forschungszentrum Karlsruhe.

Bei Herrn Prof. Dr. Istvan Horvath und Laszlo Mika von der Universität Budapest bedanke ich mich für ihre Hilfsbereitschaft sowie ihr Interesse an meiner Forschungsarbeit.

Herrn Constantin Maniut danke ich für die Einführung in die mathematische Modellierung zur Reaktionskinetik.

Frau Doreen Neumann danke ich für die ihre Unterstützung im Labor und für die Einführung in die Hochdrucktechnik.

Bei Herrn Klaus Hedwig bedanke ich mich für die Einführung in die in-situ-IR-Apparatur.

Herrn Bernhard Powietzka danke ich für die technische Unterstützung. Herrn Gilbert Zwick danke ich für die Aufnahme von Massenspektren.

Unseren Werkstätten danke ich für die hilfreiche technische Unterstützung und die Anfertigung von Hochdruckbauteilen.

Weiterhin möchte ich allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für das gute Arbeitsklima sowie für zahlreiche Anregungen und Hilfestellungen, die zum Gelingen dieser Arbeit nicht unwesentlich beigetragen haben, danken.

Meinen Eltern Lászlo und Piroska, die mir das Studium der Chemie ermöglicht haben und mich all die Jahre unterstützt haben, gilt besonderer Dank.

Mein größter Dank gilt meinem Ehemann Călin, der mich in dieser Zeit der Freuden und Leiden begleitet hat.