

Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenstoffdioxid mit Azolyipyridin-Rutheniumkomplexen

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigt vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern

(D 386)

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Keven Muller

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. W. R. Thiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 02.10.2012

Kaiserslautern, 2012

Dem Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im August 2012 als Dissertation vorgelegt.

Dekan

Vorsitzender der Prüfungskommission

1. Berichterstatter

2. Berichterstatter

Prof. Dr.-Ing. Jens Hartung

Prof. Dr. Christoph van Wülen

Prof. Dr. Werner R. Thiel

Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel in der Zeit von August 2008 bis August 2012 angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	XI
Abbildungsverzeichnis	XVII
Abkürzungsverzeichnis	XXIII
1 Einleitung	1
1.1 Kohlenstoffdioxid	1
1.2 Klimaproblematik	1
1.3 CO ₂ als Rohstoff für die chemische Industrie	3
1.4 Hydrierung von CO ₂	7
1.5 Ameisensäure und ihre Verwendung als Wasserstoffspeicher	8
1.6 Katalysatorentwicklung zur homogenen Hydrierung von CO ₂	9
1.6.1 Katalytische Umsetzung in überkritischem CO ₂	9
1.6.2 Optimierung der Reaktionsparameter und alternative Lösungsansätze	10
1.7 Synthese von Formamiden	13
2 Motivation und Zielsetzung	15
3 Ergebnisse und Diskussion	17
3.1 Synthesen der Liganden	17
3.1.1 Synthesen der auf 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden (2 – 15)	17
3.1.1.1 Synthese von 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin (2)	17
3.1.1.2 Synthesen der alkyl- und arylsubstituierten Pyrazolylpyridine (3 – 12)	18
3.1.1.3 Synthese von 2-(4-Brompyrazol-5-yl)pyridin (13)	19
3.1.1.4 Synthese von 2-(4-Nitropyrazol-5-yl)pyridin (14)	19
3.1.1.5 Synthese von 2-(3-(Trifluormethyl)pyrazol-5-yl)pyridin (15)	20
3.1.2 NMR-Daten der auf 2-(Pyrazol-3-yl)pyridin basierenden Liganden	21

3.1.3	Synthesen der auf 2-(Triazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden (17 – 25) . . .	29
3.1.3.1	Synthese von (Pyridin-2-yl)amidrazon (16)	29
3.1.3.2	Synthese von 2-(Triazol-5-yl)pyridin (17)	29
3.1.3.3	Synthesen der alkyl- und arylsubstituierten Triazolylpyridine (18 – 25)	30
3.1.4	NMR-Daten der auf 2-(Triazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden	32
3.1.5	IR-Daten der Azolylpyridine (2 – 25)	37
3.2	Synthesen der Komplexe	39
3.2.1	Synthesen der auf RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ basierenden Komplexe	39
3.2.2	Synthesen der auf RuCl ₂ (PMe ₃) ₄ basierenden Komplexe	44
3.2.2.1	Synthese von <i>trans</i> -[RuCl ₂ (PMe ₃) ₄] (28)	44
3.2.2.2	Ligandenaustauschreaktionen von 28 mit Azolylpyridinen	45
3.2.2.3	NMR-Resonanzen der RuCl(PMe ₃) ₃ PP/TP-Komplexe	51
3.2.2.4	IR-Messungen der RuCl(PMe ₃) ₃ PP/TP-Komplexe	56
3.2.2.5	ESI-Massenspektren von 29 , 30 , 35 und 36	56
3.2.2.6	Reaktionen der RuCl(PMe ₃) ₃ PP/TP-Komplexe	62
3.2.2.7	Ionenaustauschreaktionen an <i>trans</i> -[RuCl ₂ (PMe ₃) ₄] (28)	69
3.2.3	Synthesen der auf RuCl ₂ [P(OR) ₃] ₄ basierenden Komplexe	72
3.2.3.1	Synthese von <i>trans</i> -{RuCl ₂ [P(OR) ₃] ₄ } (42 – 44 , 49)	72
3.2.3.2	Ligandenaustauschreaktionen von 42 mit Azolylpyridinen	75
3.2.3.3	NMR-Daten der RuCl[P(OMe) ₃] ₄ PP/TP-Komplexe	76
3.2.3.4	IR-Messungen der RuCl[P(OMe) ₃] ₄ PP/TP-Komplexe	79
3.2.3.5	Ionenaustauschreaktionen an <i>trans</i> -{RuCl ₂ [P(OMe) ₃] ₄ } (42)	80
3.3	Katalyseexperimente	82
3.3.1	Hydrierung von CO ₂	82
3.3.1.1	Bestimmung der Reaktionsparameter	84
3.3.1.2	Ergebnisse und Vergleich der katalytischen Aktivitäten der Komplexe	87
3.3.2	Zersetzung von Ameisensäure	92
3.3.3	Transfer-Hydrierung von Acetophenon	92
3.3.3.1	Ergebnisse und Vergleich der katalytischen Aktivitäten der Komplexe	94
3.4	Theoretische Studien zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus	98
3.4.1	Berechnung des Katalysezyklus ausgehend von 35 als Präkatalysator	101
3.4.2	Alternativer Reaktionspfad bei Verwendung von 35 als Präkatalysator	110

3.4.3	Vergleich der Reaktionspfade bei 35 als Präkatalysator	116
3.4.4	Berechnung des Katalysezyklus ausgehend von 36 als Präkatalysator	119
3.4.5	Berechnung des Katalysezyklus ausgehend von 29 als Präkatalysator	123
3.4.6	Berechnung des Katalysezyklus ausgehend von 37 als Präkatalysator	127
3.4.7	Vergleich der Energieprofile	131
4	Zusammenfassung und Ausblick	135
4.1	Zusammenfassung	135
4.2	Ausblick	137
5	Experimenteller Teil	141
5.1	Allgemeines zur Durchführung	141
5.2	Verwendete Geräte	141
5.3	Synthesvorschriften für die Pyrazolylpyridine	144
5.3.1	Synthese von 3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)propenon (1)	144
5.3.2	Synthese von 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin (2)	145
5.3.3	Synthese von 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (3)	146
5.3.4	Synthese von 2-(5-Ethylpyrazol-5-yl)pyridin (4)	147
5.3.5	Synthese von 3-(Pyridin-2-yl)cyclopentapyrazol (5)	148
5.3.6	Synthese von 2-(5-Propylpyrazol-5-yl)pyridin (6)	149
5.3.7	Synthese von 2-(5-Isopropylpyrazol-5-yl)pyridin (7)	150
5.3.8	Synthese von 2-(5-Butylpyrazol-5-yl)pyridin (8)	151
5.3.9	Synthese von 2-(3- <i>tert</i> -Butylpyrazol-5-yl)pyridin (9)	152
5.3.10	Synthese von 2-(3-Cyclohexylpyrazol-5-yl)pyridin (10)	154
5.3.11	Synthese von 2-(3-Phenylpyrazol-5-yl)pyridin (11)	155
5.3.12	Synthese von 2-(3-(4-Methoxyphenyl)pyrazol-5-yl)pyridin (12)	156
5.3.13	Synthese von 2-(4-Brompyrazol-5-yl)pyridin (13)	157
5.3.14	Synthese von 2-(4-Nitropyrazol-5-yl)pyridin (14)	158
5.3.15	Synthese von 2-(3-(Trifluormethyl)pyrazol-5-yl)pyridin (15)	159
5.4	Synthesvorschriften für die Triazolylpyridine	160
5.4.1	Synthese von (Pyridin-2-yl)amidrazon (16)	160
5.4.2	Synthese von 2-(1,2,4-Triazol-5-yl)pyridin (17)	161
5.4.3	Synthese von 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (18)	163
5.4.4	Synthese von 2-(3-Ethyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (19)	164

5.4.5	Synthese von 2-(3-Propyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (20)	165
5.4.6	Synthese von 2-(3-Isopropyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (21)	166
5.4.7	Synthese von 2-(3-Butyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (22)	167
5.4.8	Synthese von 2-(3- <i>tert</i> -Butyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (23)	168
5.4.9	Synthese von 2-(3-Phenyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (24)	169
5.4.10	Synthese von 2-(3-(4-Methoxyphenyl)-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (25)	170
5.5	Synthese von Trimethylphosphan (26)	172
5.6	Synthese von RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ (27)	173
5.7	Synthesevorschriften für die Trimethylphosphankomplexe	174
5.7.1	Synthese von <i>trans</i> -[RuCl ₂ (PMe ₃) ₄] (28)	174
5.7.2	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-H) (29)	175
5.7.3	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-Me) (30)	176
5.7.4	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-Ph) (31)	177
5.7.5	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-PhOMe) (32)	178
5.7.6	Synthese von Ru(PMe ₃) ₂ (PP-PhOMe) ₂ (33)	180
5.7.7	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-Cyclopent) (34)	180
5.7.8	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-Br) (35)	181
5.7.9	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-NO ₂) (36)	182
5.7.10	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (TP-H) (37)	183
5.7.11	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (TP-Me) (38)	184
5.7.12	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (TP-Et) (39)	185
5.7.13	Synthese von RuCl(PMe ₃) ₃ (TP-Ph) (40)	186
5.8	Synthese von RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ (BP-Bu) (41)	188
5.9	Synthesevorschriften für die Trialkylphosphitkomplexe	189
5.9.1	Synthese von <i>trans</i> -{RuCl ₂ [P(OMe) ₃] ₄ } (42)	189
5.9.2	Synthese von <i>trans</i> -{RuCl ₂ [P(OEt) ₃] ₄ } (43)	190
5.9.3	Synthese von <i>trans</i> -{RuCl ₂ [P(OiPr) ₃] ₄ } (44)	190
5.9.4	Synthese von RuCl ₂ (PMe ₃) ₃ P(OiPr) ₃ (45)	191
5.9.5	Synthese von RuCl[P(OMe) ₃] ₃ (PP-NO ₂) (46)	192
5.9.6	Synthese von RuCl[P(OMe) ₃] ₃ (TP-Me) (47)	193
5.9.7	Synthese von RuCl[P(OMe) ₃] ₃ (PP-Me) (48)	194
5.10	Synthese von <i>trans</i> -{RuCl ₂ [P(OPh) ₃] ₄ } (49)	196
5.11	Synthesevorschriften für die Ionenaustauschreaktionen	197

5.11.1	Synthese von $\text{Ru}(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Br})$ (50)	197
5.11.2	Synthese von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$ (51)	198
5.11.3	Synthese von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})_2](\text{SbF}_6)_2$ (52)	199
5.11.4	Synthese von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})_2](\text{ClO}_4)_2$ (53)	199
5.11.5	Synthese von $\{\text{RuCl}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\}(\text{PF}_6)$ (54)	200
5.12	Vorschriften der Katalyseexperimente	202
5.12.1	Hydrierung von CO_2	202
5.12.2	Transfer-Hydrierung von Acetophenon	203
5.13	Vorgehen bei den theoretischen Berechnungen des Reaktionsmechanismus	204
6	Literaturverzeichnis	205
7	Anhang	213
7.1	Kristallstrukturdaten	213
7.1.1	Kristallstruktur von 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (18)	214
7.1.2	Kristallstruktur von 2-(3-Ethyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (19)	215
7.1.3	Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Ph})$ (31)	216
7.1.4	Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-PhOMe})$ (32)	217
7.1.5	Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Cyclopent})$ (34)	218
7.1.6	Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Br})$ (35)	219
7.1.7	Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-NO}_2)$ (36)	220
7.1.8	Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-H})$ (37)	221
7.1.9	Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-Me})$ (38)	222
7.1.10	Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-Et})$ (39)	223
7.1.11	Kristallstruktur von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{BP-Bu})$ (41)	224
7.1.12	Kristallstruktur von <i>trans</i> - $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\}$ (42)	225
7.1.13	Kristallstruktur von $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_3\text{P}(\text{OiPr})_3$ (45)	226
7.1.14	Kristallstruktur von <i>trans</i> - $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_4\}$ (49)	227
7.2	Koordinaten der berechneten Strukturen	228
7.3	Danksagung	265
7.3	Eidesstattliche Erklärung	266
7.5	Lebenslauf	267

Tabellenverzeichnis

1.1	Mögliche Technologien zur Reduktion des CO ₂ -Ausstoßes.	4
1.2	Katalytische Hydrierung von CO ₂ zu Ameisensäure oder Formiaten.	12
1.3	Katalytische Hydrierung von CO ₂ zu Formamiden.	14
3.1	Vergleich der ¹ H-Resonanzen der PP-Liganden	25
3.2	Vergleich der ¹³ C-Resonanzen der PP-Liganden	26
3.3	Vergleich der ¹⁵ N-Resonanzen von 2 und 13	28
3.4	Vergleich der ¹ H-Resonanzen der TP-Liganden	35
3.5	Vergleich der ¹³ C-Resonanzen der TP-Liganden	35
3.6	Vergleich der ¹⁵ N-Resonanzen von 17 und 18	36
3.7	Bindungslängen und -winkel von 41	41
3.8	Kopplungskonstanten im ³¹ P-NMR-Spektrum von RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ PP-Ph.	43
3.9	Auswahl und Vergleich der wichtigsten Bindungslängen und -winkel von 31, 32 und 35 – 39	49
3.10	Bindungslängen und -winkel von 34	50
3.11	Vergleich der ³¹ P-Resonanzen von 29 – 32 und 35 – 40	52
3.12	Vergleich der ¹⁵ N-Resonanzen von 29, 31 und 35 – 38	55
3.13	Elektronische und sterische Eigenschaften verschiedener Phosphorliganden	73
3.14	³¹ P-NMR-Daten der Rutheniumphosphitkomplexe 42 – 44 und 49	73
3.15	³¹ P-NMR-Daten von 45	75
3.16	Vergleich der ¹ H- und ¹³ C-Resonanzen von 46 – 48	76
3.17	Vergleich der ³¹ P-Resonanzen von 46 – 48	77
3.18	Hydrierung von CO ₂ mit literaturbekannten Komplexen.	87
3.19	Hydrierung von CO ₂ mit 35, 36 und 50 als Katalysatoren.	88
3.20	Hydrierung von CO ₂ mit 42 – 44, 49 und 51 – 53 als Katalysatoren.	89
3.21	Hydrierung von CO ₂ mit literaturbekannten Komplexen (Parameterset 2).	90

3.22	Hydrierung von CO ₂ mit 29 – 32 und 35 – 40	91
3.23	Hydrierung von CO ₂ mit 46 , 47 und 54	92
3.24	Transfer-Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mit RuCl ₂ (DMSO) ₄ , 27 – 32 und 35 – 40 als Katalysator.	94
3.25	Transfer-Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mit 42 – 44 , 49 und 46 – 47 als Katalysator.	97
3.26	Insertion von CO ₂ und Isomerisierung des Formiats bei 4 – 6	103
3.27	Metathese bei 8 – 9	105
3.28	Ergebnisse der Berechnungen von 35 als Präkatalysator.	109
3.29	Umlagerung des Hydridoliganden bei 3 – 3α	110
3.30	Insertion von CO ₂ und Isomerisierung des Formiats bei 4α – 6α	112
3.31	Metathese bei 8α – 9α	114
3.32	Ergebnisse der Berechnungen des alternativen Reaktionspfades.	116
3.33	Insertion von CO ₂ und Isomerisierung des Formiats bei 4 – 6	119
3.34	Isomerisierung des Formiats bei 7 – 8	121
3.35	Metathese bei 8 – 9	121
3.36	Ergebnisse der Berechnungen von 36 als Präkatalysator.	123
3.37	Insertion von CO ₂ und Isomerisierung des Formiats bei 4 – 6	125
3.38	Isomerisierung des Formiats bei 7 – 8	125
3.39	Metathese bei 8 – 9	126
3.40	Ergebnisse der Berechnungen von 29 als Präkatalysator.	127
3.41	Insertion von CO ₂ und Isomerisierung des Formiats bei 4 – 6	129
3.42	Isomerisierung des Formiats bei 7 – 8	129
3.43	Metathese bei 8 – 9	130
3.44	Ergebnisse der Berechnungen von 37 als Präkatalysator.	131
5.1	Reaktionsparameter der Hydrierung von CO ₂	202
7.1	Kristallstrukturdaten von 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (18 , 09220o).	214
7.2	Kristallstrukturdaten von 2-(3-Ethyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (19 , 10136o).	215
7.3	Kristallstrukturdaten von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP–Ph) (31 , 1059o).	216
7.4	Kristallstrukturdaten von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP–PhOMe) (32 , 10157o).	217
7.5	Kristallstrukturdaten von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP–Cyclopent) (34 , 10149o).	218
7.6	Kristallstrukturdaten von RuCl(PMe ₃) ₃ (PP–Br) (35 , 1047o).	219

7.7	Kristallstrukturdaten von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP}-\text{NO}_2)$ (36 , 1053o).	220
7.8	Kristallstrukturdaten von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP}-\text{H})$ (37 , 1255o).	221
7.9	Kristallstrukturdaten von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP}-\text{Me})$ (38 , 1098o).	222
7.10	Kristallstrukturdaten von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP}-\text{Et})$ (39 , 10203o).	223
7.11	Kristallstrukturdaten von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{BP}-\text{Bu})$ (41 , 09185o).	224
7.12	Kristallstrukturdaten von <i>trans</i> - $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe}_3)]_4\}$ (42 , 1112o).	225
7.13	Kristallstrukturdaten von $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_3\text{P}(\text{OiPr}_3)$ (45 , 10240o).	226
7.14	Kristallstrukturdaten von <i>trans</i> - $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_4\}$ (49 , 10233o).	227
7.15	Koordinaten von 29-1	228
7.16	Koordinaten von 29-2	229
7.17	Koordinaten von 29-3	229
7.18	Koordinaten von 29-4	230
7.19	Koordinaten von 29-TS ₄₋₅	230
7.20	Koordinaten von 29-5	231
7.21	Koordinaten von 29-TS ₅₋₆	231
7.22	Koordinaten von 29-6	232
7.23	Koordinaten von 29-7	232
7.24	Koordinaten von 29-TS ₇₋₈	233
7.25	Koordinaten von 29-8	233
7.26	Koordinaten von 29-TS ₈₋₉	234
7.27	Koordinaten von 29-9	234
7.28	Koordinaten von 35-1	235
7.29	Koordinaten von 35-2	236
7.30	Koordinaten von 35-3	236
7.31	Koordinaten von 35-4	237
7.32	Koordinaten von 35-TS ₄₋₅	237
7.33	Koordinaten von 35-5	238
7.34	Koordinaten von 35-TS ₅₋₆	238
7.35	Koordinaten von 35-6	239
7.36	Koordinaten von 35-7	239
7.37	Koordinaten von 35-TS _{6-7b}	240
7.38	Koordinaten von 35-7b	240
7.39	Koordinaten von 35-7c	241

7.40	Koordinaten von 35-TS ₇₋₈	241
7.41	Koordinaten von 35-8	242
7.42	Koordinaten von 35-TS ₈₋₉	242
7.43	Koordinaten von 35-9	243
7.44	Koordinaten von 35-TS _{3-3α}	243
7.45	Koordinaten von 35-3α	244
7.46	Koordinaten von 35-4α	244
7.47	Koordinaten von 35-TS _{4α-5α}	245
7.48	Koordinaten von 35-5α	245
7.49	Koordinaten von 35-TS _{5α-6α}	246
7.50	Koordinaten von 35-6α	246
7.51	Koordinaten von 35-7α	247
7.52	Koordinaten von 35-TS _{7α-8α}	247
7.53	Koordinaten von 35-8α	248
7.54	Koordinaten von 35-TS _{8α-9α}	248
7.55	Koordinaten von 35-9α	249
7.56	Koordinaten von 36-1	250
7.57	Koordinaten von 36-2	251
7.58	Koordinaten von 36-3	251
7.59	Koordinaten von 36-4	252
7.60	Koordinaten von 36-TS ₄₋₅	252
7.61	Koordinaten von 36-5	253
7.62	Koordinaten von 36-TS ₅₋₆	253
7.63	Koordinaten von 36-6	254
7.64	Koordinaten von 36-7	254
7.65	Koordinaten von 36-TS ₇₋₈	255
7.66	Koordinaten von 36-8	255
7.67	Koordinaten von 36-TS ₈₋₉	256
7.68	Koordinaten von 36-9	256
7.69	Koordinaten von 36-7c	257
7.70	Koordinaten von 37-1	258
7.71	Koordinaten von 37-2	259
7.72	Koordinaten von 37-3	259

7.73 Koordinaten von 37-4	260
7.74 Koordinaten von 37-TS₄₋₅	260
7.75 Koordinaten von 37-5	261
7.76 Koordinaten von 37-TS₅₋₆	261
7.77 Koordinaten von 37-6	262
7.78 Koordinaten von 37-7	262
7.79 Koordinaten von 37-TS₇₋₈	263
7.80 Koordinaten von 37-8	263
7.81 Koordinaten von 37-TS₈₋₉	264
7.82 Koordinaten von 37-9	264

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zunahme der CO ₂ -Konzentration in der Atmosphäre.	2
1.2	CO ₂ -Emissionen nach Herkunft.	2
1.3	Verlauf der weltweiten CO ₂ -Emission nach Ländern.	3
1.4	Spektrum der möglichen Synthesen mit CO ₂ als Reaktand.	6
1.5	Mögliche Produkte bei der Hydrierung von CO ₂	7
1.6	Konzept zur Verwendung von HCO ₂ H als Wasserstoffspeicher.	9
1.7	Phasendiagramm von CO ₂	10
2.1	Auswahl der möglichen Substitution am Azolylpyridin.	16
2.2	Katalytische Transfer-Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.	16
3.1	Synthese von 1	18
3.2	Synthese von 2	18
3.3	Synthese der alkyl- und arylsubstituierten Pyrazolylpyridine 3 , 4 und 6 – 12	19
3.4	Synthese von 13	19
3.5	Synthese von 14	20
3.6	Synthese von 15	20
3.7	¹ H-NMR-Spektrum von 8	21
3.8	¹³ C-NMR-Spektrum von 8	22
3.9	HMQC-Spektrum von 8	23
3.10	¹ H, ¹ H-COSY-Spektrum von 8	23
3.11	¹⁵ N-HMBC-NMR-Spektrum von 13	27
3.12	¹⁵ N-HMBC-NMR-Spektrum von 2 mit Tautomeren.	28
3.13	Synthese von 16	29
3.14	Additions-Eliminierungs-Reaktion bei der Synthese von 17	29
3.15	Intermolekulare Kondensationsreaktion bei der Synthese der alkyl- und arylsubstituierten Triazolylpyridine 17 – 25	30

3.16	Additions-Eliminierungs-Reaktion bei der Synthese der alkyl- und arylsubstituierten Triazolylpyridine 18 – 25	30
3.17	Festkörperstrukturen von 18 und 19	31
3.18	Räumlicher Aufbau und Elementarzelle von 18	31
3.19	Räumlicher Aufbau und Elementarzelle von 19	32
3.20	¹ H-NMR-Spektrum von 19	33
3.21	¹³ C-NMR-Spektrum von 19	33
3.22	¹⁵ N-HMBC-NMR-Spektrum von 18	36
3.23	IR-Spektrum von 20	37
3.24	IR-Spektrum von 12	38
3.25	Festkörperstruktur von 41	40
3.26	Bildung der Konformere A, B, C und D ausgehend von RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ und 11	42
3.27	³¹ P-NMR-Spektrum von RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ PP-Ph.	43
3.28	³¹ P-NMR-Spektrum von 28	45
3.29	Syntheseroute der Ligandenaustauschreaktionen von 28 mit Azolylpyridinen.	46
3.30	Festkörperstrukturen von 31 , 32 , 35 und 36	47
3.31	Festkörperstrukturen von 37 , 38 und 39	48
3.32	Festkörperstruktur von 34	50
3.33	¹ H-NMR-Spektrum von 35	51
3.34	¹³ C-NMR-Spektrum von 35	53
3.35	HMQC-Spektrum von 35	53
3.36	³¹ P-NMR-Spektrum von 35	54
3.37	¹⁵ N-HMBC-NMR-Spektrum von 35	55
3.38	IR-Spektrum von 29	56
3.39	ESI-Massenspektrum und Fragmentsimulation von 29	57
3.40	ESI-Massenspektrum und Fragmentsimulation von 30	58
3.41	ESI-Massenspektrum und Fragmentsimulation von 35	59
3.42	ESI-Massenspektrum und Fragmentsimulation von 36	60
3.43	CID-Messungen von 29 , 30 , 35 und 36	61
3.44	Geometrische Anordnung des Protons H1 bei 33	62
3.45	³¹ P-NMR-Spektrum von 33	63
3.46	¹ H-NMR-Spektrum von 33	63
3.47	Disproportionierungsreaktion bei der Synthese von 32	64

3.48	^1H -NMR-Spektrum von 36 und $[\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PPH}-\text{NO}_2)]^+\text{BF}_4^-$	65
3.49	^{31}P -NMR-Spektrum von 36 und $[\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PPH}-\text{NO}_2)]^+\text{BF}_4^-$	65
3.50	Synthese von 50	66
3.51	^1H -NMR-Spektrum von 35 und 50	67
3.52	^{13}C -NMR-Spektrum von 35 und 50	68
3.53	^{31}P -NMR-Spektrum von 35 und 50	68
3.54	Postulierte Struktur von 52	69
3.55	^1H -NMR-Spektrum von 52	70
3.56	^{13}C -NMR-Spektrum von 52	70
3.57	^{31}P -NMR-Spektrum von 52	71
3.58	Festkörperstrukturen von 42 , 49 und 45	74
3.59	Syntheseroute der Ligandenaustauschreaktionen von 42 mit Azolylpyridinen.	75
3.60	^1H -NMR-Spektrum von 46	77
3.61	^{13}C -NMR-Spektrum von 46	78
3.62	^{31}P -NMR-Spektrum von 46	78
3.63	^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von 46	79
3.64	IR-Spektrum von 46	80
3.65	^{31}P -NMR-Spektrum von 54	81
3.66	Reaktionsgleichung der Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure.	82
3.67	Postulierte Reaktionsmechanismen in Anwesenheit von Alkoholen.	83
3.68	Temperatur- und Druckverlauf beim Aufheizen des Reaktionsgemischs.	84
3.69	Zeitabhängiger Verlauf der TON.	85
3.70	Temperaturabhängigkeit des Umsatzes bei der Hydrierung von CO_2	86
3.71	Druckabhängigkeit des Umsatzes bei der Hydrierung von CO_2	86
3.72	Reaktionsmechanismus der katalytischen Transfer-Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.	93
3.73	Ausbeuteverlauf bei der Transfer-Hydrierung von Acetophenon mit $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$, 27 – 32 und 35 – 36 als Katalysator.	95
3.74	Ausbeuteverlauf bei der Transfer-Hydrierung von Acetophenon mit 28 und 37 – 40 als Katalysator.	96
3.75	Ausbeuteverlauf bei der Transfer-Hydrierung von Acetophenon mit 42 – 44 , 49 , 46 und 47 als Katalysator.	97

3.76	Postulierter Reaktionsmechanismus für die Hydrierung von CO ₂ an Ir- oder Ru-Komplexen in wässriger Lösung.	98
3.77	Mögliche Übergangsstufen bei der σ -Metathesereaktion.	99
3.78	Reaktionsmechanismus für die Hydrierung von CO ₂ mit σ -Metathesereaktion. . .	99
3.79	Postulierter Mechanismus für die auf Azolyipyridin basierenden Komplexe.	100
3.80	Bildung des Katalysators 3 aus dem Präkatalysator 1 (35)	101
3.81	Koordination von CO ₂	102
3.82	Bildung des η^2 (H,O)-gebundenen Formiats.	102
3.83	Isomerisierung des Formiats.	103
3.84	Koordination von H ₂	104
3.85	Zweite Isomerisierung des Formiats.	104
3.86	Metathese.	105
3.87	Dissoziation von HCO ₂ H und Rückbildung des Katalysators 3	105
3.88	Isomerisierung des Formiats (zweiter Reaktionspfad).	106
3.89	Koordination von H ₂ (zweiter Reaktionspfad).	106
3.90	Bildung eines η^2 -Formiat-Komplexes.	107
3.91	Energieprofil ausgehend von 35 als Präkatalysator.	108
3.92	Umlagerung des Hydridoliganden.	110
3.93	Koordination von CO ₂ (Reaktionspfad α).	111
3.94	Insertion von CO ₂ in die Ru–H-Bindung (Reaktionspfad α).	111
3.95	Isomerisierung des Formiats (Reaktionspfad α).	112
3.96	Koordination von H ₂ (Reaktionspfad α).	112
3.97	Zweite Isomerisierung des Formiats (Reaktionspfad α).	113
3.98	Metathese (Reaktionspfad α).	113
3.99	Dissoziation von HCO ₂ H und Rückbildung des Katalysators 3α (Reaktionspfad α).	114
3.100	Bildung des η^2 -Formiat-Komplexes (Reaktionspfad α).	114
3.101	Energieprofil des alternativen Reaktionspfades ausgehend von 35 als Präkatalysator.	115
3.102	Vergleich der Reaktionspfade ausgehend von 35 als Präkatalysator.	117
3.103	Übergang zwischen den Reaktionspfaden über den η^2 -Formiat-Komplex.	118
3.104	Energiediagramm der IRC-Rechnung der Metathese.	118
3.105	Berechnete Strukturen ausgehend von 36 als Präkatalysator.	120
3.106	Energieprofil ausgehend von 36 als Präkatalysator.	122
3.107	Berechnete Strukturen ausgehend von 29 als Präkatalysator.	124

3.108	Energieprofil ausgehend von 29 als Präkatalysator.	126
3.109	Berechnete Strukturen ausgehend von 37 als Präkatalysator.	128
3.110	Energieprofil ausgehend von 37 als Präkatalysator.	130
3.111	Vergleich der Energieprofile ausgehend von 35, 36, 29 und 37 als Präkatalysatoren.	133
4.1	Substitution der 4-Position des Pyrazols mit einer wasserlöslichen Sulfongruppe.	138
4.2	Möglichkeiten zur Heterogenisierung der homogenen Komplexe.	139
5.1	Beispiel einer ^1H -NMR-Messung zur Bestimmung der Ausbeute.	203

Abkürzungsverzeichnis

BP	Bipyrazolylpyridin
bpy	2,2'-Bipyridin
COD	1,5-Cyclooctadien
DBN	1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dcpb	1,4-Bis(dicyclohexylphosphino)butan
dcpe	1,4-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
dippe	1,4-Bis(diisopropylphosphino)ethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppb	1,4-Bis(diphenylphosphino)butan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	1,4-Bis(diphenylphosphino)methan
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
hfacac	Hexafluoroacetylacetonat
IL	ionic liquid
NEt ₃	Triethylamin
NBD	Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (Norbornadien)
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
phen	Phenanthrolin
PNP	2,6-Bis(di-tert-butylphosphinomethyl)pyridin
PP	Pyrazolylpyridin
PPh ₃	Triphenylphosphan
PTFE	Polytetrafluorethylen
Py	Pyridin
THF	Tetrahydrofuran

TP	Triazolylpyridin
TP	Tris(pyrazolyl)borat
TPPMS	Triphenylphosphanmonosulfat
TPPTS	Triphenylphosphantrisulfat
CID	Collision-Induced Dissociation
ESI	Electrospray Ionization
HRMS	High-Resolution Mass Spectrometry
MALDI-TOF-MS	Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Time-of-flight Mass Spec- trometry
RT	Raumtemperatur
TOF	Turnover Frequency
TON	Turnover Number
IR	Infrarot
ATR	Attenuated Total Reflection
FT	Fourier-Transformation
m	medium
s	strong
w	weak
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett
δ	chemische Verschiebung in ppm
hept	Heptett
HMBC	Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence spectroscopy
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante in Hz
m	Multiplett
ppm	parts per million
q	Quartett

quint	Quintett
s	Singulett
t	Triplett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
E_{elec}	elektronische Energie
G_{R}	freie Energie unter Reaktionsbedingungen
ZPE	Zero-Point Correction
COSMO	Conductor-like Screening Model
DPCM	Dielectric Polarizable Continuum Model

1 Einleitung

1.1 Kohlenstoffdioxid

Kohlenstoffdioxid (CO_2) ist mit $6.7 \cdot 10^{11}$ t die am häufigsten in der Erdatmosphäre vorkommende Kohlenstoffquelle und stellt damit den primären Kohlenstoffbaustein für die Produktion von Biomasse und somit für das Leben selbst dar.^[1-3] Mit einem Gehalt von nur 0.03 Volumenprozent an CO_2 in der Luft übersteigt der in dieser Form vorhandene Kohlenstoff den im gesamten Tier- und Pflanzenreich enthaltenen um ein Vielfaches.^[1] Die Zunahme der Konzentration an CO_2 in der Atmosphäre ausgehend von 278 ppm vor der industriellen Revolution zu 390 ppm im Jahr 2011 (Abbildung 1.1) ist maßgeblich auf die Verwendung kohlenstoffbasierter fossiler Brennstoffe zurückzuführen (Abbildung 1.2).^[4, 5] Diese Ressourcen — Kohle, Erdgas und Öl — stellen damit 80–85 % der weltweiten Energieträger dar und werden auch noch mittelfristig eine wichtige Rolle spielen (Abbildung 1.3).^[6] Durch das nach wie vor ungebremste Wirtschaftswachstum von z.B. China oder Indien wird die Energienachfrage deutlich zunehmen, so dass bis zum Jahr 2030 mit einem weltweiten Anstieg der CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre von 50–100 % gerechnet wird.^[5] Die OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*) rechnet für die Energiebedürfnisse der OECD-Länder mit einer Wachstumsrate von 0.7 % pro Jahr und für alle Nicht-OECD-Länder mit 2.5 % pro Jahr. Als Konsequenz des zunehmenden Verbrauchs wird bis zum Ende des 21. Jahrhunderts mit einer CO_2 -Konzentration von ca. 570 ppm in der Atmosphäre gerechnet.^[7]

1.2 Klimaproblematik

Die zunehmende Konzentration von CO_2 in der Atmosphäre führt durch das Rückhalten der von der Erde reflektierten Wärmestrahlung zu einer Zunahme der atmosphärischen Temperatur — dem sogenannten Treibhauseffekt.^[5] Die thermische Veränderung der Atmosphäre führt unweigerlich zu einem Temperaturanstieg der Erdoberfläche und der Meere. Der dadurch resultierende Anstieg des Meeresspiegels stellt eine erhebliche Bedrohung für die Küstenbereiche dar.^[2] Für die Stabilisierung des Treibhauseffekts und damit der Abwendung einer Temperaturzunahme der Atmosphäre wird

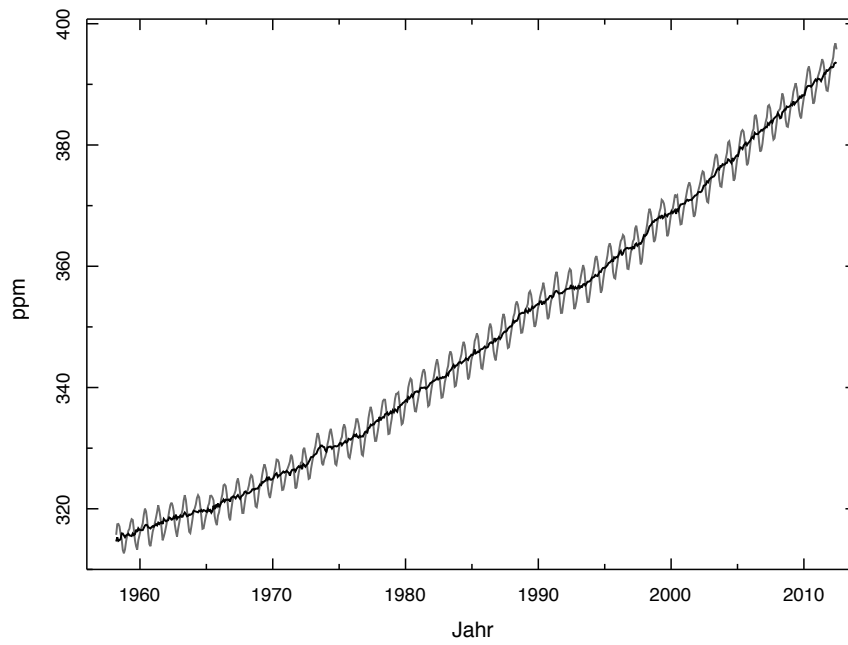


Abbildung 1.1: Zunahme der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre.^[4]

graue Linie: jahreszeitliche Schwankungen, schwarze Linie: bereinigter Wert.

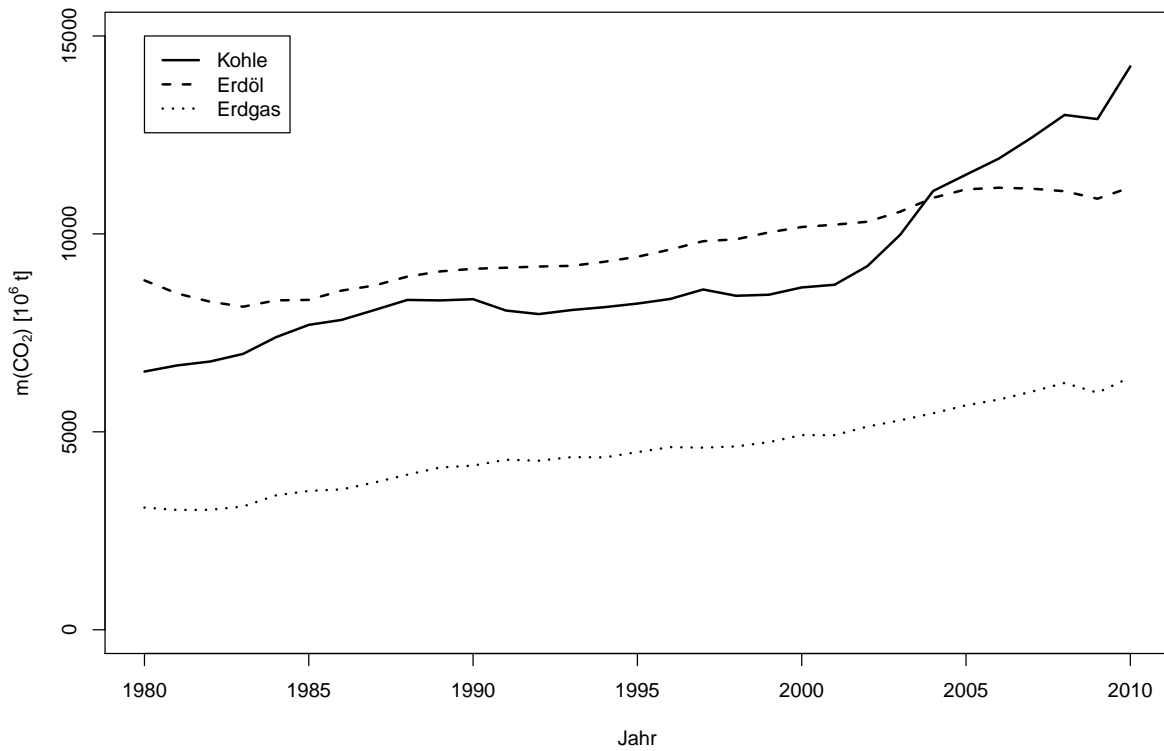


Abbildung 1.2: CO₂-Emissionen nach Herkunft.^[6]

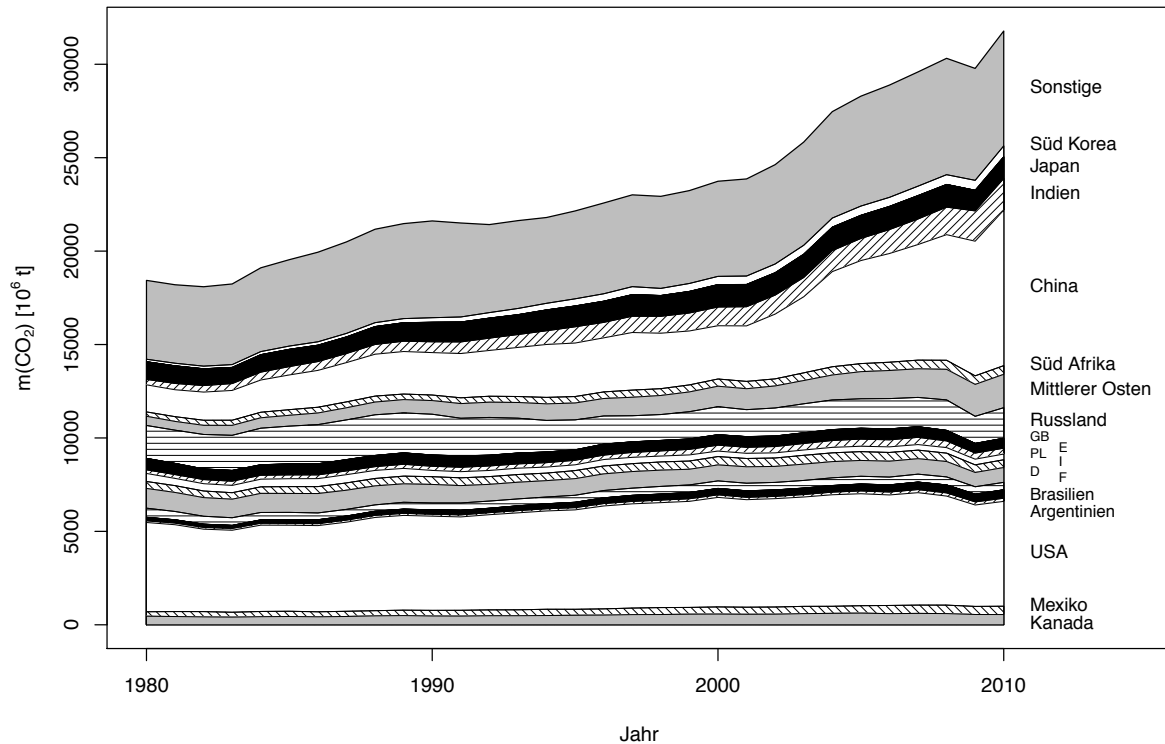


Abbildung 1.3: Verlauf der weltweiten CO₂-Emission nach Ländern.^[6]

selbst bei sofortigem Eingreifen mit einer Zeitverzögerung der Ergebnisse von Jahrhunderten gerechnet.^[5] Die IEA (Internationale Energieagentur) prognostiziert in diesem Fall ein Ansteigen der weltweiten Durchschnittstemperatur um bis zu 6°C.^[8] Um das ambitionierte, international vereinbarte Ziel der Begrenzung des Anstiegs der weltweiten Durchschnittstemperatur auf 2°C erreichen zu können, müssen Politik, Forschung und Industrie Methoden zur Kontrolle der CO₂-Produktion und -Emission erarbeiten. In Tabelle 1.1 sind einige Beispiele zur Reduktion der CO₂-Emissionen aufgelistet. Von den hier genannten Technologien vermag keine alleine — weder kurz- noch mittelfristig — die zur Stabilisierung notwendigen Mengen zu binden. Nur eine effiziente Mischung der unterschiedlichen Methoden kann eine sinnvolle Reduktion der CO₂-Ausstoßung bei für alle Teilnehmer tragbaren Kosten, d.h. ohne das Wirtschaftswachstum zu lähmen, herbeiführen.^[2]

1.3 CO₂ als Rohstoff für die chemische Industrie

In Anbetracht der steigenden Rohölpreise gewinnen erneuerbare Energien und alternative Kohlenstoffquellen nicht nur für die chemische Industrie zunehmend an Interesse. Die Hauptpfeiler bei dieser Strategie bilden die Umsetzung von CO₂ zur Erzeugung chemischer Produkte (CCRS: *Carbon dioxide Capture and Reuse*), sowie die dauerhafte Fixierung von CO₂ (CCS: *Carbon dioxide Capture and*

Tabelle 1.1: Mögliche Technologien zur Reduktion des CO₂-Ausstoßes.^[2]

Technologie	Anwendungsgebiete	Bemerkung
Effizienz	Energieerzeugung	Erhöhung des Wirkungsgrades bei der Umwandlung von chemischer in elektrische Energie von 32 % auf 50 % erwartet
	Ausnutzung aller vorhandenen Energiequellen	Zusätzliche Einsparungen durch verantwortlichen Umgang
Alternative Brennstoffe	Umstellung von Kohle auf Gas	Geringere Emissionen an kg CO ₂ pro kWh elektrischer Energie (Kohle 100 %, Öl 75 %, Gas 50 %)
Moderne Technologien zur Energieerzeugung	Kohle- und Brennstoffvergasung IGCC, engl. <i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>	Abspaltung und Weiterverwendung des erzeugten CO ₂
Kohlenstoffarme Energiequellen	Kernenergie	Durch Kernenergie erzeugter Strom für Industriesektoren mit intensivem Strombedarf
Fortwährende Energiequellen	Solar-, Wind-, Hydro- und Geothermalenergie	Möglichkeiten und Kapazitäten hängen von der geographischen Lage des Landes ab
Nachwachsende Rohstoffe	Verwendung von Biomasse als Energiequelle	Anzucht terrestrischer und mariner Biomasse zur Erzeugung gasförmiger oder flüssiger Treibstoffe für die Fortbewegung
Abscheidung und Speicherung von industriell erzeugtem CO ₂	CCS, engl. <i>Carbon dioxide Capture and Storage</i>	Großes Potential zur Lagerung von CO ₂ , abhängig von geologischen Gesteinsformationen, sehr energieaufwändig, würde Verwendung fossiler Brennstoffe sogar beschleunigen
Abscheidung und Umwandlung von industriell erzeugtem CO ₂	CCR, engl. <i>Carbon dioxide Capture and Reuse</i>	Mögliche Einnahmequellen für die chemische, technologische oder biologische Verwendung des Abfallprodukts CO ₂ zur Erzeugung neuer Wertstoffe

Storage). Sie führen zur Reduktion der Emissionen und zur Wiederverwendung von CO₂. Durch die konsequente Entwicklung neuer Methoden zur Umwandlung von CO₂ und Erneuerung bestehender Verfahren kann zwar eine Verringerung der Emissionen erreicht werden, wohl aber nicht die gesamte Problematik des Treibhauseffektes gelöst werden, da lediglich 10 % des gesamten CO₂-Ausstoßes auf die chemische Industrie zurückzuführen sind. Aufgrund der extremen Kosten welche eine vollständig kohlenstoffneutrale Chemieindustrie mit sich bringen würde, wird mittelfristig eine realistische Einsparung von maximal 7 % erwartet. Durch die Entwicklung effizienter Technologien zur Konvertierung von CO₂ in energiereiche Treibstoffe könnte hingegen ein wesentlich höherer Anteil an CO₂-Einsparungen erreicht werden.^[2]

Aktuell werden mehr als 110 Mio. Tonnen an CO₂ zur Erzeugung von Chemikalien verwendet. Dies entspricht ungefähr 1 % des jährlichen, anthropogenen Ausstoßes in die Atmosphäre.^[3] Die direkte Nutzung von CO₂ als Industriegas ist vielfältig und reicht von der Kohlensäure in der Getränkeindustrie, der Verwendung als Schutzgas in der Lebensmittelindustrie, über Anwendungen als Kühl- und Kältemittel, als Reinigungsmittel in der Textilreinigung, in Feuerlöschern, als Extraktionsmittel bis hin zum Imprägnieren von Holz. Die derzeitige direkte Nutzung von CO₂ als Industriegas beläuft sich auf ca. 20 Mio. Tonnen pro Jahr.^[9] Als CO₂-Quellen dienen natürliche Vorkommen, sowie die Rückgewinnung bei industriellen Prozessen. Aufgrund der hierbei erhaltenen unterschiedlichen Reinheiten und der damit verbundenen Abspaltung spezifischer Stoffe wie z.B. Katalysatorgifte variieren die Preise deutlich.^[2] Bei der chemischen Umsetzung von CO₂ als Industriegas dient das reichlich vorhandene Molekül als günstiger und nicht giftiger C₁-Baustein.

Der Einsatz von CO₂ als Reaktionspartner ist zwar keine grundlegend neue Entwicklung, aber findet dennoch nur bei wenigen industriellen Prozessen eine Anwendung. Der Grund hierfür ist auf die thermodynamische Stabilität von CO₂ ($\Delta H_f = -393.77 \text{ kJ/mol}$)^[1] und damit auf die Notwendigkeit der Kombination mit reaktiven bzw. reduktiven Reaktionspartnern wie z.B. Wasserstoff oder Epoxiden zur Umwandlung von CO₂ zurückzuführen (Abbildung 1.4).^[10] So wird z.B. die Kolbe-Schmitt-Synthese von Salicylsäure aus Natriumphenolat und CO₂, welche Adolph Kolbe bereits 1860 beschrieben hatte, auch heute noch technisch eingesetzt.^[9] Die unter hohem Druck durchgeführte Harnstoffproduktion aus CO₂ und Ammoniak ist mit einer Produktionsmenge von 146 Mio. Tonnen mengenmäßig am bedeutsamsten. Das hierfür verwendete CO₂ (107 Mio. Tonnen) wird dabei direkt aus der Synthesegaserzeugung für die Ammoniakproduktion entnommen.^[9] Mit einem Verbrauch von 70 000 Tonnen an CO₂ stellt die Produktion von Polypropylencarbonat die drittgrößte industrielle Verwendung dar.^[3] Die Wirtschaftlichkeit der hier genannten Verfahren ist vornehmlich darauf zurückzuführen, dass für die Produktbildung keine zusätzlichen reduktiven Schritte notwendig sind.

1.4 Hydrierung von CO₂

In den letzten Jahren wurden mit zunehmendem Interesse auch neue Einsatzmöglichkeiten wie z.B. die Hydrierung von CO₂ für die Herstellung von Methanol und dessen Folgeprodukten erforscht (Abbildung 1.5). Dies gilt im besonderen Maße für die als Treibstoffersatz im *Methanol-to-Gasoline*-Prozess hergestellten Kohlenwasserstoffe oder Kraftstoffzusätze wie Dimethylether oder *tert*-Butylmethylether.^[10]

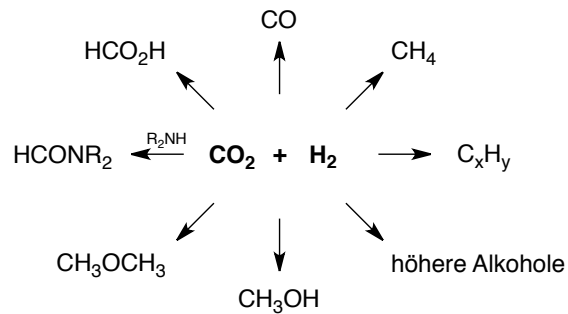


Abbildung 1.5: Mögliche Produkte bei der Hydrierung von CO₂.^[10]

Die Herstellung von Methan im Sabatier-Prozess ist ein weiteres Konzept zur Umsetzung von CO₂. Die Hydrierung mit elementarem Wasserstoff findet hierbei an Nickelkatalysatoren zu Methan und Wasser statt. Der benötigte Wasserstoff könnte mit Energie aus erneuerbaren Energiequellen wie Windkraft oder Solarenergie durch Elektrolyse erzeugt werden. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die Möglichkeit zur Einspeisung des gebildeten Methans in das bereits vorhandene Erdgasnetz wodurch logistische Kosten reduziert werden könnten.^[12] Zur Hydrierung von CO₂ wurden bisher verschiedene Ansätze sowohl mit heterogenen als auch homogenen Systemen entwickelt. Unter den heterogen geführten Katalysen wurden erfolgreiche Ergebnisse zur Synthese von Kohlenwasserstoffen oder Ameisensäure vornehmlich mit auf Ruthenium, Kupfer oder Gold basierenden Katalysatoren erhalten.^[13–18] Die Pionierarbeiten auf dem Gebiet der homogenen Katalyse von Jessop und Leitner zwischen 1990 und 2000 führten in den darauffolgenden Jahren zu hochaktiven Katalysatoren für die Synthese von Ameisensäure und Formiaten,^[19–22] zur direkten Reduktion von CO₂ mit Silanen zu Methanol^[23] oder zur Entwicklung von Katalysatoren für die Synthese und Zersetzung von Ameisensäure.^[3, 24–27] Um die positiven Eigenschaften der leichten Abtrennung heterogener und der hohen Aktivität und Selektivität homogener Katalysatoren zu vereinen, wurden verschiedene Verfahren zur Immobilisierung homogener Katalysatoren oder zur Verwendung "grüner" Lösungsmittel (ionische Flüssigkeiten, überkritisches CO₂) untersucht.^[28–31]

1.5 Ameisensäure und ihre Verwendung als Wasserstoffspeicher

Seit über 20 Jahren hat das Interesse an der Hydrierung von CO_2 zur Bildung von Ameisensäure, Alkylformiaten und Formamiden zugenommen.^[3] Auf traditionellem Weg wird Ameisensäure heutzutage industriell durch Hydrolyse von Methylformiaten, welche durch die Carboxylierung von Methanol erhalten werden, im Maßstab von mehr als 500 000 t/a synthetisiert.^[3, 26] Obwohl es eine starke, korrosive Säure ist, existieren etablierte Verfahren zur gefahrlosen Lagerung und Transport und sie ist in verdünnter Form sogar als Nahrungszusatzstoff zugelassen.^[26] Besonders zur homogen katalysierten Synthese von Ameisensäure konnte eine Vielzahl an Organometallkomplexen entwickelt werden, welche bei Temperaturen unter 100°C und teilweise auch bei niedrigen Drücken erfolgreich arbeiten.^[3] Gelingt die Umsetzung in großtechnischen Verfahren, so könnte ein signifikantes wirtschaftliches Interesse zur günstigen Synthese von Ameisensäure mit vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten in der Leder- oder Kautschukindustrie, gedeckt werden.^[30] Zudem wird Ameisensäure auch zur Synthese unterschiedlicher Chemikalien für die Herstellung von z.B. Fasern oder Süßstoffen verwendet.^[10] Besonders die Anwendung als Wasserstoffspeicher für Brennstoffzellen in diversen kleinen bis großtechnischen Anlagen von z.B. tragbaren Computern über Kraftfahrzeuge bis hin zu Unterseebooten und Raumschiffen, bietet ein hohes wirtschaftliches Potential.^[26] So würde flüssige Ameisensäure mit einem hohen Wasserstoffgehalt von $53 \text{ g}(\text{H}_2) \text{ L}^{-1}$ als Wasserstoffspeicher gegenüber verflüssigtem oder gasförmigen Wasserstoff eine deutlich sicherere Handhabung ermöglichen.^[26] Die Substitution traditioneller Treibstoffe durch Ameisensäure hätte zudem den Vorteil, dass nahezu alle bisherigen logistischen Transport- und Bereitstellungsverfahren flüssiger Kraftstoffe weiter verwendet werden könnten.

Das Konzept der Wasserstoffspeicherung mittels Ameisensäure nach Beller und Laurency sieht eine katalytische Hydrierung von CO_2 in Anwesenheit von Triethyl- oder Dimethylamin zur Bildung des azeotropen Gemischs aus Ameisensäure und Amin vor. Bei Energiebedarf soll mit einem weiteren Katalysatorsystem das so hergestellte Gemisch unter Freisetzung des zur Energieerzeugung notwendigen Wasserstoffs zersetzt werden (Abbildung 1.6). Bei diesen Katalysatoren handelt es sich vornehmlich um relativ einfach aufgebaute Ru(II)-Komplexe welche besonders hohe TOF-Werte von bis zu $3\,630 \text{ mol H}_2 \text{ pro mol Katalysator und Stunde}$ erreichen.^[32, 33]

Bei der Synthese von HCO_2H handelt es sich um eine endergonische Reaktion.^[10]



Um das Gleichgewicht auf die Seite der Produkte zu verlagern ist es notwendig, dem System eine anorganische oder organische Base zuzuführen.^[34] Bei Zugabe einer anorganischen Base entsteht das

entsprechende Formiat-Salz, sodass eine starke Säure zur Regenerierung der gewünschten Ameisensäure notwendig wird.^[10] Bei Verwendung organischer Basen ist die Freisetzung der Ameisensäure aus dem gebildeten Addukt oftmals schwierig oder energieaufwändig.^[26, 30]

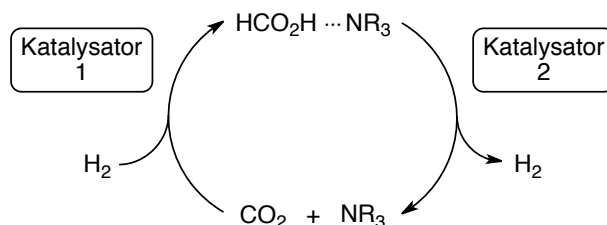


Abbildung 1.6: Konzept zur Verwendung von HCO₂H als Wasserstoffspeicher.^[26]

1.6 Katalysatorentwicklung zur homogenen Hydrierung von CO₂

Die ersten Erfolge bei der homogen katalysierten Hydrierung von CO₂ wurden bereits 1976 von der Gruppe um Inoue *et al.* mit dem Wilkinson Katalysator RhCl(PPh₃)₃ erhalten.^[35] Diese Reaktionen wurden in DMSO bzw. MeOH in Anwesenheit von NEt₃ durchgeführt und es konnte ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Aktivität des Katalysators und Wahl des Lösungsmittels festgestellt werden. Hierbei wurde der intermediär gebildete Komplex RhCl(PPh₃)₂(NEt₃) beobachtet, welcher als Vorstufe für die eigentliche aktive Spezies identifiziert wurde.^[10] Durch Variation des Ligandensystems des Wilkinson Katalysators konnten Graf und Leitner 1992 vielversprechende Ergebnisse für die Umsetzung bei Raumtemperatur und geringen H₂/CO₂-Drücken erhalten.^[36, 37] Ein weiterer Meilenstein bei der Entwicklung geeigneter Katalysatoren gelang schließlich Noyori *et al.* mittels Ru(II)-Komplexen wie z.B. RuCl₂(PMe₃)₄ oder RuH₂(PMe₃)₄ bei einer Umsetzung in überkritischem CO₂.^[38, 39] Die hohe Aktivität der Katalysatoren in diesen Systemen mit TON-Werten von bis zu 7 200 wird auf eine erhöhte Löslichkeit von H₂ in überkritischem CO₂ zurückgeführt.^[3] Daraufhin wurden weitere Untersuchungen zur Auswirkung unterschiedlicher Phosphane auf die so *in situ* gebildeten Ru-Komplexe durchgeführt.^[40] Mit RuCl(OAc)(PMe₃)₄ gelang es Jessop *et al.* TON-Werte von bis zu 28 500 bei TOF = 95 000 h⁻¹ zu erreichen.^[34] Die gegenüber RuCl₂(PMe₃)₄ vierfach höhere Aktivität basiert bei diesem Komplex auf seiner hohen Löslichkeit in überkritischem CO₂.^[3]

1.6.1 Katalytische Umsetzung in überkritischem CO₂

Bei überkritischen Flüssigkeiten (SCE, engl. *supercritical fluid*) handelt es sich um Substanzen welche eine Temperatur und einen Druck jenseits ihrer kritischen Parameter aufweisen.^[41] In diesem

Zustand bildet sich durch Erhöhung des Drucks keine flüssige Phase durch Kondensation. Überkritische Flüssigkeiten besitzen hohe Lösungsfähigkeiten die durch Variation des Drucks gezielt gesteuert werden können. Sie weisen im Vergleich zu normalen Lösungsmitteln einen erhöhten Massen- und Wärmetransport auf. Aufgrund ihrer hohen Volatilität können Produkte durch einfaches Abdampfen des Lösungsmittels rückstandslos isoliert werden. Ihre vollständige Durchmischung mit anderen Gasen ermöglicht die gasförmigen und/oder flüssigen Edukte und Katalysatoren in der gleichen Phase zusammenzuführen, wodurch besonders Hydrierreaktionen profitieren. Überkritisches CO_2 kann unter relativ moderaten Bedingungen bei Temperaturen von über 304.1282 K und einem Druck von über 73.773 bar erhalten werden (Abbildung 1.7).^[42] Als unpolares Lösungsmittel weist scCO_2 eine geringe, druck- und temperaturabhängige dielektrische Konstante auf.^[43] Als Lösungsmittel für Synthesen besitzt es zudem noch die Vorteile, dass es ungiftig, nicht brennbar, nicht halogeniert und sogleich nicht krebserregend ist und findet daher Anwendung in einer Vielzahl von Reaktionen.^[31]

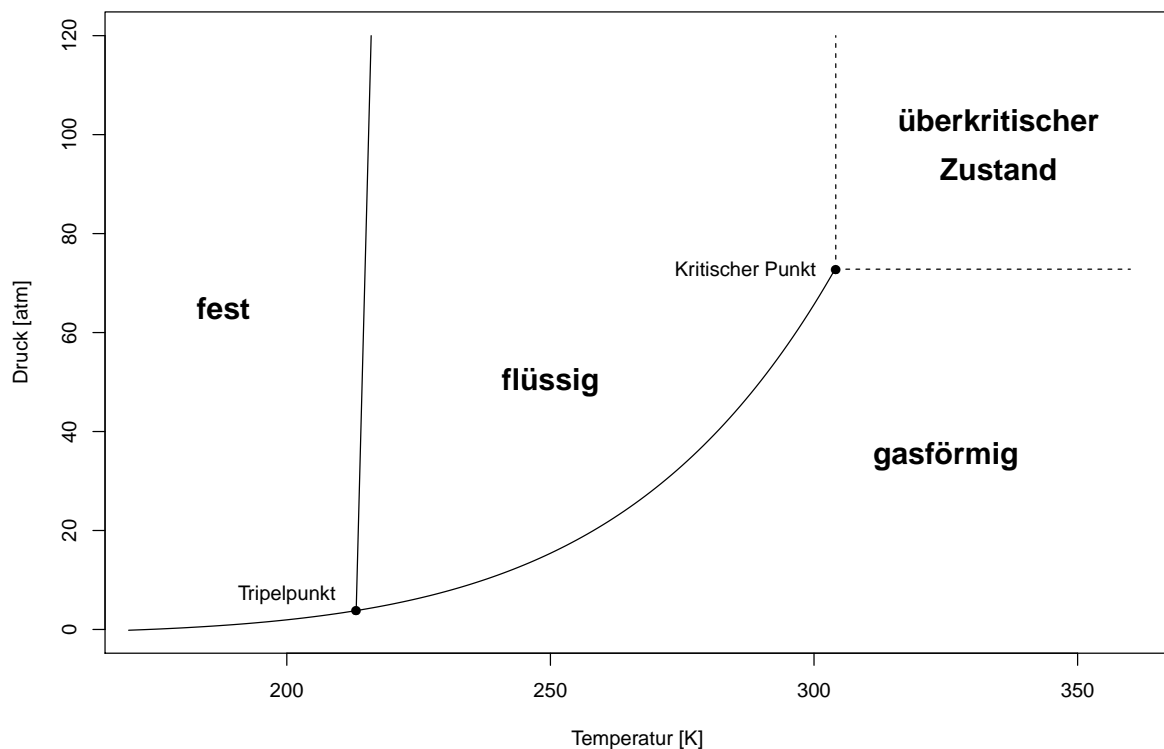


Abbildung 1.7: Phasendiagramm von CO_2 .^[44]

1.6.2 Optimierung der Reaktionsparameter und alternative Lösungsansätze

Neben der Weiterentwicklung der Katalysatoren wurde zeitgleich versucht durch Variation der Reaktionsparameter und Additiven die Umsätze zu erhöhen. Hierbei konnte gezeigt werden, dass der

Zusatz einer geringen Menge an Wasser die Bildung der Ameisensäure begünstigt.^[39, 45, 46] Mittels Hochdruck-NMR-Experimenten konnten Yin *et al.* beweisen, dass in Anwesenheit von Wasser ein Aqua-Hydrido-Komplex entsteht, welcher eine simultane Hydrid- und Protonen-Übertragung an das CO₂ ermöglicht.^[47] Die gleiche Forschergruppe konnte ähnliche Beobachtungen bei der Verwendung von fluorierten Alkoholen an Stelle von Wasser beobachten. Munshi *et al.* ermittelten in einer Studie zur Wahl der besten Additive dass durch Substitution von NEt₃ mit DBU ein um das Zehnfache größerer Umsatz erreicht werden konnte.^[34] Bei Verwendung von DBU zeigte sich, dass durch die Zugabe von Pentafluorphenol die Insertion von CO₂ in die M–H-Bindung erleichtert und somit die Resultate erneut verbessert werden konnten.^[10]

Zudem wurde auch die Möglichkeit zur Verwendung von Wasser als günstiges und unschädliches Lösungsmittel für die Hydrierung von CO₂ untersucht. So konnten Himeda *et al.* 2007 zeigen dass mit einem Ir(III)-Cp* -Katalysator mit auf Phenanthrolin basierenden Liganden ein TON-Wert von 222 000 erreicht werden kann. Die Reaktion wird dabei in einer wässrigen KOH-Lösung durchgeführt, wodurch dann mit der gebildeten Ameisensäure Kaliumformiat entsteht.^[48] Dieser Komplex zeigt zudem die besondere Eigenschaft, dass durch die mit der Formiatbildung einhergehende Verminderung des pH-Wertes der Katalysator durch Protonierung in Wasser schwerlöslich wird. Dieser Effekt bietet den Vorteil, dass der ausgefallene Komplex durch einfache physikalische Filtration aus dem Reaktionsgemisch entfernt und nach einer Deprotonierung erneut wiederverwendet werden kann.^[10] Eine Art Durchbruch bei der Suche nach dem aktivsten System gelang 2009 Nozaki *et al.*: Mit einem Ir(III)-Komplex und einem speziellen Pincer-Liganden können in einer wässrigen KOH-Lösung TON-Werte von bis zu 3 500 000 bei TOF-Werten von 73 000 h⁻¹ erhalten werden.^[49]

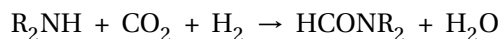
Aber auch mit Metallen wie Eisen, Nickel oder Molybden, welche nicht aus der Gruppe der späten Übergangsmetallen stammen, konnten mittels Screening-Verfahren nennenswerte Aktivitäten zur Hydrierung von CO₂ ermittelt werden.^[46] Um die Abtrennung homogener Katalysatoren zu erleichtern, wurden Untersuchungen zur Immobilisierung von Ruthenium-Komplexen durchgeführt. Erste Erfolge konnten hierbei durch eine *in situ* generierte Anbindung der Katalysatoren an aminfunktionalisierte Kieselgele verbucht werden.^[63] Einen anderen Ansatz bieten z.B. ionische Flüssigkeiten, welche ungewöhnlichen Eigenschaften wie hohe thermische Stabilitäten oder ausgeprägte Lösungsfähigkeiten besitzen.^[29, 30] So berichteten Zhang *et al.* dass durch Kombination einer basischen ionischen Flüssigkeit mit einem immobilisierten Ru-Komplex ein signifikanter Umsatz von CO₂ zu Ameisensäure erzielt werden kann. Durch Erhitzen des so gebildeten Salzes aus Ameisensäure und der basischen ionischen Flüssigkeit kann die Ameisensäure in Reinform erhalten werden.^[10] Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 1.2 nochmals die wichtigsten Katalysatoren zusammengefasst.

Tabelle 1.2: Katalytische Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure oder Formiaten.^[10, 20]

Präkatalysator	Lösungs- mittel	Additiv(e)	p(H ₂ , CO ₂) [atm]	T [°C]	t [h]	TON	TOF [h ⁻¹]	Ref.
[RhCl(COD) ₂] + dppb	DMSO	NEt ₃	20, 20	RT	22	1 150	52	[36]
[RhCl(COD) ₂] + dippe	DMSO	NEt ₃	40 total	24	18	205	11	[50]
[RhCl(COD) ₂] + dppb	DMSO	NEt ₃	40 total	RT	18	2 200	122	[51]
RhCl(PPh ₃) ₃	MeOH	PPh ₃ , NEt ₃	20, 40	25	20	2 700	125	[52]
RhCl(TPPTS) ₃	H ₂ O	NHMe ₂	20, 20	81	0.5	14 520	7260	[37]
[RhCl(η ² -P-O) ₂]BPh ₄	MeOH	NEt ₃	25, 25	55	4.2	420	100	[53]
Rh(hfacac)(dcpb)	DMSO	NEt ₃	20, 20	25	—	—	1 335	[54]
[Rh(nbd)(PMe ₂ Ph) ₃]BF ₄	THF	H ₂ O	48, 48	40	48	128	3	[45]
Ru ₂ (CO) ₅ (dppm) ₂	Aceton	NEt ₃	38, 38	RT	1	207	207	[55]
RuCl ₃ + PPh ₃	EtOH	NEt ₃ , H ₂ O	60, 60	60	5	200	40	[56]
RuH ₂ (PPh ₃) ₄	C ₆ H ₆	NEt ₃ , H ₂ O	25, 25	RT	20	87	4	[35]
RuH ₂ (PMe ₃) ₄	scCO ₂	NEt ₃ , H ₂ O	85, 120	50	1	1 400	1 400	[38]
RuCl ₂ (PMe ₃) ₄	scCO ₂	NEt ₃ , H ₂ O	80, 140	50	47	7 200	153	[39]
RuCl(OAc)(PMe ₃) ₄	scCO ₂	NEt ₃ , C ₆ F ₅ OH	70, 120	50	0.3	31 667	95 000	[34]
TpRuH(PPh ₃)(CH ₃ CN)	THF	NEt ₃ , H ₂ O	25, 25	100	16	760	48	[57]
TpRuH(PPh ₃)(CH ₃ CN)	CF ₃ CH ₂ OH	NEt ₃	25, 25	100	16	1 815	113	[47]
[Ru(Cl ₂ bpy) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁺	EtOH	NEt ₃	30, 30	150	8	5 000	625	[58]
K[RuCl(EDTA-H)]	H ₂ O	—	3, 17	40	0.5	500	250	[59]
[RuCl ₂ (TPPMS) ₂] ₂	H ₂ O	NaHCO ₃	60, 35	80	0.03	320	9 600	[60]
(η ⁶ -Aren)Ru(oxinato)	H ₂ O	NEt ₃	49, 49	100	10	400	40	[61]
(η ⁶ -Aren)Ru(bis-NHC)	H ₂ O	KOH	20, 20	200	750	23 000	306	[62]
Si-(CH ₂) ₃ NH(CSCH ₃)-Ru	C ₂ H ₅ OH	PPh ₃ , NEt ₃	39, 117	80	1	1 384	1 384	[63]
Si-(...)-{RuCl ₃ (PPh ₃)}	H ₂ O	IL	88, 88	80	2	1 840	920	[30]
[Cp*Ir(phen)Cl]Cl	H ₂ O	KOH	29, 29	120	7	222 000	33 000	[48]
PNP-Ir(III)	H ₂ O	KOH, THF	29, 29	120	48	3 500 000	73 000	[49]
Cp*Ir(NHC)	H ₂ O	KOH	30, 30	80	18	1 600	88	[62]
Pd(dppe) ₂	C ₆ H ₆	NEt ₃ , H ₂ O	25, 25	110	20	62	3	[35]
PdCl ₂	H ₂ O	KOH	110, na	160	3	1 580	530	[64]
Ni(dppe) ₂	C ₆ H ₆	NEt ₃ , H ₂ O	25, 25	RT	20	7	0.4	[35]
NiCl ₂ (dcpe)	DMSO	DBU	40, 160	50	22	4 400	20	[46]

1.7 Synthese von Formamiden

Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion von CO_2 bietet die Synthese von Formamiden aus H_2 , CO_2 und einem sekundären Amin:^[10]



Neben Paladium-, Iridium- und Platin-Komplexen haben sich vor allem rutheniumbasierte Systeme als aktive Katalysatoren für diese Reaktion herausgestellt (Tabelle 1.3).^[10] So wird z.B. die Synthese von *N,N*-Dimethylformamid ausgehend von H_2 und Dimethylamin in überkritischem CO_2 mit dem bereits bei der Reaktion zu Ameisensäure vorgestellten Komplex $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ durchgeführt. Bei Verwendung dieses Katalysators können TOF-Werte von bis zu $10\,000\text{ h}^{-1}$ erzielt werden. Bei der zweistufigen Reaktion wird in einem ersten Schritt durch Hydrierung von CO_2 das Formiat gebildet, um im zweiten Schritt durch Reaktion mit dem Amin und unter Abspaltung von Wasser zum Formamid umgewandelt zu werden.^[65] Eine weitaus höhere Reaktivität konnte für $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ beobachtet werden: Dieser Katalysator erreicht bei der Synthese von DMF einen TOF-Wert von $360\,000\text{ h}^{-1}$.^[66] Das bei dieser Reaktion entstehende Wasser löst sich nicht in überkritischen CO_2 sondern bildet am Boden des Reaktors eine zweite Phase. Dies hat zur Folge, dass das Dimethylamin sich im Wasser und der Katalysator im überkritischen CO_2 ansammelt und beide dadurch räumlich voneinander getrennt werden. Aus diesem Grund wurden wasserlösliche Ruthenium-Komplexe entwickelt, um die Reaktion auch bei Auftreten einer wässrigen Phase weiter zu unterhalten.^[67] Um die Abtrennbarkeit der Katalysatoren aus dem Reaktionsgemisch zu erleichtern, konnte Baiker *et al.* durch Heterogenisierung von $\text{RuCl}_2(\text{dppm})_2$, $\text{RuCl}_2(\text{dppp})_2$ oder $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ über Sol-Gel-Verfahren oder auf Kiesel- oder Aerogelen gute Ergebnisse erzielen.^[68–70]

Tabelle 1.3: Katalytische Hydrierung von CO₂ zu Formamiden.^[10]

Präkatalysator	Lösungs- mittel	Additiv(e)	T [°C]	Y [%]	TON	TOF [h ⁻¹]	Ref.
RuCl ₂ (PMe ₃) ₄	scCO ₂	NHMe ₂	100	76	370 000	10 000	[65]
RuCl ₂ (PMe ₃) ₄	scCO ₂	NHMe ₂	100	—	420 000	6 000	[39]
RuCl ₂ (PMe ₃) ₄	scCO ₂	NHEt ₂	100	—	820	63	[39]
RuCl ₂ (PMe ₃) ₄	scCO ₂	NH ₂ <i>n</i> -Pr	100	—	260	52	[39]
RhClX ₃ ^[a]	scCO ₂	NHMe ₂	100	4	530	35	[68]
IrClX ₃ ^[a]	scCO ₂	NHMe ₂	100	23	2 900	190	[68]
PdCl ₂ X ₃ ^[a]	scCO ₂	NHMe ₂	100	11	1 410	90	[68]
PtCl ₂ X ₃ ^[a]	scCO ₂	NHMe ₂	100	10	1 490	100	[68]
RuCl ₂ X ₃ ^[a]	scCO ₂	NHMe ₂	100	35	4 420	290	[68]
RuCl ₂ Z ₃ ^[a]	scCO ₂	NHMe ₂	133	82	110 800	1 860	[68]
RuCl ₂ (dppe) ₂	—	NHMe ₂	100	—	740 000	360 000	[66]
RuCl ₂ (dppp) ₂	—	NHMe ₂	100	—	—	18 400	[70]
RuCl ₂ (dppe) ₂	scCO ₂ /IL	NH <i>n</i> -Pr ₂	80	99	110	22	[71]

[a] X = PPh₂(CH₂)₂Si(OEt)₃; Z = PMe₂(CH₂)₂Si(OEt)₃

2 Motivation und Zielsetzung

Der Erschließung alternativer Rohstoffquellen — die unabhängig von fossilen Kohlenstoffvorkommen sind — gewinnt für die chemische Industrie zunehmend an Bedeutung. Die Idee, das zum Treibhauseffekt beitragende CO_2 als kostengünstige, nicht toxische und im Überschuss vorhandene C_1 -Kohlenstoffquelle zu verwenden, bietet die attraktive Möglichkeit, einen umweltschädigenden Stoff in ein gewinnbringendes Produkt umzuwandeln. Hierbei liefern innovative Konzepte wie die Verwendung eines Kohlendioxid-Ameisensäure-Systems als Wasserstoffspeicher für den Einsatz von Brennstoffzellen im Transportwesen eine entscheidende Motivation für die Forschung. Die Erschließung neuer Methoden zur Verwendung von CO_2 als Basissubstanz für hochwertige kohlenstoffbasierte Chemikalien bietet ein großes ökonomisches und ökologisches Potential für die Gesellschaft.

Ziel dieser Arbeit war es, neue Ruthenium-Katalysatoren zu entwickeln, welche eine hohe Aktivität bei der Hydrierung von CO_2 besitzen. Basierend auf den Erfahrungen mit Pyrazolyl- und Triazolylpyridinen als Liganden im Arbeitskreis Thiel sollten neue Rutheniumkomplexe synthetisiert werden.^[72–74] Die durch Substitution am Ligandenrückgrad ermöglichte Variation der elektronischen Eigenschaften der Liganden bietet die Möglichkeit, die resultierenden elektronischen Bedingungen am Rutheniumzentrum nach Bedarf zu optimieren (Abbildung 2.1). Die so erzeugten Systeme sollten nach ausführlicher Charakterisierung als Katalysatoren in der homogen geführten Hydrierung von CO_2 evaluiert und die entscheidenden Reaktionsparameter ermittelt werden. Die Variablen Temperatur, Druck und Wahl des verwendeten Cokatalysators und der Base sollten ausgehend von den literaturbekannten Vorgaben für die Umsetzungen mit den hier vorgestellten Katalysatoren angepasst werden.^[34]

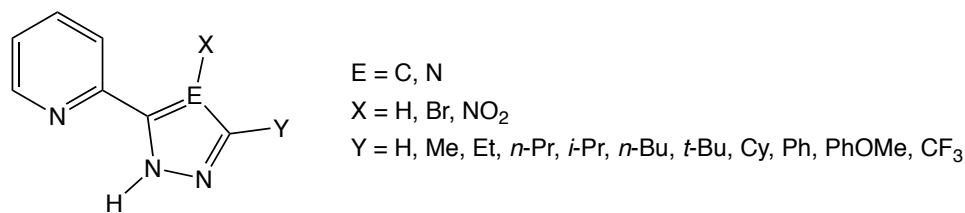


Abbildung 2.1: Auswahl der möglichen Substitution am Azolopyridin.

Die hier hergestellten Komplexe sollten ebenfalls als Katalysatoren für die verwandte Reaktion der Transfer-Hydrierung von Ketonen am Beispiel von Acetophenon untersucht werden (Abbildung 2.2). Die dabei erhaltenen Daten sollten analysiert und mit den Ergebnissen der Hydrierung von CO₂ verglichen werden.

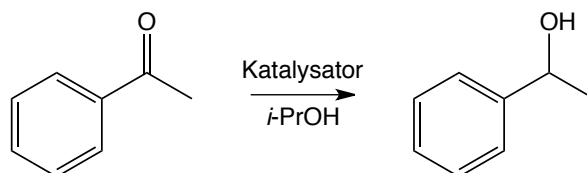


Abbildung 2.2: Katalytische Transfer-Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.

Zum besseren Verständnis der mechanistischen Schritte bei der Hydrierung von CO₂ sollten quantenchemische Berechnungen zur Ermittlung der Zwischenstufen und Übergangszustände der Katalyse durchgeführt werden. Um ein möglichst realistisches Abbild der genauen Prozesse zu erhalten sollten die freien Energien unter Berücksichtigung der Lösungsmittelleffekte bei den Drücken und Temperaturen der praktisch durchgeführten Versuche berechnet werden. Durch Berechnung unterschiedlich substituierter Komplexe sollten die theoretisch ermittelten Ergebnisse sowohl untereinander als auch mit den in der Katalyse erhaltenen Daten verglichen werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthesen der Liganden

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden für diese Untersuchungen Liganden ausgewählt, welche auf 2-(Pyrazol-5-yl)- oder 2-(Triazol-5-yl)pyridin basieren. Diese zweizähligen *N,N*-Chelat-Liganden sind in der Lage, mit Metallen stabile Komplexe auszubilden. Der wichtigste Vorteil allerdings ist, dass mit ihnen, durch Einführung verschiedener elektronenziehender bzw. -schiebender Gruppen am Azolring, die Donoreigenschaften problemlos variiert werden können. Die in der Regel einfach durchzuführenden Veränderungen am Substitutionsmuster der Liganden erfolgen dabei abgewandt von den chelatisierenden Stickstoffatomen, so dass sterische Auswirkungen auf das katalytisch aktive Metallzentrum gering sind.^[72, 73] Aus diesen Gründen eignen sich diese Systeme besonders, um gezielt die elektronischen Einflüsse eines Liganden auf die katalytische Aktivität eines Komplexes zu untersuchen.

3.1.1 Synthesen der auf 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden (2 – 15)

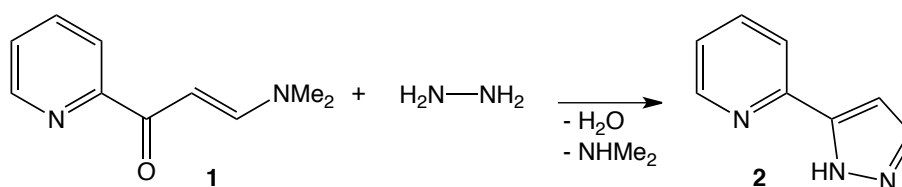
In Kapitel 3.1.1 werden die Synthesen der auf dem 2-(Pyrazol-3-yl)pyridinGrundgerüst basierenden Liganden **2 – 15** besprochen. Die hier verwendeten Synthesemethoden wurden basierend auf umfangreichen Studien der letzten Jahrzehnte auf diesem Themengebiet ausgewählt.^[74] Auf die Mechanismen der einzelnen Syntheseschritte soll hier nur kurz eingegangen werden. Eine detailliertere Besprechung erfolgte bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit.^[75]

3.1.1.1 Synthese von 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin (2)

Bei der Synthese von **2** handelt es sich um eine zweistufige Reaktion die über 3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)propanon (**1**) als Zwischenstufe verläuft.^[73] Ausgehend von 2-Acetylpyridin wird im ersten Schritt durch Reaktion mit *N,N*-Dimethylformamid/dimethylacetal — unter Abspaltung von Methanol — eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gebildet (Abbildung 3.1).

Abbildung 3.1: Synthese von **1**.

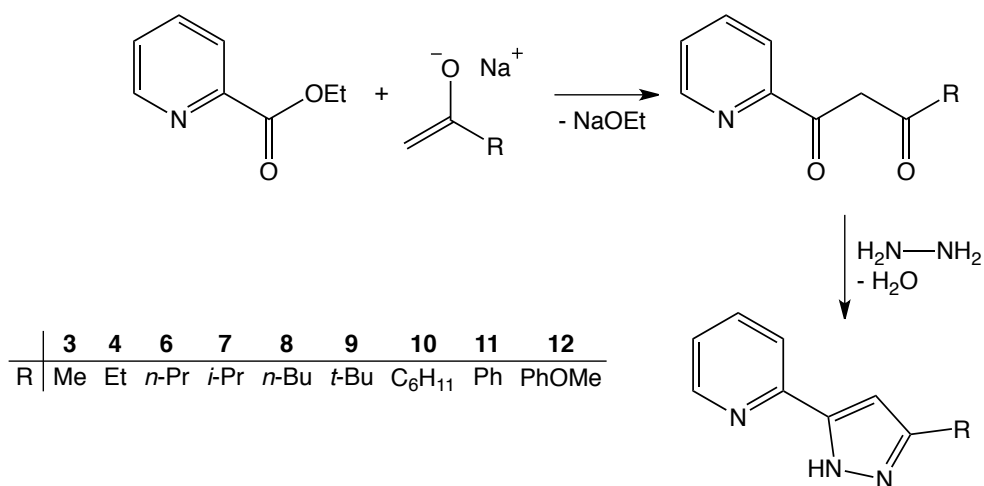
Der zweite Schritt der Synthese ist eine Ringschlussreaktion mit Hydrazinhydrat als nucleophilem Reaktionspartner. Hierbei werden Dimethylamin und Wasser abgespalten und **2** wird gebildet (Abbildung 3.2).

Abbildung 3.2: Synthese von **2**.

Das Rohprodukt lässt sich einfach durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 100 °C reinigen und so wurde **2** in sehr hoher Reinheit mit einer Ausbeute von 81 % erhalten.

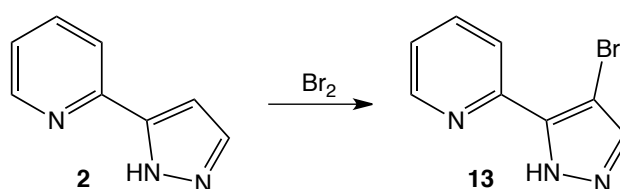
3.1.1.2 Synthesen der alkyl- und arylsubstituierten Pyrazolpyridine (**3 – 12**)

Bei der Synthese der alkyl- und arylsubstituierten Pyrazolpyridine handelt es sich ebenfalls um eine zweistufige Syntheseroute.^[73] Im ersten Schritt wird über eine Claisen-Kondensation zwischen Ethylpicolinat und dem entsprechenden deprotonierten Methylalkyl- resp. Methylarylketon ein 1,3-Diketon erhalten. Dieses wird durch Reaktion mit Hydrazinhydrat zum gewünschten 2-(5-Alkylpyrazol-5-yl)pyridin resp. 2-(5-Arylpyrazol-5-yl)pyridin umgesetzt (Abbildung 3.3). Die Reaktionen erfolgten mit Ausbeuten von 50–80 %. Die Produkte können — sofern sie einen Schmelzpunkt von über 50 °C aufweisen — durch Umkristallisation aus Ethanol oder Dichlormethan gereinigt werden. Die Synthese von **5** erfolgt analog ausgehend von Cyclopentanon.

Abbildung 3.3: Synthese der alkyl- und arylsubstituierten Pyrazolylpyridine **3**, **4** und **6** – **12**.

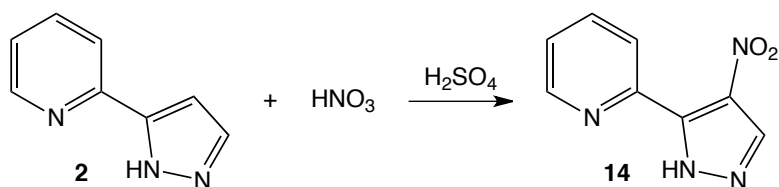
3.1.1.3 Synthese von 2-(4-Brompyrazol-5-yl)pyridin (**13**)

Bei der Synthese von **13** wird von **2** ausgegangen, das direkt mit elementarem Brom über eine elektrophile aromatische Substitution umgesetzt wird.^[73] **2** zeigt hierbei eine genügend hohe Reaktivität, so dass die Reaktion ohne eine Lewis-Säure als Katalysator durchgeführt werden kann (Abbildung 3.4). Das Produkt lässt sich effizient aus Ethylacetat umkristallisieren und wurde in hoher Reinheit mit einer Ausbeute von 79 % erhalten.

Abbildung 3.4: Synthese von **13**.

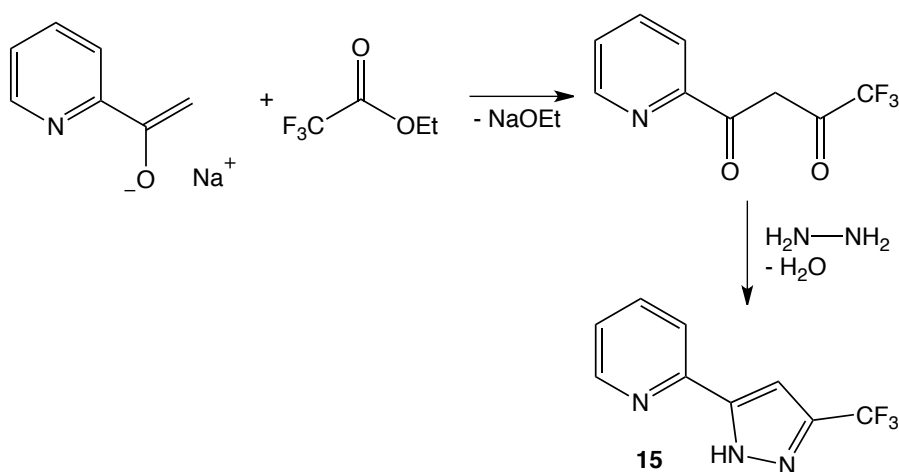
3.1.1.4 Synthese von 2-(4-Nitropyrazol-5-yl)pyridin (**14**)

Die Synthese von **14** erfolgt über die Nitrierung von **2**.^[73] Bei dieser Reaktion handelt es sich ebenfalls um eine elektrophile aromatische Substitution. Hierbei dienen die mit Schwefelsäure aus Salpetersäure intermediär gebildeten Nitronium-Ionen als Elektrophil, die selektiv an Position 4 des Pyrazolrings substituieren (Abbildung 3.5).

Abbildung 3.5: Synthese von **14**.

3.1.1.5 Synthese von 2-(3-(Trifluormethyl)pyrazol-5-yl)pyridin (**15**)

Die Synthese von **15** verläuft analog zu den Synthesen der alkyl- und arylsubstituierten Pyrazolpyridine (**3** – **12**) zweistufig über eine Claisen-Kondensation gefolgt von einer Umsetzung mit Hydrazinhydrat.^[73] Der Unterschied besteht hierbei allerdings darin, dass in diesem Falle die pyridintragende Komponente 2-Acetylpyridin das Methylketon darstellt, welches nach Deprotonierung durch Natriumethanolat das starke Elektrophil Trifluoressigsäureethylester nucleophil angreift (Abbildung 3.6).

Abbildung 3.6: Synthese von **15**.

Die Reaktion verläuft unter Ausblidung vieler Nebenprodukte, weshalb das Rohprodukt deutliche Verunreinigungen aufweist. Da die Substanz sich nur schlecht umkristallisieren lässt, wurde eine Aufreinigung mittels Sublimation gewählt. Das gewünschte Produkt wurde mit einer Ausbeute von nur 35% erhalten. Da der Ligand **15** stark hygroskopisch ist, muss er unter Luftausschluss gelagert werden.

3.1.2 NMR-Daten der auf 2-(Pyrazol-3-yl)pyridin basierenden Liganden

Die auf 2-(Pyrazol-3-yl)pyridin basierenden Liganden zeigen in ihren NMR-Spektren ein einheitliches Muster an charakteristischen Signalen. Im Folgenden soll die Zuordnung der Signale am Beispiel von 2-(5-Butylpyrazol-5-yl)pyridin (**8**) besprochen werden.

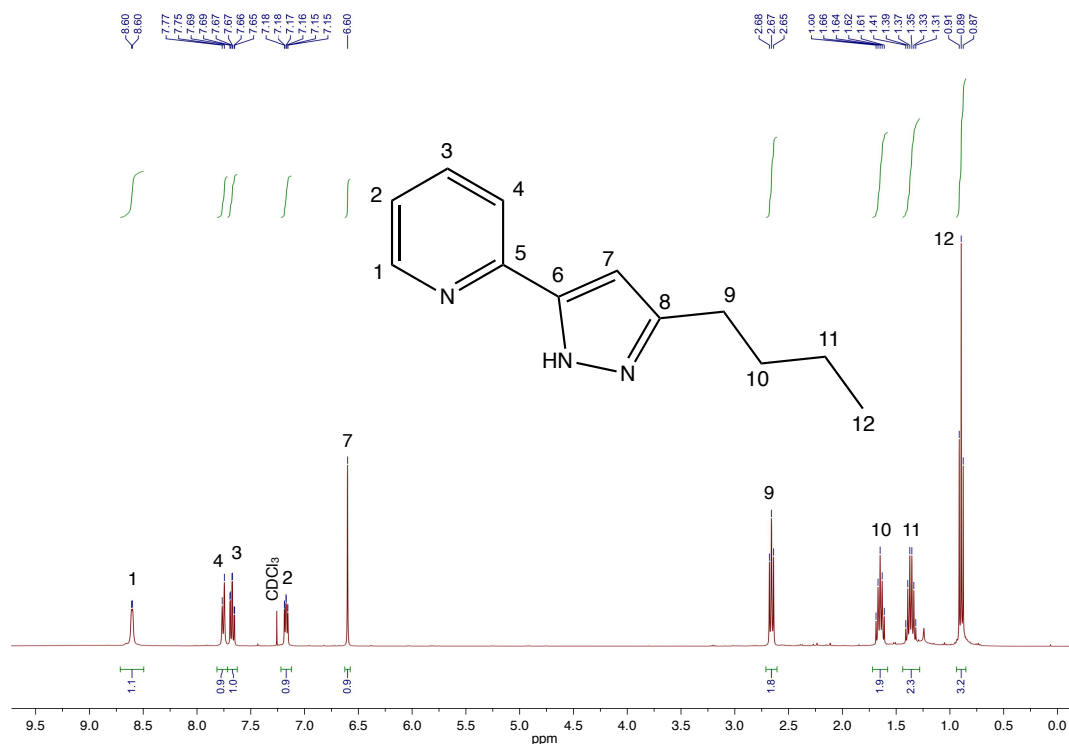


Abbildung 3.7: ^1H -NMR-Spektrum von **8**.

In Abbildung 3.7 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **8** dargestellt. Man erkennt die charakteristischen Signale des in Position 5 substituierten Pyridins (1 – 4) bei tiefem Feld im Bereich von 8.7 – 7.5 ppm. Das Pyrazolylsignal (7) ist aufgrund seiner geringen Abschirmung eindeutig bei 6.6 ppm zu erkennen. Beim unsubstituierten **2** kann das Pyrazolylsignal (8) bei ca. 7.7 ppm beobachtet werden. Im hier vorliegenden Beispiel ist die Butylgruppe klar bei hohem Feld an den Signalen der Methylenprotonen (9 – 11) und an der entständigen Methylgruppe (12) zu erkennen.

Abbildung 3.8 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **8**. Auch hier sind die Resonanzen des Pyridins bei tiefem Feld zu beobachten. Das Kohlenstoffatom (7) des Pyrazols wird bei 102 ppm beobachtet. Bei dieser Messung sind alle Signale der quartären Kohlenstoffatome (5, 6 und 8) bei ca. 150 ppm zu

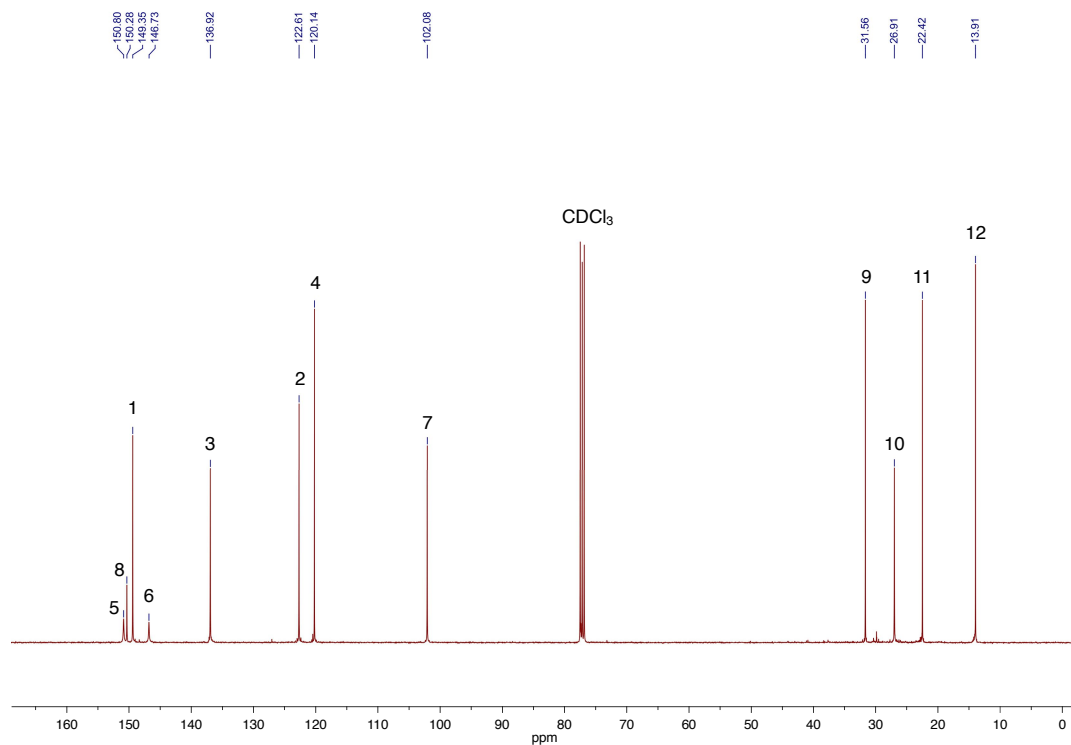
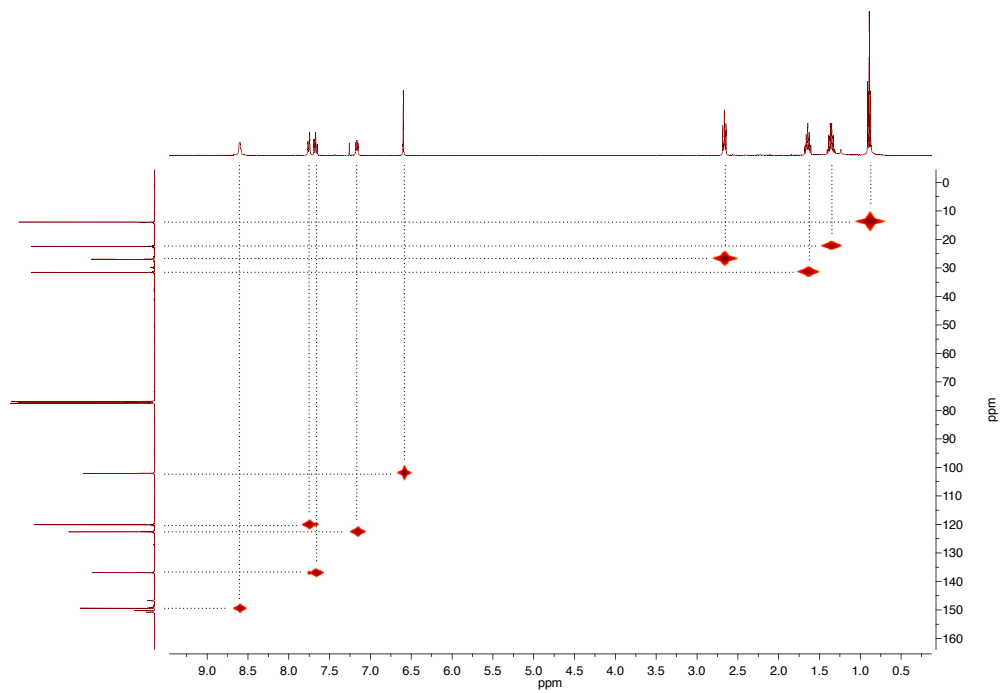
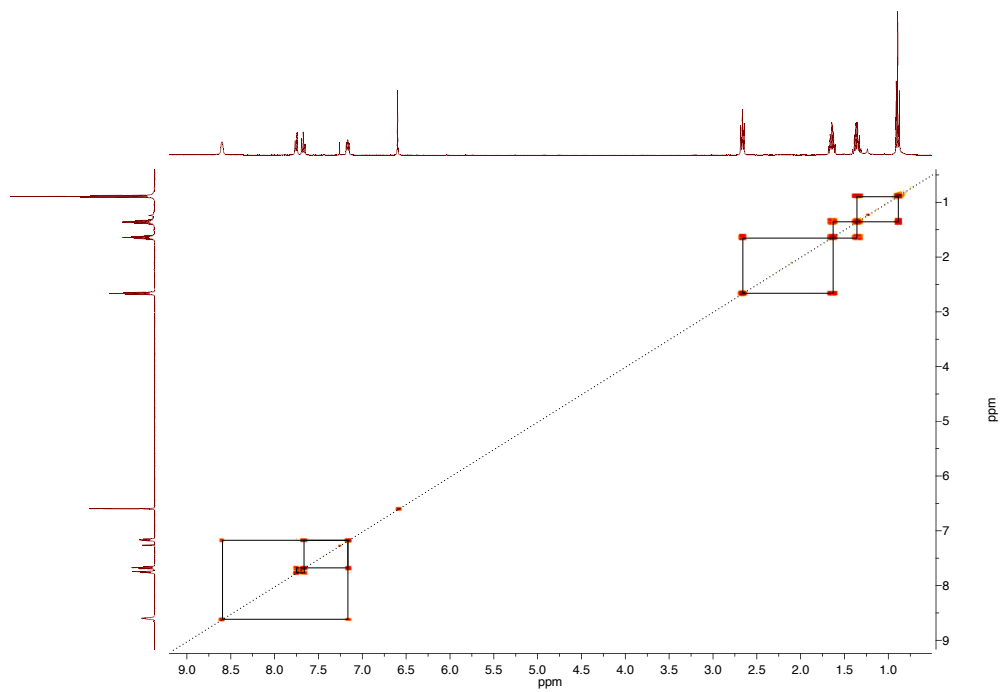


Abbildung 3.8: ^{13}C -NMR-Spektrum von **8**.

beobachten. Ihre Zuordnung erfolgte durch einen Vergleich mit den per erweitertem Inkrementsystem berechneten Werten der in Chem & Bio Draw 12.0 eingebetteten Software.^[76, 77] Die Signale der Butylgruppe sind klar bei hohem Feld zu erkennen. Die genaue Zuordnung aller Signale erfolgte über HMQC- und ^1H , ^1H -COSY-Messungen welche exemplarisch in Abbildung 3.9 und Abbildung 3.10 dargestellt sind.

Die ^1H -Resonanzen der auf 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden sind zum besseren Vergleich in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Hierbei ist eindeutig zu erkennen, dass die Signale der Pyridin-Protonen (H1 – H4) nahezu unabhängig von der jeweiligen Substitution bei konstanten Werten beobachtet werden können. Vergleicht man die Werte von H7 bei den unterschiedlich alkylsubstituierten Liganden **6** – **10**, so lässt sich ein schwacher aber eindeutiger Trend in der Abnahme der Abschirmung entsprechend dem zunehmenden +I-Effekt der verzweigten Alkylsubstituenten in der Reihenfolge $n\text{-Pr} \cong n\text{-Bu} < i\text{-Pr} = \text{C}_6\text{H}_{11} < t\text{-Bu}$ beobachten. Aufgrund der durch die Einführung der Arylgruppe in **11** und **12** erzeugten Anisotropie wird im Vergleich zu **2** das Protonensignal von H7 deutlich zu tieferem Feld verschoben. Durch die Einführung von Brom in Position 4 von **2** bleibt das Signal von

Abbildung 3.9: HMQC-Spektrum von **8**.Abbildung 3.10: ^1H , ^1H -COSY-Spektrum von **8**.

H8 bei **13** nahezu unverändert. Sowohl der -I- als auch der schwache +M-Effekt des Bromsubstituenten scheinen hier keine Auswirkung auf das benachbarte Proton zu haben. Dagegen bewirkt die Nitro-Gruppe von **14**, dass die Resonanz von H8 zu deutlich tieferem Feld verschoben wird. Die CF₃-Gruppe von **15** erzeugt dagegen nur eine leichte Tieffeldverschiebung bei H7.

Nur bei wenigen der gemessenen Substanzen ist das Resonanzsignal des am Stickstoff gebundenen Protons zu beobachten. Der Grund hierfür liegt in der auf der NMR-Zeitskala schnellen Tautomerie am Pyrazolring, wodurch eine starke Verbreiterung des entsprechenden Signals auftritt. Diese kann so groß sein, dass überhaupt kein Signal mehr erkennbar ist. Ein weiterer Grund für die Signalauslöschung ist im abschirmenden Effekt von Wasserstoffbrückenbindungen zu den im deuterierten Lösungsmittel befindlichen Wassermolekülen zu suchen. Zusätzlich dazu ist die Lage der NH-Signale abhängig von der Messtemperatur und der Konzentration der zu vermessenden Substanz. Ein eindeutiger Vergleich entsprechend der Substituenten ist somit nicht möglich.

In Tabelle 3.2 sind die ¹³C-Resonanzen der Liganden **2** – **15** gegenübergestellt. Auch hier ist deutlich zu erkennen, dass die Pyridinresonanzen (C1 – C4) bei allen Substitutionen nahezu identisch sind. Einzige Ausnahme bildet hier **14**: Das Signal für C4 ist hier um ca. 5 ppm tieffeldverschoben. Vergleicht man die C7-Resonanzen der alkylsubstituierten Liganden **3** – **10** mit dem unsubstituierten System **2** so kann man einen einheitlichen Trend zu höherem Feld entsprechend dem +I-Effekt der 2-ständigen Alkylkette in der Reihenfolge H < Me < *n*-Pr < *n*-Bu < C₆H₁₁ < *i*-Pr < *t*-Bu erkennen. Der Wert für die Substitution mit der Ethyl-Gruppe passt nur bedingt in diese Reihe. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome in Position C8 geben für die Alkylsubstitutionen der Liganden **6** – **10** ein ähnliches Bild wieder. Die C7-Signale der Liganden **11** und **12** sind im Vergleich zum unsubstituierten System um ca. 3 ppm hochfeldverschoben. Durch die Einführung des elektronegativen Bromatoms wird das Signal in Position 8 um ca. 10 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Einführung der Nitro-Gruppe verschiebt dagegen das Signal für C8 um 12.6 ppm zu höherem Feld.

Tabelle 3.1: Vergleich der ¹H-Resonanzen der auf 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden (**2** – **15**)

N°	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
H1	8.69	8.67–8.60	8.61	8.64	8.61	8.59	8.60	8.61	8.60	8.71	8.66	8.68	8.71	8.74
H2	7.21	7.18	7.18	7.19	7.18	7.16	7.21–7.12	7.18	7.19	7.26	7.29–7.21	7.31	7.52	7.35
H3	7.84–7.62	7.80–7.63	7.68	7.73	7.69	7.67	7.67	7.69	7.70	7.39–7.31	7.82–7.73	7.82	7.99	7.83
H4	7.84–7.62	7.80–7.63	7.75	7.47	7.76	7.78	7.76	7.83	7.77	7.82–7.71	7.82–7.73	8.30	8.09	7.68
H7	6.81	6.56	6.61		6.60	6.62	6.60	6.67	6.62	7.08	7.02–6.92			6.97
H8	7.84–7.62											7.65	8.44	
H9		2.33	2.71	2.84–2.75	2.65	3.03	2.72–2.61		2.71					
H10			1.28	2.60–2.48	1.77–1.62	1.29	1.64	1.37	2.09–2.00	7.44	7.82–7.73			
H11				2.93–2.84	0.96		1.36		1.86–1.77	7.89	7.02–6.92			
H12							0.89		1.76–1.19	7.82–7.71				
H13											3.85			
NH	12.88							10.42	10.87	11.93		12.37		13.36

alle Werte in ppm, Messfrequenz 400 MHz, gemessen in CDCl₃ (Ausnahme **14** in Aceton-d₆)

Tabelle 3.2: Vergleich der ¹³C-Resonanzen der auf 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden (**2** – **15**)

N°	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
C1	149.47	149.39	149.39	149.66	149.41	149.33	149.35	149.39	149.46	149.62	149.59	149.65	150.48	149.76
C2	122.83	122.67	122.65	123.20	122.66	122.58	122.61	122.57	122.65	123.09	123.05	123.60	125.48	124.08
C3	137.11	136.98	136.94	136.98	136.94	136.88	136.92	136.83	136.88	128.14	137.16	137.28	137.76	137.95
C4	120.40	120.20	120.15	120.41	120.15	120.14	120.14	120.08	120.04	120.29	120.19	120.83	125.32	120.80
C5 ^[a]					150.89		150.80	150.49	150.31		151.47	142.28	150.13	146.90
C6 ^[a]		149.87			150.20	150.38	150.28			148.75	148.87	138.20	137.19	143.12
C7	103.60	103.13	101.59		102.14	100.30	102.08	99.94	100.41	100.55	100.00	92.45 ^[a]		101.80
C8	137.11				146.57 ^[a]	156.51 ^[a]	146.73 ^[a]	128.80 ^[a]	137.48 ^[a]	132.82 ^[a]	144.92 ^[a]	147.09	124.51	144.35 ^[a]
C9		12.79	20.61	24.64	29.34	27.03	26.91	31.74 ^[a]	36.70	128.88 ^[a]	125.47 ^[a]			121.34
C10			13.69	30.48	22.75	22.71	31.56	30.51	33.14	128.88	127.08			
C11				24.22	13.95		22.42		26.24	125.82	114.31			
C12							13.91		26.26	137.23	159.73 ^[a]			
C13											55.82			

alle Werte in ppm, Messfrequenz 101 MHz, gemessen in CDCl₃ (Ausnahme **14** in Aceton-d₆)

[a] gemessene Werte, zugeordnet durch Vergleich mit berechneten Werten^[76, 77]

Im ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **13** sind die drei Signale für die ^{15}N -Resonanzen deutlich zu erkennen (Abbildung 3.11). Das Stickstoffatom des Pyridinrings zeigt eine Resonanz bei -101.73 ppm, welche nah an der des Stickstoffatoms in Position 2 des Pyrazolrings bei -108.03 ppm liegt. Beide Signale dieser Stickstoffatome sind aufgrund der sp^2 -Hybridisierung bei tiefem Feld zu beobachten. Das verbleibende Stickstoffatom des Pyrazolrings, das einen stärkeren sp^3 -Hybridanteil aufweist, zeigt eine Resonanz bei -195.20 ppm, also wie erwartet bei deutlich höherem Feld. Das ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **2** gemessen bei RT lässt praktisch keine Resonanzen erkennen. Dies ist auf die Ausbildung unterschiedlicher Rotamere und Tautomere in Lösung zurück zu führen.^[73] Wird das Experiment allerdings bei 229 K durchgeführt, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Isomergleichgewichts verringert und es können zwei Tautomere im Verhältnis 4:1 beobachtet werden. In Abbildung 3.12 ist das entsprechende ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **2** dargestellt.

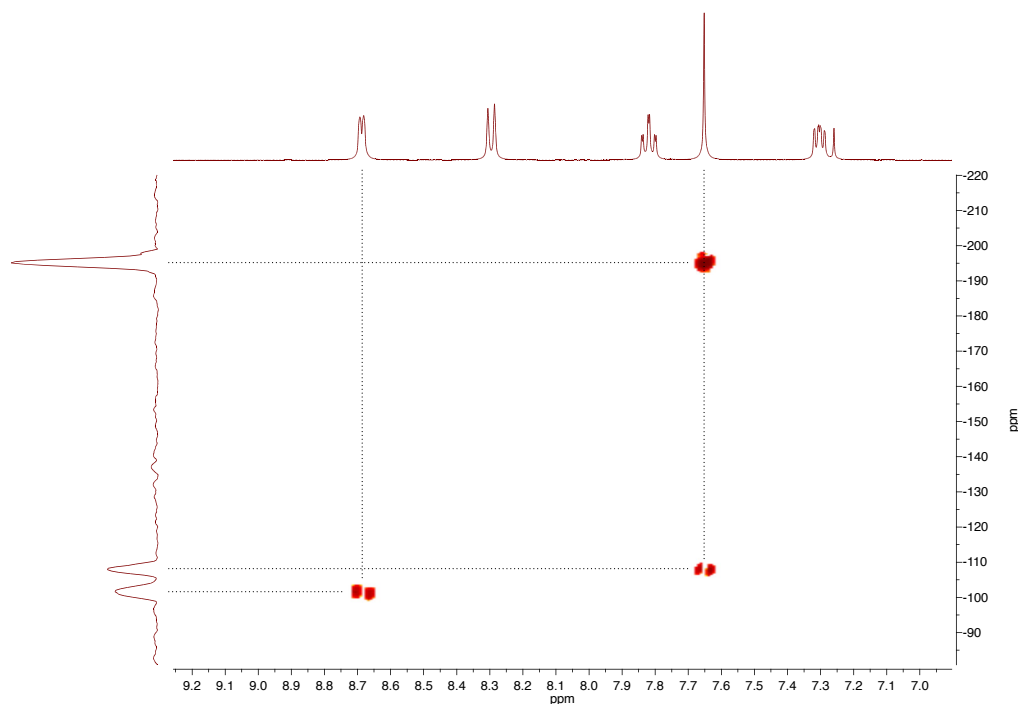


Abbildung 3.11: ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **13**.

Das am stärksten hervortretende Isomer ist das Tautomer A, welches aufgrund der Wechselwirkung des Wasserstoffatoms am Stickstoffatom in Position 2 des Pyrazolrings mit dem Stickstoffatom des Pyridinrings thermodynamisch am stabilsten ist. Das thermodynamisch labilere Tautomer B trägt dagegen das Proton am Stickstoffatom in Position 1 des Pyrazolrings. Aus diesem Grund kann man im Vergleich mit den Signalen von **13** sagen, dass dieses bei RT ebenfalls in Form des thermodynamisch

stabileren Tautomers A vorliegt. Die Resonanzen der ^{15}N -HMBC-NMR-Spektren von **2** und **13** sind in Tabelle 3.3 zusammengefasst. Für alle anderen Liganden konnte aufgrund der Tautomerie auch bei tiefen Temperaturen und in unterschiedlichen Lösungsmitteln keine geeigneten ^{15}N -HMBC-NMR-Spektren aufgenommen werden.

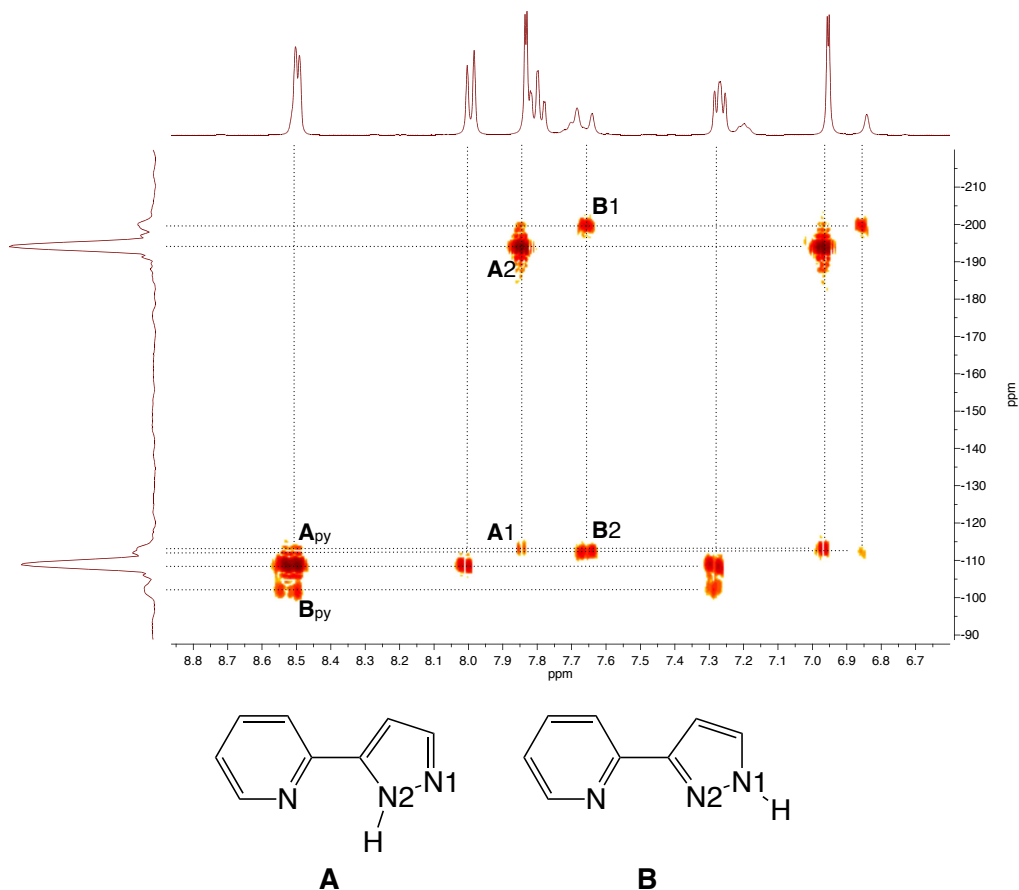


Abbildung 3.12: ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **2** bei 229 K mit den beiden Tautomeren A und B.

Tabelle 3.3: Vergleich der ^{15}N -Resonanzen von **2** und **13**

	2 , Tautomer A	2 , Tautomer B	13
N _{py}	-109.29	-102.17	-101.73
N1	-112.71	-200.04	-108.03
N2	-194.44	-114.13	-195.20

alle Werte in ppm, HMBC, **2** bei 229 K, **13** bei RT

3.1.3 Synthesen der auf 2-(Triazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden (17 – 25)

Die auf 2-(Triazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden (17 – 25) werden entsprechend etablierter Literaturvorschriften hergestellt.^[78, 79] Die Synthesen erfolgen dabei stets über (Pyridin-2-yl)amidrazon (16) als Zwischenstufe.^[80] In den folgenden Abschnitten werden die Mechanismen der jeweiligen Reaktionen besprochen.

3.1.3.1 Synthese von (Pyridin-2-yl)amidrazon (16)

Aufgrund der elektronenziehenden Kraft des Stickstoffs ist das Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe partial positiv geladen. Dies ermöglicht die nucleophile Addition von Hydrazinhydrat und führt in guten Ausbeuten zur Bildung von 16 (Abbildung 3.13).

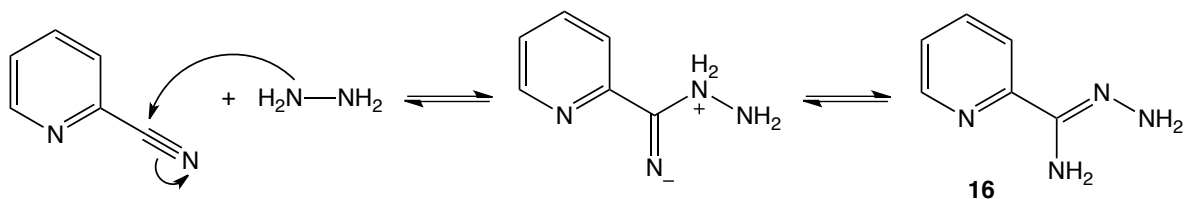


Abbildung 3.13: Synthese von 16.

3.1.3.2 Synthese von 2-(Triazol-5-yl)pyridin (17)

Im vorliegenden Fall reagiert das nucleophile Amin-Stickstoffatom mit dem elektrophilen Kohlenstoffatom der Ameisensäure. Anschließend wird unter Ausbildung des entsprechenden Carbonsäureamids Wasser eliminiert (Abbildung 3.14).

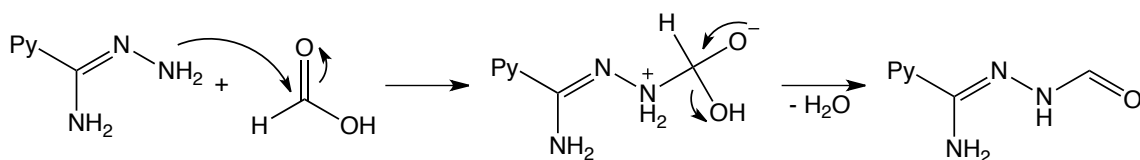


Abbildung 3.14: Additions-Eliminierungs-Reaktion bei der Synthese von 17.

Der Ringschluss zum gewünschten Heterozyklus erfolgt über eine intramolekulare Kondensationsreaktion, bei der die verbleibende Aminogruppe erneut als nucleophiles Zentrum das Kohlenstoffatom

des Amids angreift (Abbildung 3.15). In der Schmelze erfolgt dann bei hoher Temperatur die Eliminierung von Wasser unter Ausbildung der zweiten Doppelbindung zum 1,2,4-Triazol.

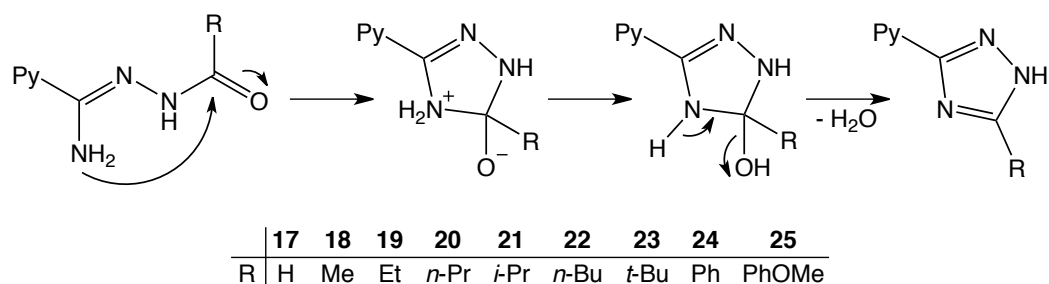


Abbildung 3.15: Intermolekulare Kondensationsreaktion bei der Synthese der alkyl- und arylsubstituierten Triazolypyridine **17 – 25**.

3.1.3.3 Synthesen der alkyl- und arylsubstituierten Triazolypyridine (18 – 25)

Auch Säurechloride gehen Additions-Eliminierungs-Reaktionen ein, bei denen die Abgangsgruppe Chlorid durch ein Nucleophil ersetzt wird.^[81] Bei dem Nucleophil handelt es sich im vorliegenden Fall um eines der Stickstoffatome der endständigen Amingruppen der zuvor deprotonierten Zwischenstufe (**16**). Dieses greift das elektrophile Kohlenstoffatom des Carbonsäurechlorids an und leitet somit die Eliminierung des Chlorids ein (Abbildung 3.16).

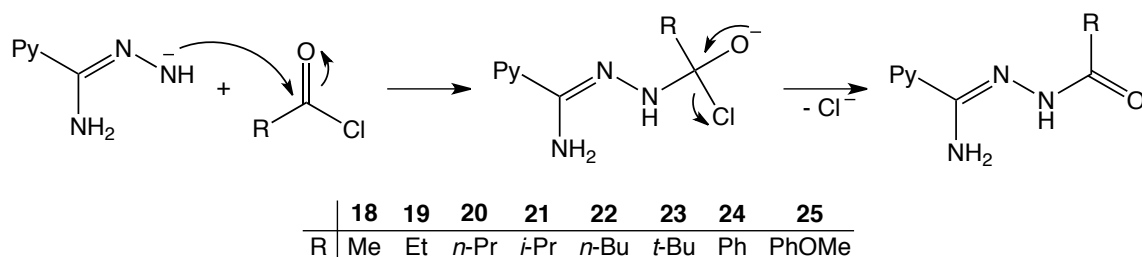


Abbildung 3.16: Additions-Eliminierungs-Reaktion bei der Synthese der alkyl- und arylsubstituierten Triazolypyridine **18 – 25**.

Die Bildung der 1,2,4-Triazole erfolgt analog zu der für **17** besprochenen intramolekularen Kondensationsreaktion (Abbildung 3.15).

Von zwei der synthetisierten Triazolypyridine konnten durch Abdampfen einer ethanolischen Lösung geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 3.17).

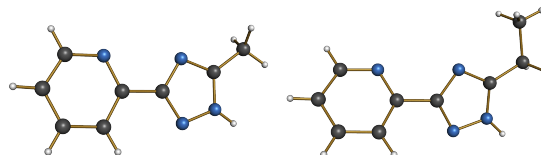


Abbildung 3.17: Festkörperstrukturen von **18** (links) und **19** (rechts).

Die Verbindung **18** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$. Hierbei sind jeweils zwei Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft (Abbildung 3.18). Die Abstände $NH \cdots N$ und $CH \cdots N_{py}$ betragen 1.97 \AA resp. 2.62 \AA und liegen somit in einem typischen Bereich für derartige Wasserstoffbrückenbindungen.^[82] Der Torsionswinkel zwischen den beiden Ringen beträgt 4.18° .

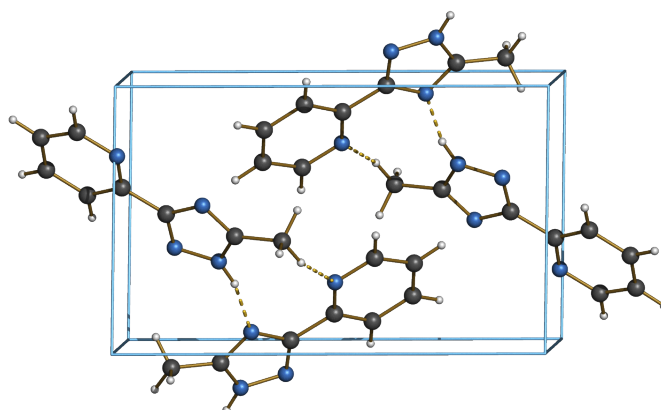


Abbildung 3.18: Räumlicher Aufbau und Elementarzelle von **18**, Blickrichtung entlang der c-Achse, senkrecht zur ab-Ebene.

Die Verbindung **19** kristallisiert in der Raumgruppe $Pbca$ aus. Analog zur Kristallstruktur von **18** sind auch hier jeweils zwei Einheiten über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden (Abbildung 3.19). Die Abstände betragen hierbei für $NH \cdots N$ 1.99 \AA und für $CH \cdots N_{py}$ 2.82 \AA . Die Kristallstruktur **19** weist einen Torsionswinkel von 33.87° zwischen den Ringen auf.

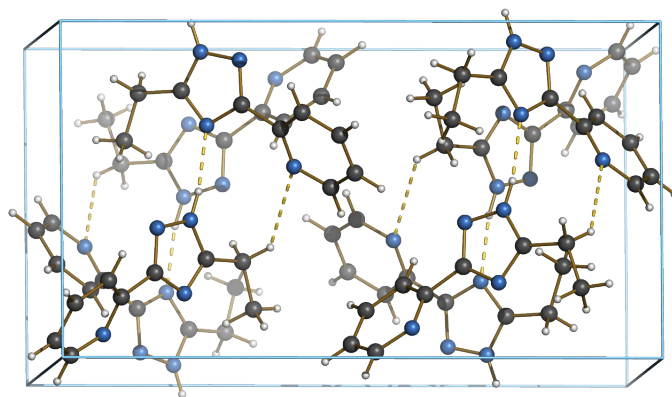


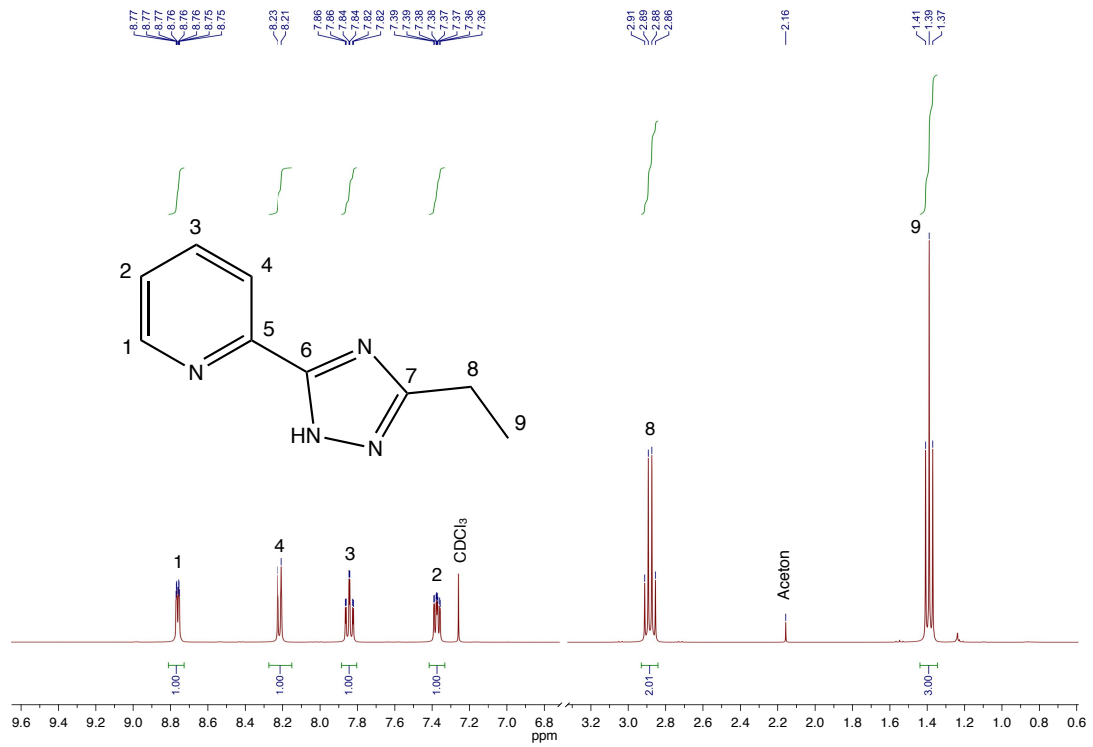
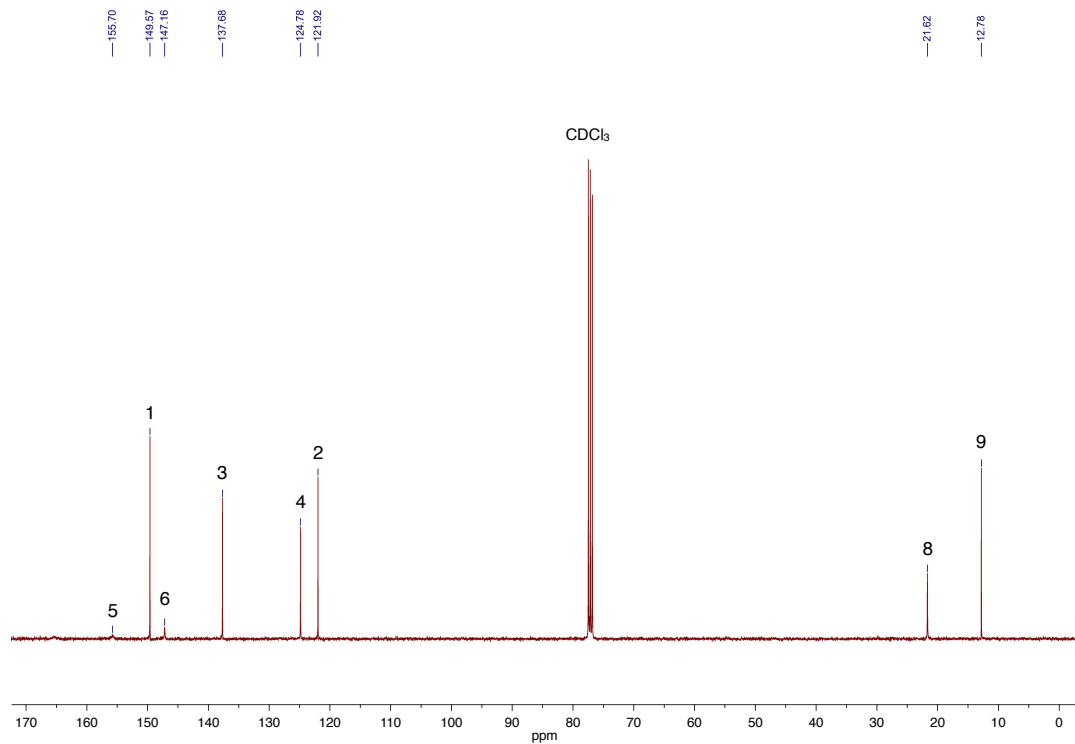
Abbildung 3.19: Räumlicher Aufbau und Elementarzelle von **19**, Blickrichtung entlang der b-Achse, senkrecht zur ac-Ebene.

3.1.4 NMR-Daten der auf 2-(Triazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden (17 – 25)

Die auf 2-(Triazol-3-yl)pyridin basierenden Liganden zeigen, im Vergleich zu den in Abschnitt 3.1.2 besprochenen Liganden, in ihren NMR-Spektren ein sehr ähnliches Bild. Die Zuordnung der Signale soll hier am Beispiel von 2-(3-Ethyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**19**) besprochen werden.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **19** (Abbildung 3.20) sind wieder die charakteristischen Signale des in Position 5 substituierten Pyridins (1 – 4) zu erkennen. Sie sind im Vergleich zu den auf Pyrazol basierenden Systemen je nach Abstand vom Triazolring um 0.2–0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben. Beim unsubstituierten Liganden **17** ist das Triazolylsignal (7) bei 8.21 ppm zu beobachten. Die Signale der Ethylgruppe von **19** können erwartungsgemäß bei hohem Feld als charakteristisches Quartett für die Methylen-Protonen (8) und als Triplett für die Methylgruppe (9) erkannt werden.

Abbildung 3.21 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum von **19**. Die Resonanzen des Pyridins sind auch hier aufgrund der abschirmenden Wirkung des Triazolrings um bis zu 4 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das Kohlenstoffatom (7) des unsubstituierten Systems **17** wird bei 151.62 ppm beobachtet. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome (5 und 6) sind auch bei diesem Liganden bei ca. 150 ppm zu erkennen. Eine Resonanz für das Kohlenstoffatom (7) konnte bei den substituierten Systemen aufgrund der geringen Signalstärke nicht beobachtet werden. Auch hier erfolgte die genaue Zuordnung aller Signale über entsprechende HMQC- und ^1H , ^1H -COSY-Messungen.

Abbildung 3.20: ¹H-NMR-Spektrum von **19**.Abbildung 3.21: ¹³C-NMR-Spektrum von **19**.

Die ^1H -Resonanzen der auf 2-(Triazol-5-yl)pyridin basierenden Liganden sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst. Die Signale der Pyridin-Protonen (H1 – H4) werden unabhängig von der jeweiligen Substitution bei gleichbleibenden Werten beobachtet. Aufgrund des Fehlens eines Protons am Triazolring (außer bei **17**) kann kein Trend entsprechend der elektronischen Eigenschaften der Substituenten diskutiert werden. Für die detektierten NH-Signale kann mit Ausnahme von **23** ein nahezu konstanter Wert von 13.5 – 13.8 ppm festgehalten werden.

In Tabelle 3.5 sind die ^{13}C -Resonanzen der Liganden **17** – **25** aufgelistet. Die Resonanzen der Pyridin-Kohlenstoffatome C1 – C3 werden unabhängig von der Substitution des betrachteten Systems bei gleichen Werten beobachtet. Die Resonanzen von C4 werden durch die Einführung einer Alkylgruppe (**18** – **23**) um ca. 2.5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Einführung eines aromatischen Systems (**24** und **25**) hingegen bewirkt einen geringfügigen Shift zu höherem Feld. Wie bereits oben erwähnt, sind die Signale der quartären Kohlenstoffatome (C5 und C6) unabhängig von der Substitution bei ca. 150 ppm zu erkennen. Die Resonanz für C7 wird bei den substituierten Systemen nicht beobachtet.

In Abbildung 3.22 ist das ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **18** dargestellt. Das Signal für das Pyridinstickstoffatom ist wieder deutlich an seinen Kopplungen mit den benachbarten Ringprotonen bei –102.82 ppm zu erkennen. Bei den drei weiteren Signalen, welche stets eine Kopplung mit der Methylgruppe aufzeigen, handelt es sich um die Resonanzen der drei Stickstoffatome des Triazolrings. In Analogie zur Abbildung 3.12 kann man das stärker sp^3 -hybridisierte Stickstoffatom in Position 2 des Triazolrings der Resonanz bei –189.84 ppm zuordnen. Bei den verbleibenden unterschiedlich stark sichtbaren Signalen handelt es sich um die Stickstoffatome in Position 1 und 4 des Triazolrings. Aufgrund von Tautomerie und Rotation um die Verbindungsachse beider Ringe sind mehrere Kombinationen für die Position des stickstoffgebundenen Protons möglich.^[73] Im Vergleich zu Abbildung 3.12 kann darauf geschlossen werden, dass das Signal bei –123.15 ppm dem Stickstoffatom in Position 1 und das Signal bei –163.31 ppm dem Stickstoffatom in Position 4 des Triazolrings zuzuordnen ist. Das bei 295 K in CDCl_3 gemessene ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **17** weist für alle Stickstoffatome bis auf das in Position 4 des Triazolrings Resonanzen bei vergleichbaren Werten auf. Die Messwerte für **17** und **18** sind zum Vergleich in Tabelle 3.6 zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Vergleich der ^1H -Resonanzen

N°	17	18	19	20	21	22	23	24	25
H1	8.81	8.74	8.76	8.75	8.74	8.74	8.76	8.70	8.71
H2	7.44	7.35	7.37	7.53–7.29	7.36	7.36	7.37	7.60–7.36	7.64–7.43
H3	7.91	7.82	7.84	7.82	7.83	7.82	7.84	7.98	8.10–7.88
H4	8.29	8.19	8.22	8.20	8.22	8.21	8.25	8.22	8.16
H7	8.21								
H8		2.52	2.88	2.82	3.20	2.92–2.78			
H9			1.39	1.82	1.41	1.90–1.70	1.47	8.17–8.07	8.10–7.88
H10				0.97		1.54–1.29		7.60–7.36	7.07
H11						0.91		7.60–7.36	
H12									3.82
NH		13.75		13.72		13.53	12.97		

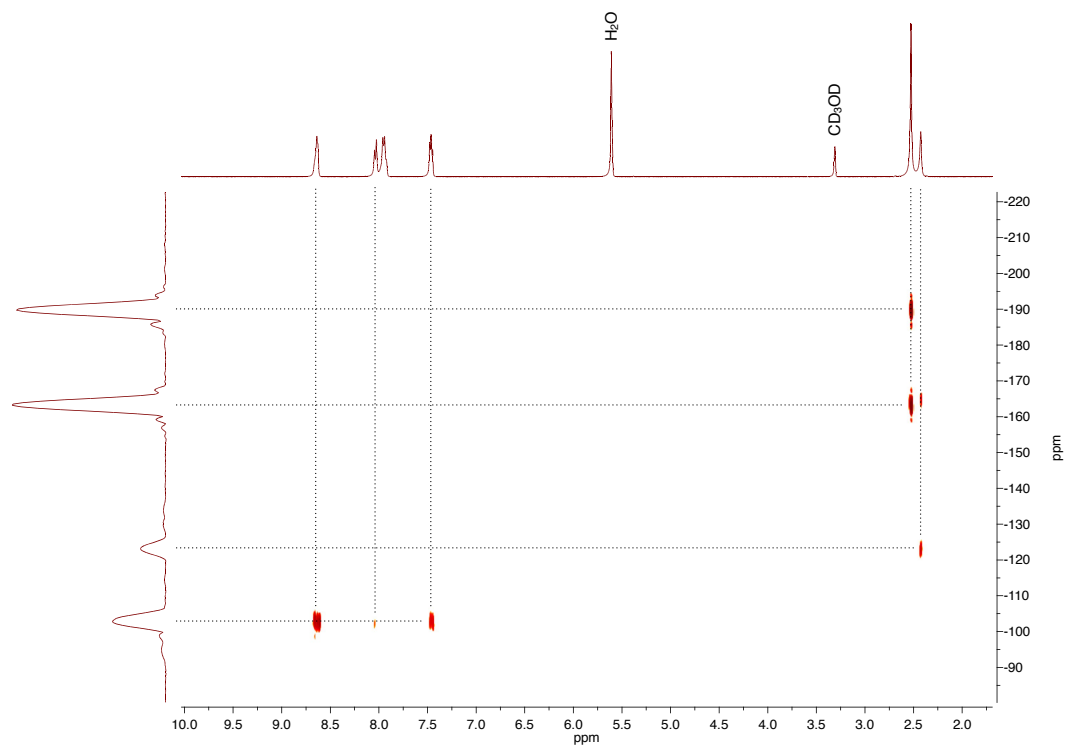
alle Werte in ppm, Messfrequenz 400 MHz, gemessen in CDCl_3 (Ausnahmen **24** in MeOD und **25** in DMSO-d6)

Tabelle 3.5: Vergleich der ^{13}C -Resonanzen

N°	17	18	19	20	21	22	23	24	25
C1	149.57	149.54	149.57	149.50	149.55	149.53	149.50	150.82	149.57
C2	125.19	121.87	121.92	121.94	121.99	121.93	122.11	131.03	124.73
C3	138.03	137.68	137.68	137.62	137.59	137.63	137.48	138.75	137.63
C4	122.10	124.72	124.78	124.64	124.69	124.68	124.52	122.78	121.38
C5 ^[a]	154.96		155.70						
C6 ^[a]	146.60	147.20	147.16	147.51	147.32	147.41			147.22
C7	151.62								134.60 ^[a]
C8		13.56	21.62	29.95	28.21	27.83	32.90 ^[a]		127.45 ^[a]
C9			12.78	21.87	21.75	30.62	29.65	127.60	122.83
C10				13.93		22.56		129.94	114.22
C11						13.90		125.99	160.18 ^[a]
C12									55.25

alle Werte in ppm, Messfrequenz 101 MHz, gemessen in CDCl_3 (Ausnahmen **24** in MeOD und **25** in DMSO-d6)

[a] gemessene Werte, zugeordnet durch Vergleich mit berechneten Werten^[76, 77]

Abbildung 3.22: ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **18** bei 225 KTabelle 3.6: Vergleich der ^{15}N -Resonanzen von **17** und **18**

	17	18
N_{py}	-102.78	-102.82
N1	-121.93	-123.15
N2	-157.45	-189.84
N4	<i>n. b.</i>	-163.31

alle Werte in ppm, HMBC, **17** bei 295 K in CDCl_3 , **18** bei 225 K in CD_3OD

3.1.5 IR-Daten der Azolylpyridine (2 – 25)

Die IR-Spektren der Azolylpyridine (**2** – **25**) zeigen im Bereich von $3200\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ eine schwach ausgeprägte Absorption charakteristisch für die C–H-Valenzschwingung des aromatischen Pyridinrings. Die zugehörigen C=C-Valenzschwingungen können den drei Banden zwischen 1600 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} zugeordnet werden. Sehr charakteristisch für in α -Position zum Stickstoffatom substituierte Pyridine sind auch die C–H-Deformationsschwingungen von vier benachbarten Wasserstoffatomen aus der Aromatenebene heraus (*out of plane*, $790\text{--}750\text{ cm}^{-1}$). Die alkylierten Systeme **3** – **10** und **19** – **23** zeigen in ihren IR-Spektren meist drei ausgeprägte Banden im Bereich von $2960\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, welche den C–H-Valenzschwingungen der Methylen- und Methyleinheiten zuzuordnen sind (Abbildung 3.23). Die C–Hal-Gerütschwingungen von **15** und **13** sind bei 1103 cm^{-1} für Fluorid und bei 1057 cm^{-1} für Bromid zu beobachten. Der asymmetrischen NO_2 -Valenzschwingung von **14** kann eine starke Absorption bei 1485 cm^{-1} und der symmetrischen eine Bande bei 1383 cm^{-1} zugeschrieben werden. Bei **12** und **25** können zusätzlich zu den Deformationsschwingungen des Pyridins noch zwei bis drei starke Absorptionsbanden zwischen 840 und 800 cm^{-1} beobachtet werden, welche auf die C–H-Deformationsschwingungen des 1,4-disubstituierten Phenylrings zurückzuführen sind (Abbildung 3.24). N–H-Valenzschwingungen im Bereich von $3260\text{--}3230\text{ cm}^{-1}$ können nur bei **11** und **12** beobachtet werden.

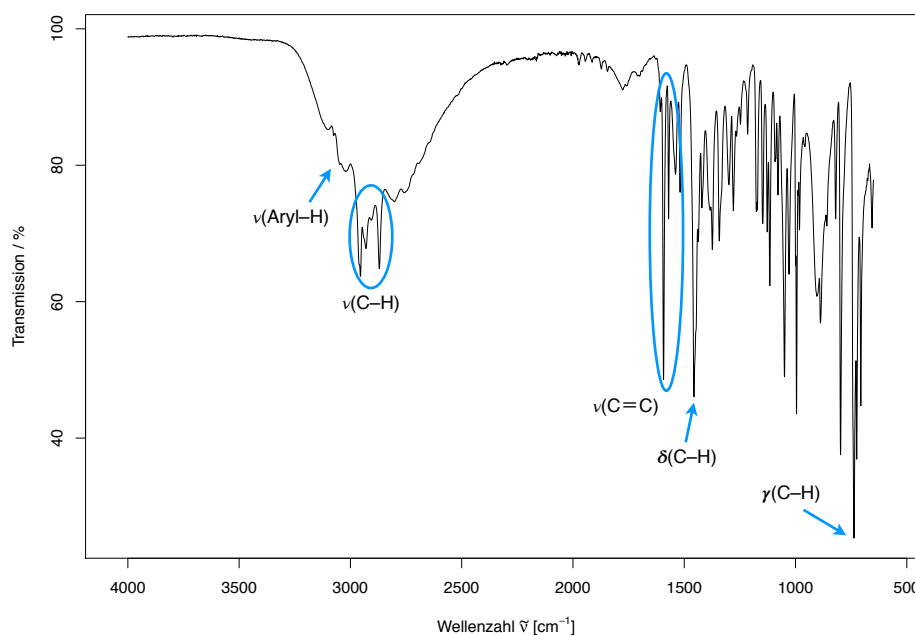


Abbildung 3.23: IR-Spektrum von **20**.

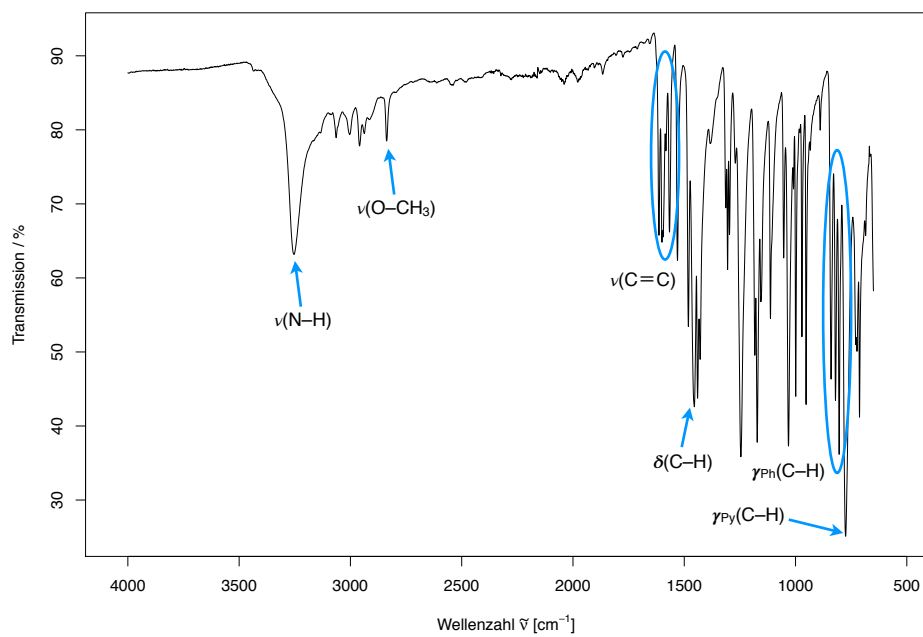


Abbildung 3.24: IR-Spektrum von **12**.

3.2 Synthesen der Komplexe

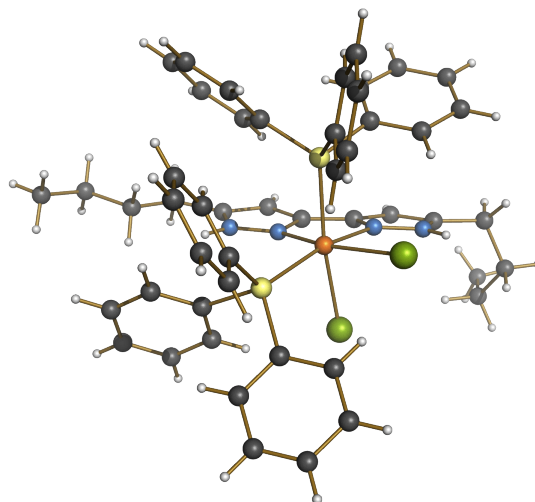
Die in der Literatur beschriebenen Forschungsergebnisse bei der Entwicklung geeigneter Katalysatorsysteme für die Umsetzung von Kohlenstoffdioxid zu Ameisensäure belegen, dass Rutheniumkomplexe für diese Reaktion besonders geeignet sind.^[21, 55] Die bis dato besten Ergebnisse wurden mit dem Katalysator $\text{RuCl}(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_4$ bei Umsetzung in scCO_2 als Lösungsmittel und in Anwesenheit von NEt_3 und $\text{C}_6\text{F}_5\text{OH}$ erhalten.^[34] Dieser Komplex ist in der Lage als Katalysator eine TON von 28 500 und eine TOF von $95\,000\text{ h}^{-1}$ zu erreichen. Studien zur Reaktivität des Komplexes $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ ^[38] bei der Bildung von DMF aus NHMe_2 und CO_2 konnten sogar eine noch höhere Aktivität mit einer TON von 370 000 und einer TOF von $10\,000\text{ h}^{-1}$ nachweisen.^[65]

Auch andere Rutheniumkomplexe wie $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ zeigen als Katalysator bei der Bildung von DMF eine deutliche, wenn auch nicht ganz so herausragende Aktivität.^[21] Hier konnte eine TON von 2 650 und eine TOF von 440 h^{-1} ermittelt werden. In den 60er-Jahren hatten Studien zu diesem Komplex bereits gezeigt, dass er eine hohe Luftstabilität, sowie ein hohes Bestreben besitzt, in Lösung reversibel Triphenylphosphan mit geeigneten Lösungsmitteln auszutauschen.^[83] Aufgrund dieser Eigenschaften, sowie den erfolgreichen Synthesen von rutheniumbasierten Bipyridin- und Bipyrazolylkomplexen^[84, 85] wurde die Ausbildung stabiler Komplexe auch mit azolylbasierten *N,N*-Donorliganden erwartet. Ausgehend von diesen Überlegungen wurde $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_{3-4}$ als geeignete Startverbindung für die Erforschung elektronischer Ligandeneffekte bei der rutheniumkatalysierten Hydrierung von CO_2 gewählt.

3.2.1 Synthesen der auf $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ basierenden Komplexe

Im Gegensatz zur Synthese von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$, welche durch Rühren von in Methanol gelöstem $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit PPh_3 erfolgt, wird die Synthese von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**27**) innerhalb weniger Stunden in einer zum Sieden erhitzten Reaktionsmischung gleicher Zusammensetzung durchgeführt.^[83] Dadurch entsteht ein fünffach koordinierter Rutheniumkomplex, welcher analog zu dem sechsfach koordinierten Komplex, in Lösung den gleichen Solvenskomplex $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{Sol}_2$ bildet. Aufgrund der schnelleren Umsetzung wurde der Syntheseweg in der Siedehitze gewählt.

Der erste Versuch zur Koordination eines zweizähligen Liganden an $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ erfolgte mit 5,5'-Dibutyl-3,3'-bipyrazol in THF entsprechend den Vorarbeiten im Arbeitskreis Thiel.^[85] Durch Überschichtung einer Lösung in DCM mit Pentan konnten geringe Mengen für eine Röntgenstrukturmessung geeigneter, gelber Kristalle erhalten werden. Der Komplex kristallisiert hierbei mit einem Äqui-

Abbildung 3.25: Festkörperstruktur von **41**.

valent Lösungsmittel pro Formeleinheit in der Raumgruppe $P2_1/n$. Abbildung 3.25 zeigt **41** in einer verzerrt oktaedrischen Struktur mit zwei *cis*-ständigen PPh_3 -Einheiten und zwei Chloridoliganden. Der Bipyrazolyligand liegt hierbei leicht verzerrt mit einem Torsionswinkel von 6.75° zwischen den Ringen vor. Die Butyleinheiten sind aufgrund von Packungseffekten unterschiedlich angeordnet. Die wichtigsten strukturellen Parameter sind in Tabelle 3.7 aufgeführt.

Das in Abbildung 3.25 axial nach oben stehende Phosphoratom P(1) weist zu den am Ruthenium koordinierten Stickstoffatomen einen nahezu rechten Winkel auf. Durch die Koordination des Bipyrazolyliganden resultiert ein N(1) – Ru – N(2) Winkel von 75.37° , dieser weicht aufgrund des großen Rutheniumatoms stark von dem Wert eines idealen Fünfrings von 108° ab. Der Winkel zwischen den beiden Phosphoratomen weicht mit 103.12° deutlich von 90° ab, was vermutlich auf sterische Abstoßungen zwischen den Phenylringen zurückzuführen ist. Aus dem gleichen Grund beträgt der Winkel zwischen den equatorial stehenden Chlorido- und PPh_3 -Liganden 98.08° . Er weicht damit ebenfalls deutlich vom rechten Winkel ab.

Vergleicht man die Bindungslängen untereinander, so lässt sich der *trans*-Einfluss der Phosphorliganden erkennen: Die Cl(2) – Ru-Bindung des *trans* zum Phosphor stehenden Chloridoliganden ist um 1.8 pm länger als die des anderen Chloridoliganden. Der gleiche Effekt ist in schwächerer Form auch beim Vergleich der N – Ru-Bindungen zu beobachten: Der Unterschied beträgt hier lediglich 0.5 pm.

Tabelle 3.7: Bindungslängen und -winkel von **41**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
P(1) – Ru	2.3217(13)	N(1) – Ru – P(1)	89.85(12)
P(2) – Ru	2.3268(13)	N(2) – Ru – P(1)	91.43(11)
Cl(1) – Ru	2.4404(12)	N(1) – Ru – N(2)	75.37(16)
Cl(2) – Ru	2.4585(12)	P(1) – Ru – P(2)	103.12(5)
N(1) – Ru	2.084(4)	Cl(1) – Ru – Cl(2)	89.89(4)
N(2) – Ru	2.089(4)	P(1) – Ru – Cl(1)	88.54(4)
		P(2) – Ru – Cl(2)	86.29(4)
		P(2) – Ru – Cl(2)	89.89(4)

Das ^1H -NMR-Spektrum von **41** bestätigt die asymmetrische Anordnung der Phosphan-Liganden durch Aufspaltung der Signale der beiden Pyrazolylfragmente. So weisen z.B. die stickstoffgebundenen Wasserstoffatome eine Differenz der chemischen Verschiebung von 3.08 ppm auf. Bei den beiden ringgebundenen Protonen in Position 4 des Pyrazolringes ist der Effekt deutlich geringer. Der Unterschied der beiden Resonanzen beträgt lediglich 0.06 ppm. Die Auswirkungen der asymmetrischen Anordnung sind auch in den Butylketten zu erkennen: Je näher eine Methyleneinheit zum Ring steht, desto stärker weicht ihre Resonanz von der auf der gegenüber liegenden Seite ab. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt sich die Asymmetrie durch zwei um 3.44 ppm separierte Signale aus. Die magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratome koppeln mit 31 Hz miteinander.

Versuche, verschiedene auf 2-(Pyrazol-3-yl)pyridin basierende Liganden wie z.B. **2**, **3** und **8** mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ in DCM bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 16 h umzusetzen waren nicht erfolgreich. Im Gegensatz dazu reagiert Ligand **11** unter diesen Bedingungen bereits nach wenigen Minuten unter Koordination zu $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{PP-Ph}$. Bedingt durch die unterschiedlichen Donorzentren sind vier unterschiedliche Konformere für die Summenformel $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{PP-Ph}$ denkbar (Abbildung 3.26). Bei Konformer A sind die beiden *trans* zueinander stehenden Phosphoratome magnetisch äquivalent. Man würde deshalb im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett erwarten. Für die Konformere B, C und D hingegen mit zwei magnetisch nicht äquivalenten Phosphoratomen erwartet man eine Aufspaltung der Signale, sowie eine Kopplung beider Atome miteinander.

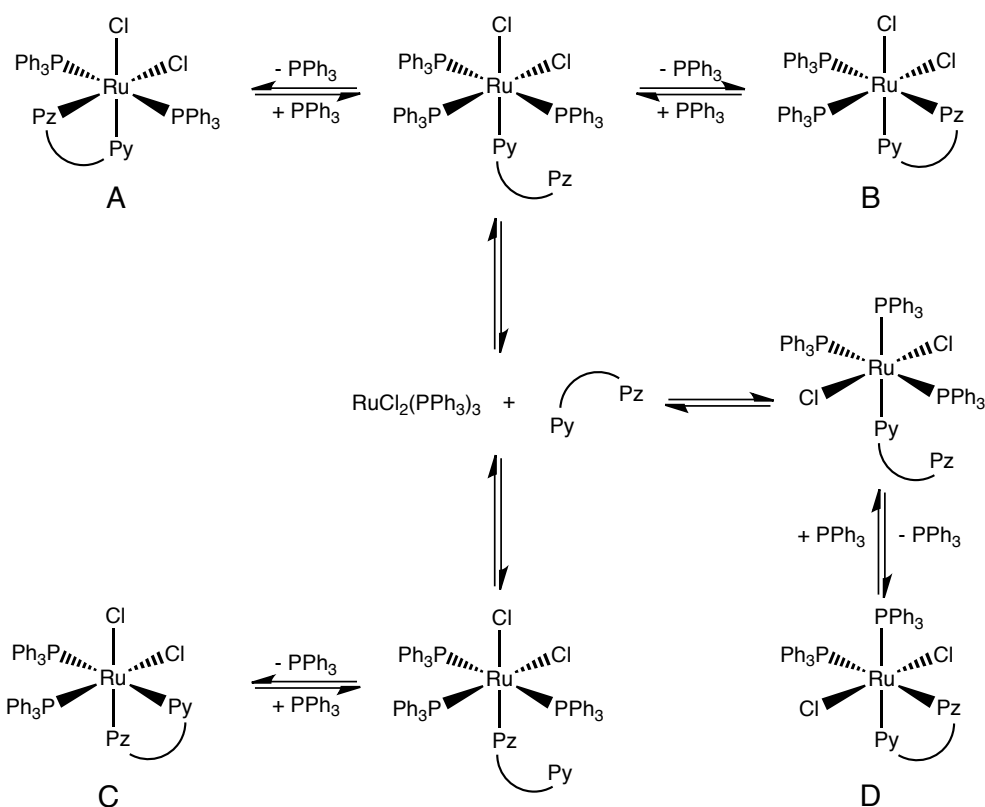


Abbildung 3.26: Bildung der Konformere A, B, C und D ausgehend von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und **11**.

Py = Pyridinyl, Pz = Pyrazolyl.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum kann bereits nach wenigen Minuten eine vollständige Umsetzung und die Bildung dreier Konformere beobachtet werden. Nach einer Reaktionszeit von ca. 30 min (Abbildung 3.27) kann man die Bildung eines weiteren Konformers (zwei Dubletts bei 43.18 und 35.97 ppm) erkennen. Insgesamt können also vier Konformere in einem Verhältnis von 0.5 : 1.6 : 1.7 : 1 beobachtet werden (Tabelle 3.8). Dem Singulett bei 29.08 ppm muss den vorherigen Überlegungen entsprechend das Konformer A zugeordnet werden. Unter der Annahme dass die Phosphoratome des Konformers D aufgrund der *trans* ständigen Stickstoffatome ähnliche chemische Verschiebungen besitzen, würde man bei diesem Konformer die geringste Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta$ erwarten. Demzufolge wäre D den mittleren Dubletts (bei 40.98 und 39.88 ppm) zuzuordnen. Für eine sichere Zuordnung der verbleibenden Signale reichen die alleine durch das ^{31}P -NMR-Spektrum gelieferten Informationen nicht aus. Nach einer Reaktionszeit von 16 h werden nur noch die zwei zueinander gehörenden Dubletts bei 42.35 und 39.06 ppm sowie das auf Konformer A zurückzuführende Singulett beobachtet. Alle Versuche zur Auftrennung beider Konformere verliefen aufgrund der ähnlichen Eigenschaften der Komplexe erfolglos.

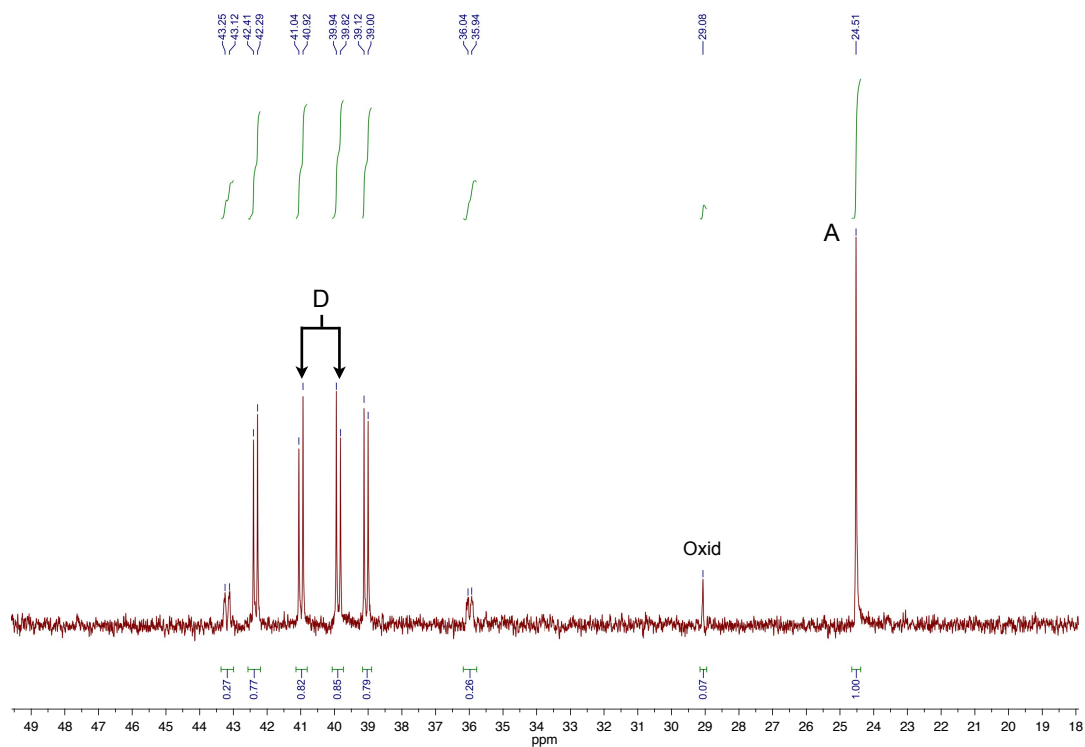


Abbildung 3.27: ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{PP-Ph}$, integrierbare Messung.

Tabelle 3.8: Kopplungskonstanten im ^{31}P -NMR-Spektrum von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2\text{PP-Ph}$.

δ [ppm]	$^2J_{\text{RP}}$ [Hz]
43.18 (d)	31.6
42.35 (d)	29.2
40.98 (d)	29.7
39.88 (d)	29.7
39.06 (d)	29.2
35.97 (d)	30.1
24.51 (s)	—

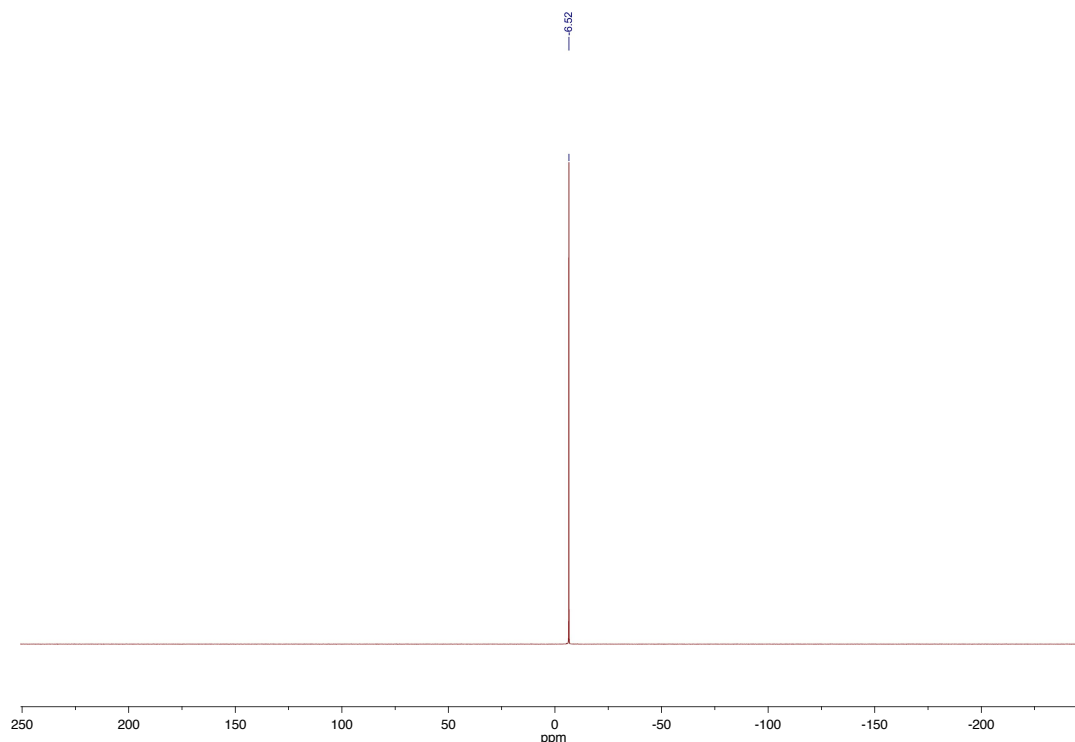
3.2.2 Synthesen der auf $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ basierenden Komplexe

Die erhöhte katalytische Aktivität der auf $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ basierenden Komplexe bei der Hydrierung von CO_2 gegenüber der von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ Komplexen ist vornehmlich auf die höhere Löslichkeit in scCO_2 zurückzuführen.^[38] Bei diesen Komplexen handelt es sich bei näherem Betrachten lediglich um Präkatalysatoren welche vor der eigentlichen Katalyse durch eine basenvermittelte Umsetzung in Anwesenheit von elementarem Wasserstoff zur eigentlichen katalytischen Spezies $\text{RuH}_2(\text{PR}_3)_4$ umgewandelt werden.^[20] Es konnte gezeigt werden, dass die direkte Verwendung des entsprechenden Dihydridokomplexes $\text{RuH}_2(\text{PMe}_3)_4$ im Vergleich zu $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ eine sehr ähnliche TON liefert. Der einzige Unterschied besteht darin, dass bei einer Verwendung des Chloridokomplexes aufgrund der oben beschriebenen Aktivierung mehr Zeit bis zum Beginn der Katalyse benötigt wird und das System dadurch eine etwas geringere TOF besitzt.^[38] Vergleicht man allerdings rein praktische Eigenschaften beider Komplexe miteinander, so besitzt der Hydridokomplex aufgrund seiner Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit und der damit erschwerten Handhabung beim Einsatz in der Katalyse einen deutlichen Nachteil gegenüber dem Chloridokomplex. Aufgrund dieser Überlegungen wurde $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ als Startverbindung für weitere Untersuchungen gewählt. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse und Beobachtungen dieser Synthesen besprochen.

3.2.2.1 Synthese von *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**)

Entsprechend der Literaturvorschrift erfolgt die Synthese von *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) über die Umsetzung von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**27**) in Pentan mit einem Überschuss an PMe_3 (**26**) durch Ligandenaustausch.^[86, 87] Das entsprechend einer Grignard-Reaktion aus Methyljodid und Triphenylphosphit hergestellte PMe_3 ^[88] verdrängt hierbei die PPh_3 -Liganden und es bildet sich ein gelber Niederschlag. Durch Abdekantieren der überstehenden Lösung und anschließender Umkristallisation des Feststoffs in Methanol, konnten orangefarbene bis rote Kristalle erhalten werden. Wiederholtes Abdekantieren und Einengen der überstehenden Lösung ermöglicht die Synthese von **28** mit einer Ausbeute von 95 %.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **28** zeigt aufgrund der Kopplung mit den Phosphoratomen ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 2.5 Hz. Für die wegen der *trans*-Anordnung der beiden Chloridoliganden magnetisch äquivalenten Phosphoratome wird im ^{31}P -NMR-Spektrum nur ein Singulett bei einer Resonanz von -6.51 ppm beobachtet (Abbildung 3.28). Das ^{31}P -NMR-Signal erscheint somit im Vergleich zu **27** aufgrund der stärkeren Abschirmung durch die Methylgruppen zu deutlich höherem Feld verschoben.

Abbildung 3.28: ^{31}P -NMR-Spektrum von **28**.

3.2.2.2 Ligandenaustauschreaktionen von $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ mit Azolylpyridinen

Ausgehend von der erfolgreichen Synthese von **41** wurde versucht, verschiedene Liganden wie phen, bipy oder eben 5,5'-Dibutyl-3,3'-bipyrazol mit **28** gelöst in DCM oder THF umzusetzen. Unabhängig von der Reaktionszeit oder -temperatur vermögen diese Liganden es aber nicht, PMe_3 -Gruppen zu verdrängen. Daraufhin wurde versucht, die Pyrazolyliganden **2** – **12** mit **28** umzusetzen. Hierbei wurde beobachtet, dass nur mit den Liganden **2**, **13** und **14** ein Umsatz erfolgte. Die Wiederholung der Reaktionen in zum Sieden erhitzten Acetonitril ergaben nach 48 h einen etwas höheren Umsatz von bis zu 30 %.

Eine Begründung für diese Beobachtung liefert die substitutionsbedingt unterschiedliche Acidität der N–H-Gruppe und deren Interaktion mit dem Lösungsmittel. So konnte man zum Beispiel in Studien mit dem vergleichbaren Komplex $[\text{Ru}(\text{bipy})_2\text{TP-H}][\text{PF}_6]_2$, bei welchem Triazolylpyridin in seiner protonierten Form koordiniert, einen pK_a -Wert von 4.4 ± 0.2 berechnen.^[89] Es wurde außerdem gezeigt, dass dieser Komplex nur in schwach saurem Medium dargestellt werden kann und leicht in seine deprotonierte Form übergeht. Aufgrund dieser Tatsache kann auch für die hier untersuchten PMe_3 -Komplexe ein ähnliches Säure-Base-Verhalten erwartet werden. Deshalb wurde versucht,

durch gezielte Deprotonierung der Liganden die Koordination an Ruthenium zu erleichtern.

Von den getesteten Basen eignen sich besonders organische Basen wie DBU oder DBN aufgrund ihrer guten Löslichkeit in Acetonitril. Als ungeeignet erwiesen sich vor allem Calciumdihydrid und Kaliumtertbutanolat. Natriumhydrid war als einzige anorganische Base in der Lage die Azolylpyridine in zum Sieden erhitzten Acetonitril zu deprotonieren. Zu den deprotonierten, anionischen Liganden wurde anschließend eine äquimolare Menge an **28** gegeben und die Mischung zum Sieden erhitzt. Die anfangs gelbe Lösungen veränderten ihre Farbe nach ca. 10–30 min zu einem intensiven Orange. Einzige Ausnahme ist die Umsetzung von **14**: Hier verfärbte sich die Reaktionslösung bereits nach wenigen Minuten zu einem intensiven Rot. Bei den Reaktionen, bei denen Natriumhydrid zur Deprotonierung verwendet wurde, konnte eine Trübung der Reaktionsmischung beobachtet werden. Hierbei handelte es sich um Natriumchlorid, welches nach Beenden der Reaktion durch Filtration entfernt wurde. Die so nach einer Reaktionszeit von 1 h erhaltenen Lösungen wurden bis zum Auftreten einer Trübung im Vakuum eingengt. Der erhaltene Niederschlag wurde anschließend durch gelindes Erwärmen wieder vollständig gelöst und die Lösung an einem erschütterungsfreien Ort aufbewahrt. Nach mehreren Stunden bildeten sich intensiv gelbe bis orange-farbene Kristalle, welche durch Abdekantieren der Lösung und Trocknen im Vakuum isoliert werden konnten. Zum besseren Verständnis ist in Abbildung 3.29 die Syntheseroute dargestellt.

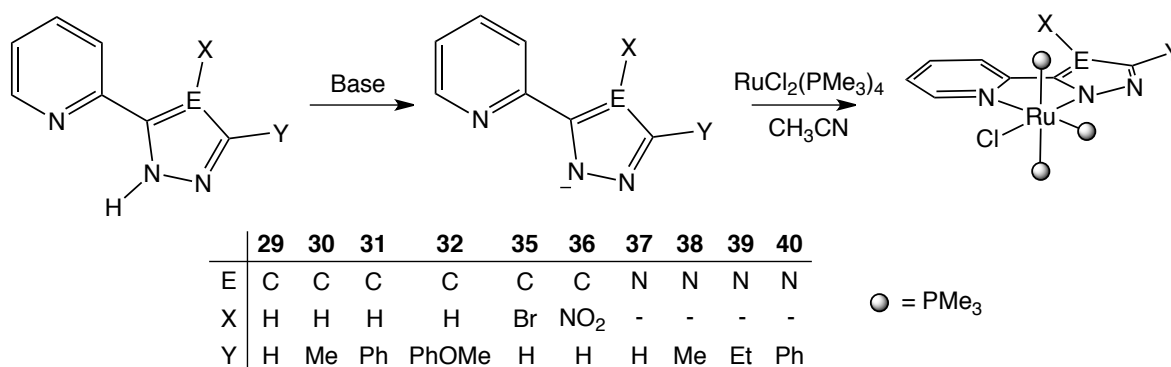


Abbildung 3.29: Syntheseroute der Ligandenaustauschreaktionen von *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] (**28**) mit Azolylpyridinen.

Es wurde beobachtet, dass der Komplex **28** eine besonders hohe Löslichkeit sowohl in polaren als auch in unpolaren Lösungsmitteln besitzt. Versuche die Umsetzungen in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchzuführen zeigten aber einen eindeutigen Trend zu koordinierenden und höher siedenden Lösungsmitteln: Während in DCM keine Umsetzung beobachtet wird, ergaben sich in siedendem THF bereits eine geringe Umsetzung. Durch Durchführung der Reaktion in siedendem Acetonitril bei ca. 82 °C konnte eine ausreichende Reaktivität und damit eine vollständige Umsetzung in weniger als einer Stunde erreicht werden.

Entsprechend der in Abbildung 3.29 gezeigten Synthese wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von den Komplexen **31**, **32** und **35 – 39** erhalten. Die in Abbildung 3.30 und Abbildung 3.31 dargestellten Festkörperstrukturen besitzen unabhängig von der Substitution am Liganden eine verzerrt oktaedrische Struktur mit drei meridional angeordneten PMe_3 -Liganden und dem Chlorido-Liganden in *trans*-Position zum Pyrazolyl- resp. Triazolylring. Bei der Festkörperstruktur von **39** (Abbildung 3.31c) ist die Ethylgruppe fehlgeordnet und es ist nur eine der beiden Anordnung dargestellt.

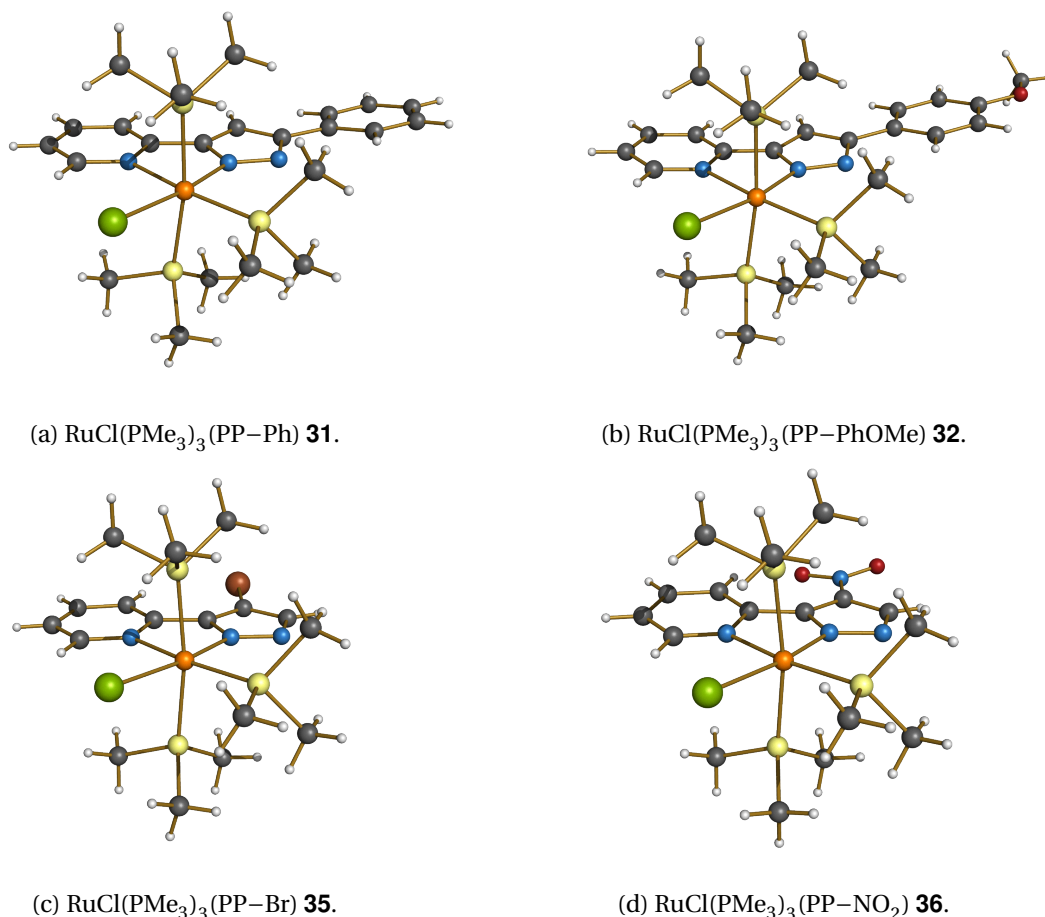
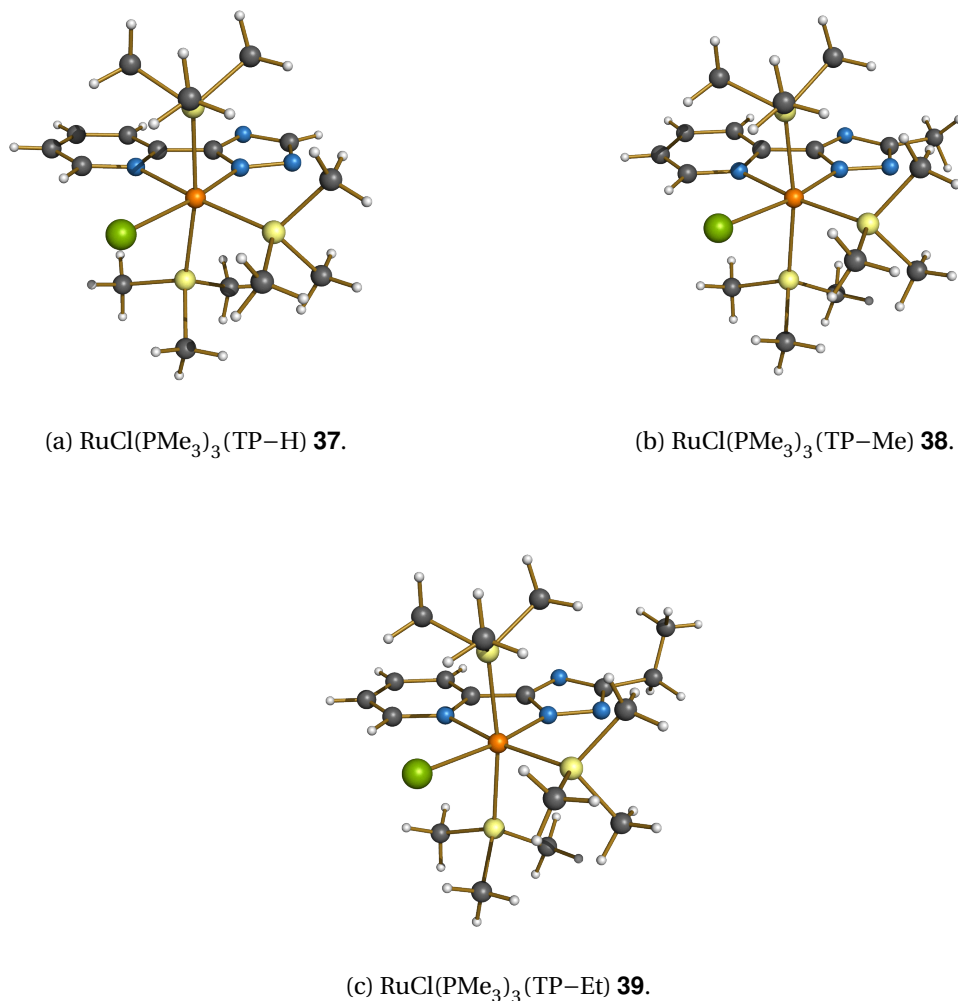


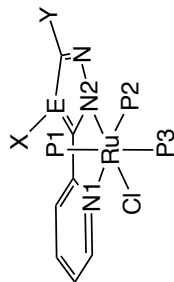
Abbildung 3.30: Festkörperstrukturen von **31**, **32**, **35** und **36**.

Abbildung 3.31: Festkörperstrukturen von **37**, **38** und **39**.

In Tabelle 3.9 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der gemessenen Strukturen zusammengefasst. Hierbei ist zu erkennen, dass die Bindung des Rutheniums zum Stickstoffatom des Azolyrings stets um ca. 0.124 \AA kürzer ist als die Bindung des Rutheniums zum Stickstoffatom des Pyridinrings. Der Grund hierfür ist das stärkere σ -Donor-Vermögen des deprotonierten Azolyrings im Vergleich zum Pyridin.^[90] Außerdem wird beobachtet, dass die Ru–N-Bindung zum Triazolyling um ca. 0.01 \AA länger ist als die entsprechende Bindung zum Pyrazolyling, und dass die Länge der Ru–N-Bindung zum Pyrazolyling mit Zunahme der elektronenschiebenden Eigenschaften der Substituenten in der Reihenfolge $\text{PhOMe} > \text{Ph} > \text{Br} > \text{NO}_2$ zunimmt.

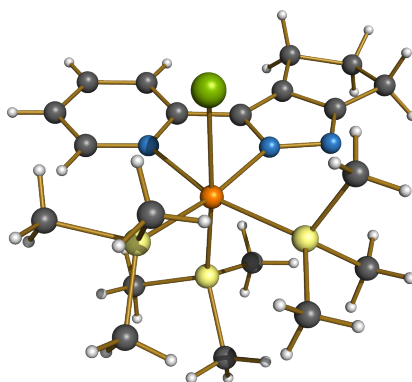
Tabelle 3.9: Auswahl und Vergleich der wichtigsten Bindungslängen und -winkel von **31**, **32** und **35** – **39**.

	31 ^[a]	32	35 ^[a]	36 ^[a]	37	38 ^[a]	39 ^[a]
				Bindungslängen [Å]			
P(1) – Ru	2.3371(8)	2.3420(7)	2.3491(5)	2.3552(6)	2.3565(5)	2.3465(8)	2.3452(8)
P(2) – Ru	2.2776(7)	2.2837(7)	2.2893(4)	2.2840(6)	2.2749(5)	2.2807(7)	2.2787(8)
P(3) – Ru	2.3543(8)	2.3450(8)	2.3424(5)	2.3421(6)	2.3533(5)	2.3449(8)	2.3452(8)
Cl – Ru	2.4547(7)	2.4533(7)	2.4639(4)	2.4387(6)	2.4427(5)	2.4418(7)	2.4575(6)
N(1) – Ru	2.171(2)	2.155(2)	2.1496(13)	2.1389(19)	2.1543(15)	2.168(2)	2.163(2)
N(2) – Ru	2.031(2)	2.039(2)	2.0217(14)	2.023(2)	2.0393(17)	2.046(2)	2.033(2)
				Bindungswinkel [°]			
N(1) – Ru – P(1)	87.74(6)	88.25(6)	86.88(4)	87.33(6)	87.68(4)	88.24(7)	86.46(6)
N(2) – Ru – P(1)	92.85(7)	90.33(6)	91.71(4)	91.61(6)	91.88(5)	92.50(7)	92.12(8)
N(1) – Ru – N(2)	77.08(9)	77.45(9)	77.40(5)	76.51(8)	77.15(6)	77.51(9)	76.63(8)
P(1) – Ru – P(2)	93.21(3)	93.16(3)	93.746(16)	93.55(2)	94.493(18)	92.50(7)	92.59(4)
P(1) – Ru – P(3)	169.90(3)	172.56(3)	171.643(17)	172.59(2)	172.033(19)	171.19(3)	171.71(3)
P(2) – Ru – P(3)	93.28(3)	92.08(3)	93.357(16)	91.82(2)	92.726(18)	92.01(3)	93.76(3)
P(1) – Ru – Cl	86.73(3)	87.46(2)	87.284(17)	86.98(2)	88.629(17)	86.60(3)	86.35(3)
P(2) – Ru – Cl	97.19(3)	96.00(2)	95.666(16)	95.57(2)	94.709(17)	97.47(3)	95.54(3)



[a] Festkörperstrukturen besitzen zwei unabhängige Moleküle pro Elementarzelle, die Daten von nur einer Struktur sind angegeben.

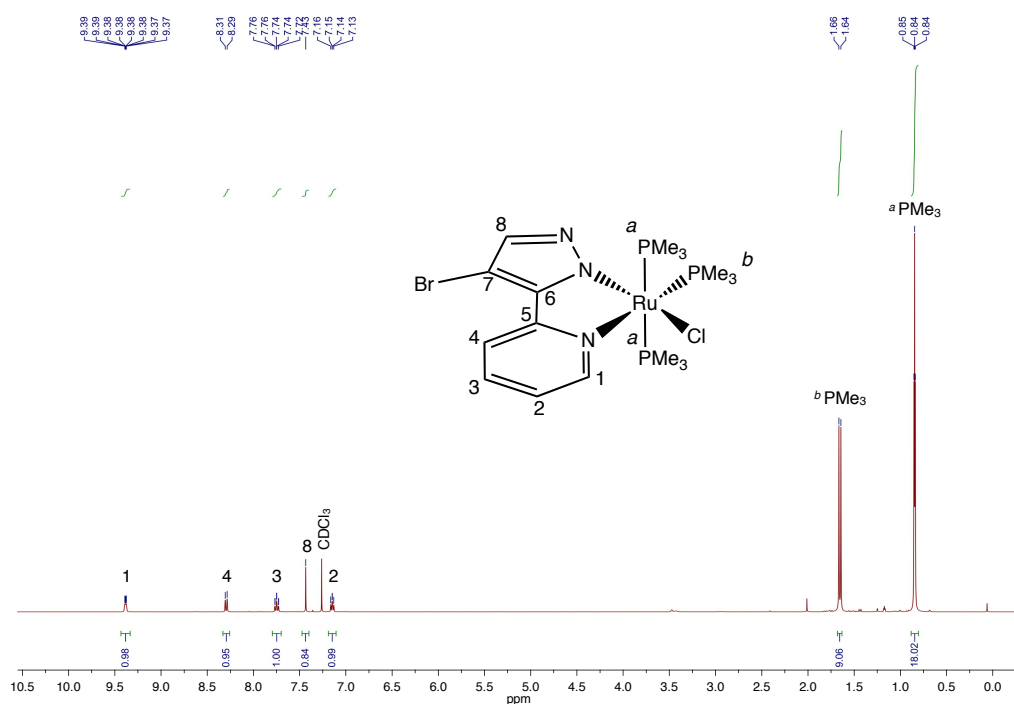
Bei der Umsetzung von 3-(Pyridin-2-yl)cyclopentapyrazol (**5**) mit **28** wurden nach einer Kristallisationszeit von ca. vier Wochen wenige für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Abbildung 3.32 zeigt die ermittelte verzerrt oktaedrische Festkörperstruktur mit einer im Gegensatz zu den vorher besprochenen Strukturen facialen Anordnung der PMe_3 -Liganden. Die entsprechenden Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.10 zusammengefasst. Bei dieser Struktur kann sehr gut der *trans*-Effekt der Stickstoffatome der Ringe beobachtet werden. Die Ru–P-Bindung gegenüber liegend zum Pyrazolatring ist um 0.03 Å länger als die entsprechende Bindung gegenüber des Pyridinrings. Die Ru–P-Bindung gegenüber dem Chloridoliganden ist nochmals um 0.03 Å kürzer. Auch bei dieser Struktur ist die Ru–N-Bindung zum Pyrazolyling um ca. 0.1 Å kürzer als die korrespondierende Bindung zum Pyridinring. Die Reproduktion der facialen Anordnung mit anderen Liganden konnte auch durch längere Kristallisationszeiten nicht erreicht werden.

Abbildung 3.32: Festkörperstruktur von **34**.Tabelle 3.10: Bindungslängen und -winkel von **34**.

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
P(1)–Ru	2.2630(19)	N(1)–Ru–Cl	83.74(17)
P(2)–Ru	2.325(2)	N(2)–Ru–Cl	85.65(17)
P(3)–Ru	2.2968(19)	N(1)–Ru–N(2)	75.2(2)
Cl–Ru	2.4902(18)	P(1)–Ru–P(2)	96.86(7)
N(1)–Ru	2.215(6)	P(2)–Ru–P(3)	92.24(7)
N(2)–Ru	2.113(6)	Cl–Ru–P(1)	172.41(7)
		Cl–Ru–P(2)	85.55(7)
		Cl–Ru–P(3)	93.51(7)

3.2.2.3 NMR-Resonanzen der $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3\text{PP/TP-Komplexe}$

Die synthetisierten Komplexe zeigen in ihren NMR-Resonanzen ein sehr einheitliches Bild. Die Daten sollen hier am Beispiel von **35** besprochen werden. In allen ^1H -NMR-Spektren werden zwei Resonanzen für die PMe_3 -Gruppen beobachtet (Abbildung 3.33). Die Aufspaltung der Signale in ein Dublett mit einem Integral von neun Protonen und in ein Triplet mit einem Integral von 18 Protonen lässt erneut auf eine meridionale Anordnung der PMe_3 -Liganden schließen und bestätigt somit die in den Festkörperstrukturen gefundene Geometrie auch in Lösung. Die Verschiebung der Resonanzen von **35** im Vergleich zum freien Liganden **13** belegt die erfolgreiche Komplexierung. Die Resonanzen des Pyridinrings werden unabhängig von der Substitution am Pyrazolring gleichermaßen verschoben. Hierbei wird das Signal des Protons H1 um durchschnittlich 0.67 ppm zu tieferem Feld verschoben, wogegen alle anderen Signale um 0.07–0.16 ppm zu höherem Feld verschoben werden. Die Resonanzen des nun anionischen Pyrazolrings werden durchschnittlich um ca. 0.20 ppm zu höherem Feld verschoben. Bei der Komplexierung der Triazolylpyridine kann die gleiche Beobachtung festgehalten werden. Allgemein ist festzustellen, dass sich die relative Veränderung der Signallagen bei der Komplexierung der Liganden sehr stark ähnelt.

Abbildung 3.33: ^1H -NMR-Spektrum von **35**.

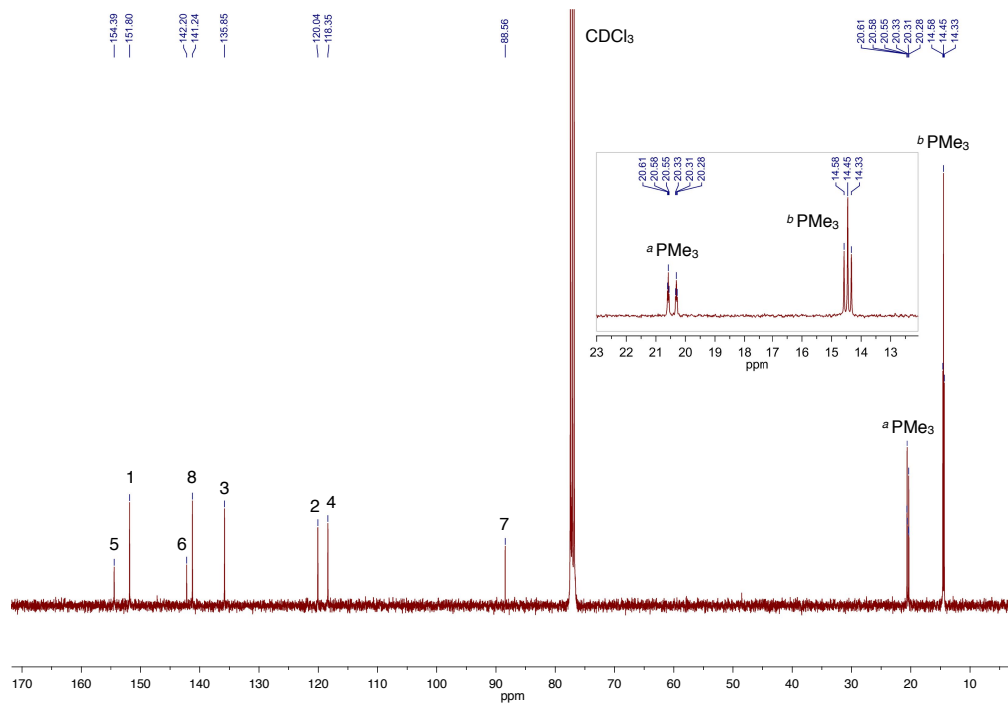
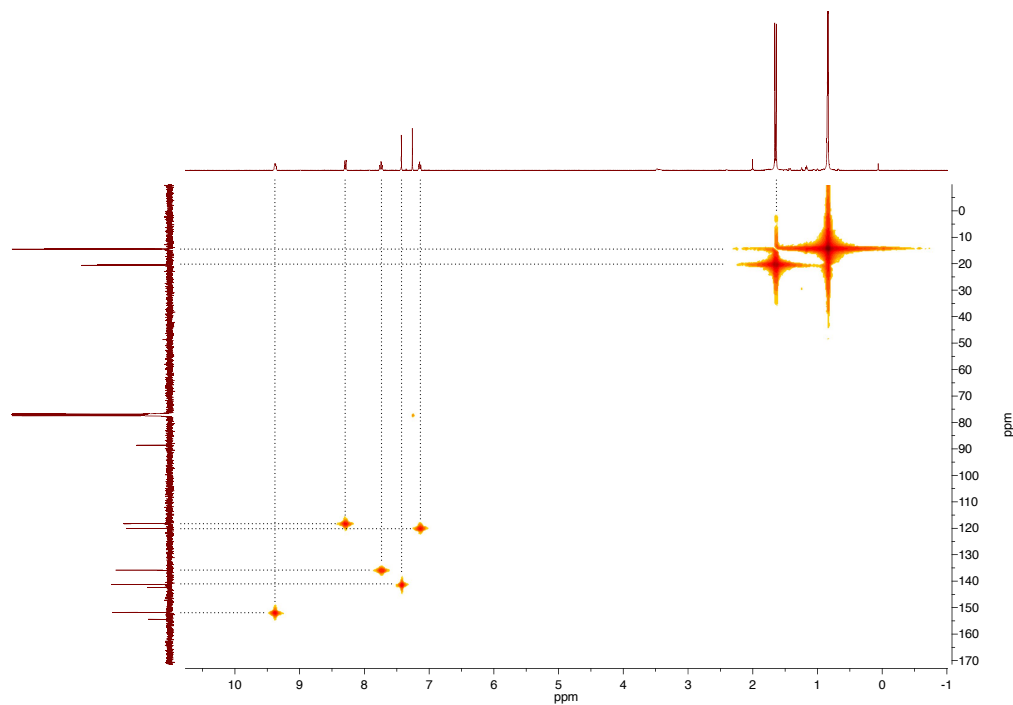
In Abbildung 3.34 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum von **35** dargestellt. Die genaue Zuordnung der Signale erfolgte wie bei allen Komplexen über eine HMQC-Messung (Abbildung 3.35). Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum werden wieder zwei charakteristische Signale für die PMe_3 -Liganden beobachtet. Ihre Feinaufspaltung in ein Triplett vom Dublett respektiv in ein Triplett resultiert durch Kopplung der ^{13}C -Atome der Methylgruppen mit den ^{31}P -Atomen und unterstützt ebenfalls eine meridionale Anordnung. Bei der Verschiebung der Resonanzen durch Komplexierung der Liganden verhält es sich analog zu den Beobachtungen der ^1H -NMR-Messungen: Das Signal für C1 wird um durchschnittlich 2 ppm zu tieferem Feld verschoben, wogegen alle andere Resonanzen um 1.4–3.6 ppm zu höherem Feld verschoben werden. Bei den Triazolylpyridinen verhält es sich anders: Hier bewirkt die Komplexierung bei dem Signal für C3 eine Hochfeldverschiebung von durchschnittlich 16.4 ppm und bei dem Signal für C4 um eine Tieffeldverschiebung von 13.1 ppm.

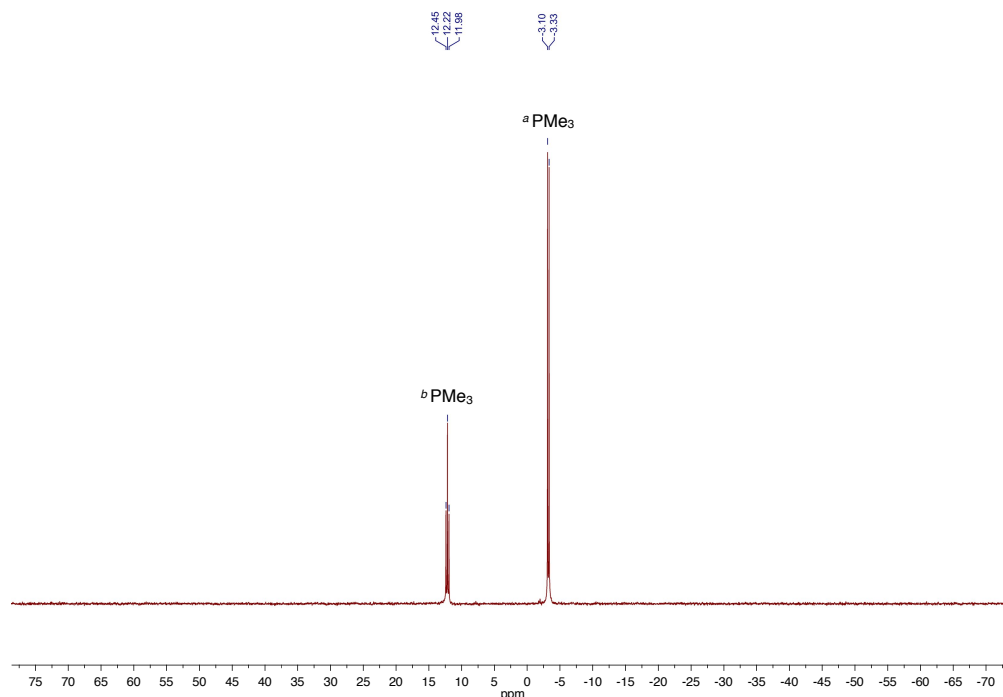
Die meridionale Anordnung der PMe_3 -Liganden wird durch die ^{31}P -NMR-Messungen untermauert (Abbildung 3.36). Das ursprüngliche Signal von **28** bei -6.52 ppm (Abbildung 3.28) spaltet bei den Komplexen mit Pyrazolylpyridinliganden in ein Triplett bei ca. -3.3 ppm und in ein Dublett bei ca. 12.5 ppm auf. Bei den Komplexierungen mit Triazolylpyridinliganden fällt die Signalaufspaltung mit einem Triplett bei ca. -4.6 ppm und einem Dublett bei ca. 13.8 ppm etwas stärker aus. Die Signale weisen unabhängig vom Ligandensystem für die P/P-Kopplung eine Kopplungskonstante von ca. 37.8 Hz auf. Die gemessenen Werte für alle Komplexe sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst. Diejenigen Komplexe, die einen Azolylliganden mit einer Phenylgruppe besitzen, weisen im Unterschied zu den anderen Systemen bei ungefähr -1 ppm eine Resonanz für den equatorial angeordneten PMe_3 -Liganden (b) auf. Der Grund für dieses ungewöhnliche Verhalten könnte sein, dass sich das P-Atom der PMe_3 -Gruppe bei diesen Beispielen im Abschirmkegel des Aromaten befindet.

Tabelle 3.11: Vergleich der ^{31}P -Resonanzen von **29** – **32** und **35** – **40**.

	29	30	31	32	35	36	37	38	39	40
$^a\text{PMe}_3$	-2.69	-2.75	-2.42	-2.94	-3.21	-4.77	-4.62	-4.71	-4.34	-4.02
$^b\text{PMe}_3$	12.79	13.16	-1.73	13.46	12.22	10.70	13.63	13.88	14.02	-0.96

alle Werte in ppm, gemessen in CDCl_3

Abbildung 3.34: ^{13}C -NMR-Spektrum von **35**.Abbildung 3.35: HMQC-Spektrum von **35**.

Abbildung 3.36: ^{31}P -NMR-Spektrum von **35**.

Vergleicht man die ^{31}P -NMR-Resonanzen der Komplexe der Pyrazolylpyridine untereinander, so lässt sich beobachten, dass mit Zunahme der elektronenziehenden Eigenschaften der Substituenten am Pyrazolring das Signal des equatorial angeordneten PMe_3 -Liganden (b) in der Reihenfolge $\text{H} < \text{Br} < \text{NO}_2$ zu höherem Feld verschoben wird. Das Signal der axial stehenden PMe_3 -Liganden (a) erfährt im gleichen Sinne eine nicht ganz so stark ausgeprägte Hochfeldverschiebung. Eine analoge Beobachtung kann auch für die Komplexe mit Triazolylpyridinen gemacht werden: Die Abnahme der elektronenschiebenden Eigenschaften der Alkylsubstituenten bewirkt eine Hochfeldverschiebung der PMe_3 -Resonanzen in der Reihenfolge $\text{Et} < \text{Me} < \text{H}$.

Abbildung 3.37 zeigt das ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **35**. Da die komplexierten Azolyliliganden nun keine Tautomerie mehr aufweisen, sind die Signale deutlich besser ausgeprägt als bei den freien Liganden. In Tabelle 3.12 sind die Resonanzen der gemessenen Komplexe zusammengefasst. Für die beiden koordinierenden Stickstoffatome N_{py} und N_2 werden zwei vergleichbare Resonanzen zwischen -137 und -170 ppm gemessen. Das nichtkoordinierende Stickstoffatom N_1 wird bei deutlich tieferem Feld bei ca. -70 bis -85 ppm beobachtet. Es konnten keine Resonanzen für das vierte Stickstoffatom der Komplexe mit einem Triazolylpyridinliganden beobachtet werden. Vermutlich fallen die Resonanzen der beiden nicht koordinierenden Stickstoffatome zusammen. Die erhaltenen Daten

lassen keinen klaren Trend entsprechend der elektronischen Eigenschaften der Substituenten erkennen. Im Vergleich zu den freien Liganden erscheint bei den Komplexen die Resonanz von N_{py} um durchschnittlich 48 ppm bei höherem Feld. Das Signal des nicht koordinierenden Stickstoffatoms N1 wird sowohl bei den Pyrazolyl- als auch bei den Triazolylsystemen durch die Komplexierung um ungefähr 40 ppm tieffeldverschoben. Auch bei dem koordinierenden Stickstoffatom N2 der Azolyrings unterscheiden sich beide Systeme nur gering: Während beim Pyrazolylring das entsprechende Signal um 37 ppm verschoben bei höherem Feld erscheint, verschiebt sich das Signal beim Triazolylsystem nur um 26 ppm zu höherem Feld.

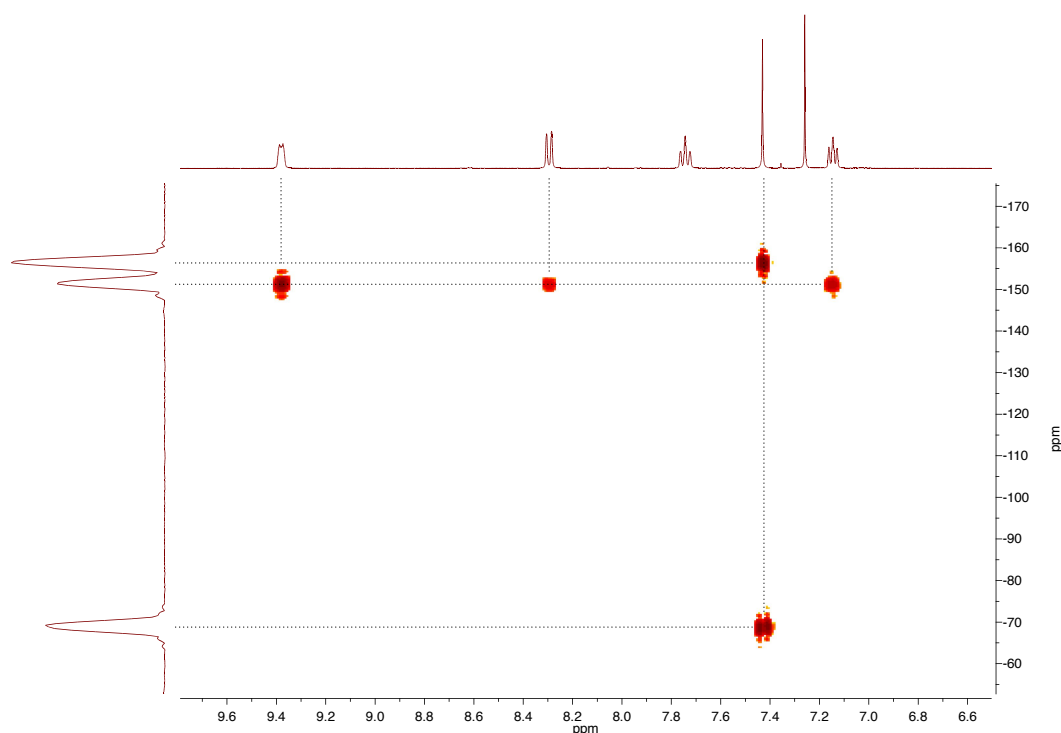


Abbildung 3.37: ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **35**.

Tabelle 3.12: Vergleich der ^{15}N -Resonanzen von **29**, **31** und **35** – **38**.

	29	31	35	36	37	38
N_{py}	-152.85	-145.09	-151.47	-137.02	-150.40	-151.35
N1	-69.19	-77.37	-69.13	-72.04	-83.14	-84.56
N2	-159.38	-172.48	-156.54	-149.09	-158.13	-160.17

alle Werte in ppm, HMBC, bei 295 K, gemessen in CDCl_3

3.2.2.4 IR-Messungen der $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3\text{PP/TP}$ -Komplexe

Aus den IR-Spektren der Komplexe können nur verhältnismäßig wenige Informationen abgeleitet werden. So können zum Beispiel bei 2970 cm^{-1} die asymmetrische und bei 2910 cm^{-1} die symmetrische C–H-Streckschwingung der Methylgruppen beobachtet werden. Zwischen 1600 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} können zwei bis drei Banden den C=C-Valenzschwingungen des Azolyl- und des Pyridinrings zugeordnet werden. Sehr charakteristisch für die PMe_3 -tragenden Systeme ist auch eine stark ausgeprägte Absorption bei 934 cm^{-1} . Sie kann einer C–H-Scherschwingung der Methylgruppen zugeordnet werden. In Abbildung 3.38 ist exemplarisch das IR-Spektrum von **29** dargestellt.

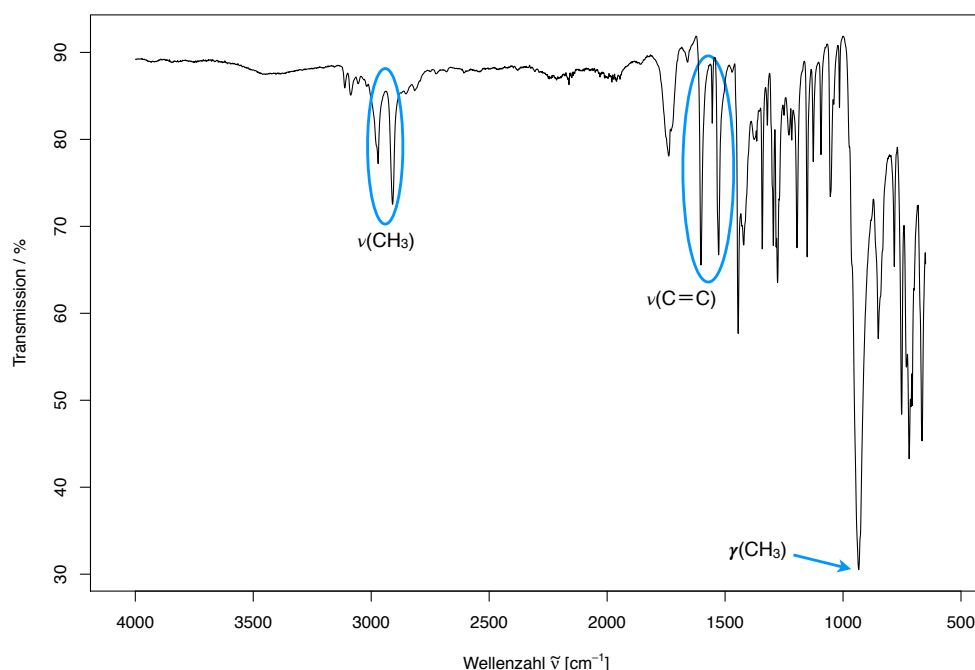


Abbildung 3.38: IR-Spektrum von **29**.

3.2.2.5 ESI-Massenspektren von **29**, **30**, **35** und **36**

Um das Fragmentierungs- und Reaktionsverhalten der $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3\text{PP}$ -Komplexe genauer zu untersuchen, wurden ESI-Massenspektren ausgewählter Komplexe (**29**, **30**, **35** und **36**) aufgenommen. Die zu untersuchenden Systeme wurden dazu in Acetonitril gelöst und über eine positive Elektrospray-Ionisations Methode in die Gasphase gebracht. Ihr Fragmentierungsverhalten wurde in einer Paul-Falle (QIT, engl. *quadupole ion trap*) als Massenspektrum dokumentiert.

In Abbildung 3.39 ist das so gemessene Massenspektrum von **29** (schwarze Linie) dargestellt. Die rote Linie repräsentiert die Simulation der postulierten Fragmente entsprechend der natürlich vorkommenden Isotopenverteilung der Elemente. Sie setzt sich aus der Summe der grau dargestellten Molekülfragmente zusammen. Natürliches Ruthenium besteht aus sieben relativ gleichmäßig vorkommenden Isotopen,^[1] sodass die erhaltenen Spektren der Komplexe eine breite Massenverteilung aufweisen. **29** besitzt eine exakte Masse von 509.06 m/z. Die entsprechende Simulation des Isotopenmusters des Ruthenium(III)-Komplexes $[M]^+$ vermag das in diesem Bereich gemessene Spektrum allerdings nicht ausreichend wiederzugeben. Es wird beobachtet, dass der neutrale Komplex **29** bei der Ionisierung durch Anlagerung eines Protons zum Ru(II)-Komplex $[M + H^+]^+$ (510.07 m/z) bzw. durch Austausch des Chloridoliganden mit einem Molekül Acetonitril und unter Oxidation zum Ru(III)-Komplex $[M - Cl^- + CH_3CN]^+$ (515.12 m/z) reagiert. Die gewichtete Aufsummierung der simulierten Verteilungen in einem Verhältnis von 1:0.9:0.3 vermag die reelle Messung gut wiederzugeben.

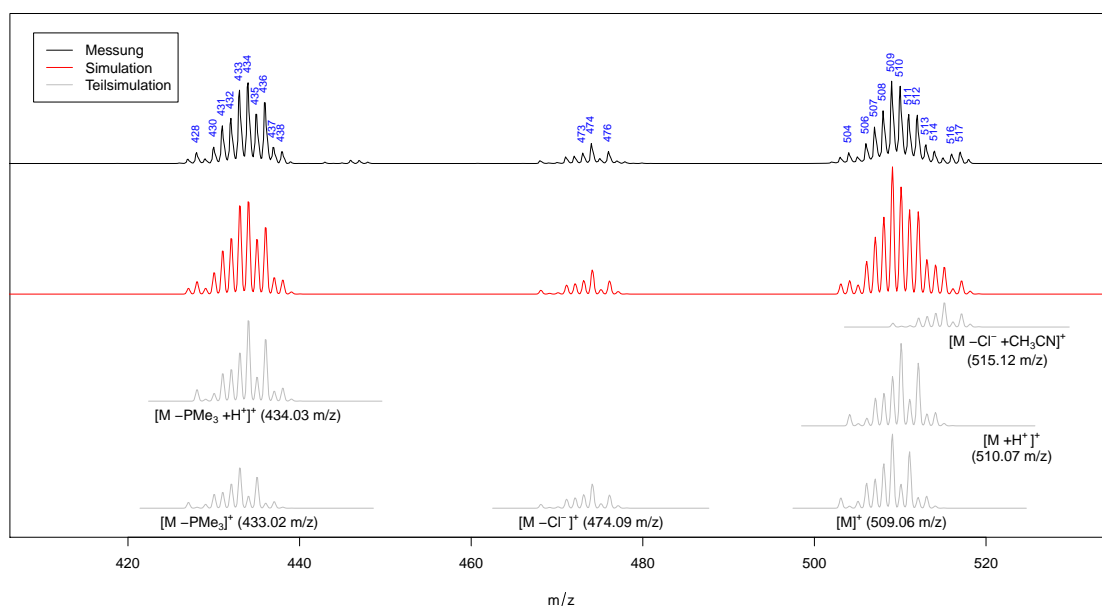


Abbildung 3.39: ESI-Massenspektrum und Fragmentsimulation von **29**.

Die bei einem Masse-Ladungsverhältnis von 474 m/z gefundenen Signale entsprechen dem Komplex $[M - Cl^-]^+$ bei welchem ein Chloridoligand abgespalten wurde. Es kann für dieses Fragment eine Gewichtung von ca. 14 % relativ zum Ausgangskomplex ermittelt werden. Deutlich stärker können bei einem Masse-Ladungsverhältnis von 433 resp. 434 m/z die Fragmente des Komplexes nach Abspaltung eines PMe_3 -Liganden beobachtet werden. Entsprechend der Simulation müsste beiden Frag-

menten ein Anteil von ca. 70 % relativ zum Ausgangskomplex zugeschrieben werden. Es kann daher angenommen werden, dass die Abspaltung eines PMe_3 -Liganden gegenüber der Abspaltung eines Chloridoliganden energetisch begünstigt ist.

Das Massenspektrum von **30** (Abbildung 3.40) gibt ein leicht anderes Verhalten wieder: Hier scheint die Entstehung der Ladung quasi ausschließlich durch Anlagerung eines Protons zu resultieren. Die Signale bei einem Masse-Ladungsverhältnis von 448 und 488 m/z sind auf die Komplexe nach Abspaltung eines PMe_3 -Liganden resp. eines Chloridoliganden zurückzuführen. Auch hier zeigt sich für den Ru(II)-Komplex $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ein Verhältnis von ca. 30 % relativ zum Ausgangskomplex. Die bei 412 m/z beobachtete Isotopenverteilung lässt sich gut durch den 13 VE-Komplex $[\text{M} - \text{Cl} - \text{PMe}_3]^+$ erklären, bei welchem ein Chlorido- und ein PMe_3 -Ligand abgespalten wurden. Relativ zum Ausgangskomplex kann diesem Signal ein Anteil von maximal 3 % zugeschrieben werden. Die Bildung einer Ruthenium(III)-Spezies wird hier nicht beobachtet.

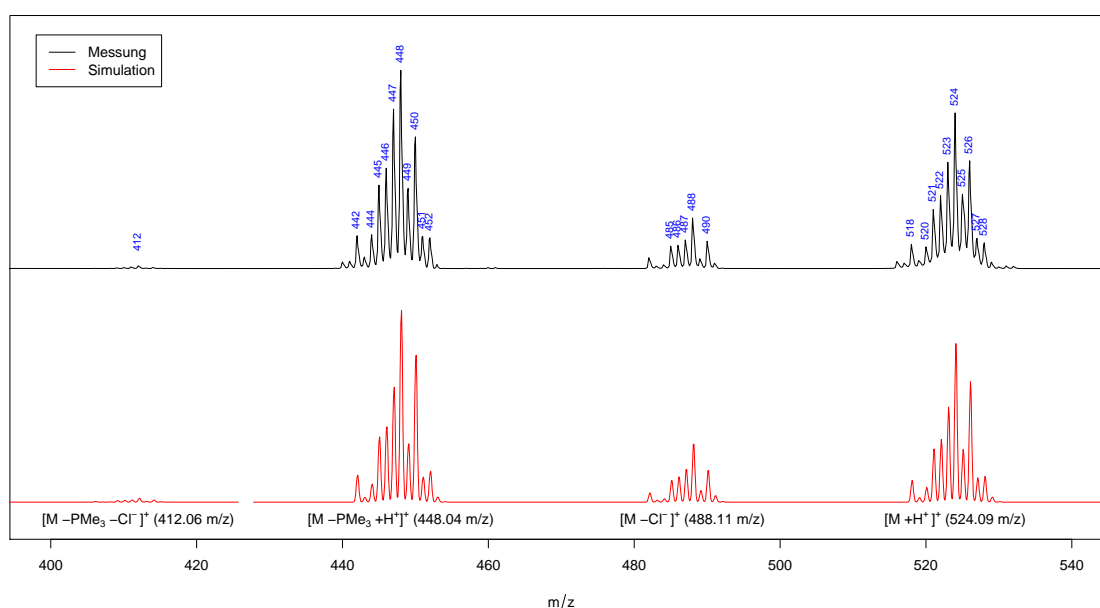


Abbildung 3.40: ESI-Massenspektrum und Fragmentsimulation von **30**.

In Abbildung 3.41 ist das Massenspektrum von **35** abgebildet. Die Abspaltung eines Chloridoliganden scheint bei diesem Komplex mit ca. 2 % deutlich schwächer ausgeprägt zu sein. Wie bei den vorherigen Messungen handelt es sich bei dem Hauptfragmentierungsprodukt um den Ru(III)-Komplex $[\text{M} - \text{PMe}_3]^+$ welcher durch Abspaltung eines PMe_3 -Liganden und Oxidation des Rutheniums entsteht. Zudem kann hier wieder — in geringem Maße — der Ru(II)-Komplex nach Austausch des Chlo-

ridoliganden mit einem Molekül Acetonitril beobachtet werden. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Ru(II)-Komplex **35** bei der Ionisierung nahezu vollständig oxidiert wird.

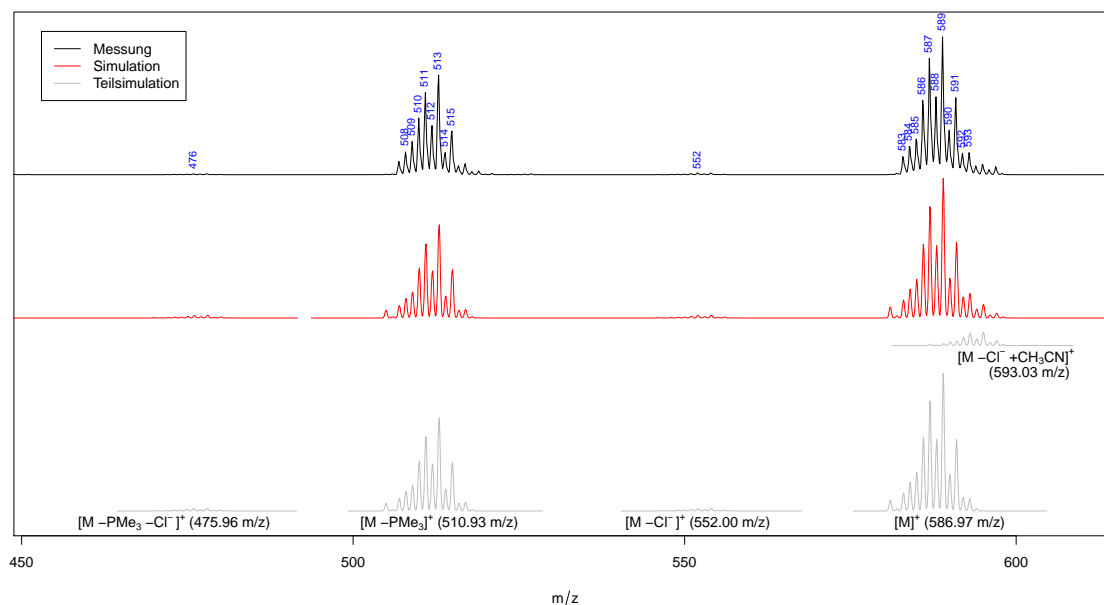
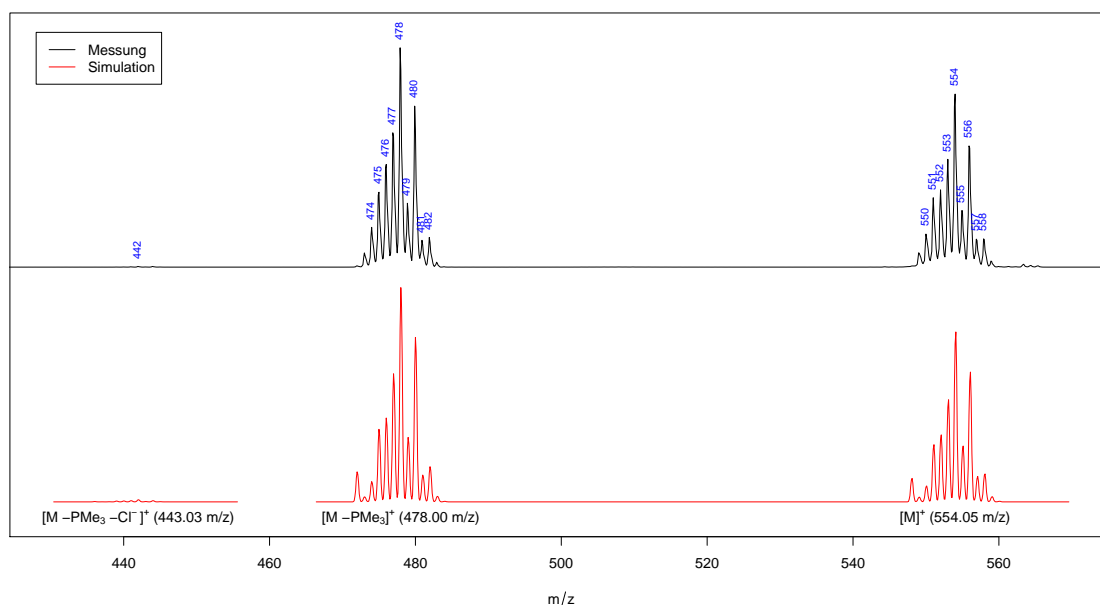


Abbildung 3.41: ESI-Massenspektrum und Fragmentsimulation von **35**.

Abbildung 3.42 zeigt das Massenspektrum von **36**. Bei diesem Komplex kann ausschließlich das Isotopenmuster des Ru(III)-Fragments $[M - \text{PMe}_3]^+$, welches durch Abspaltung eines PMe_3 -Liganden entsteht, beobachtet werden. Ähnlich wie bei **35** können nur Ruthenium(III)-Fragmente beobachtet werden. Darüber hinaus scheint die Abspaltung eines Chloridoliganden aus dem Ausgangskomplex energetisch ungünstig zu sein. Eine Erklärung hierfür könnte der aufgrund des elektronegativen Substituenten veränderte *trans*-Effekt geben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die ESI-Massenspektren direkt die Eigenschaften der Komplexe widerspiegeln und daher mit aufschlussreichen Informationen zur Aufklärung der Reaktivität der Komplexe beitragen. So konnte gezeigt werden, dass die Komplexe unabhängig von ihrer Substitution bei der Ionisation PMe_3 -Liganden abspalten. Mit zunehmender elektronenziehender Wirkung des Substituenten scheint die Abspaltung eines Chloridoliganden abzunehmen und die Bildung von Ruthenium(III)-Komplexen begünstigt zu werden.

Abbildung 3.42: ESI-Massenspektrum und Fragmentsimulation von **36**.

CID-Messungen sind in der Massenspektroskopie eine Methode um die Fragmentierung von Ionen in der Gasphase zu untersuchen. Hierbei wird den zu untersuchenden Ionen durch ein elektrisches Potential eine definierte kinetische Energie gegeben, um sie anschließend mit neutralen Molekülen — hier Helium — kollidieren zu lassen. Bei dem Zusammenstoß der Teilchen wird ein Teil der kinetischen Energie in innere Energie umgewandelt, wodurch Bindungsbrüche auftreten und zu einer charakteristischen Fragmentierung führen. Die so erhaltenen Fragmente werden dann in einem Massenspektrometer analysiert. Durch Variation der anfänglichen kinetischen Energie der Ionen kann die Stoßenergie und damit die zugefügte Menge der inneren Energie variiert werden. Wird hingegen die kinetische Energie konstant gehalten, so kann die Reaktivität unterschiedlicher Ionen miteinander verglichen werden. Zu diesem Zweck wurden von den Komplexen **29**, **30**, **35** und **36** CID-Massenspektren aufgenommen. In Abbildung 3.43 sind die Anteile der erzeugten Fragmente abhängig von der zugefügten Energie für die untersuchten Komplexe aufgetragen.

Vergleicht man die erhaltenen CID-Messungen miteinander, so können die bei den ESI-Spektren erhaltenen Beobachtungen bestätigt werden: Alle vier Komplexe spalten bei ausreichender Energie PMe_3 - und/oder Chloridoliganden ab. Die Häufigkeit der so erzeugten Fragmente variiert von Komplex zu Komplex. Bei dem brom- und nitro-substituierten System werden praktisch nur Ru(III)-Fragmente, welche durch Abspaltung eines PMe_3 -Liganden entstehen, beobachtet, wogegen bei dem unsubstituierten und methylierten System zusätzlich die Abspaltung eines Chloridoliganden

auftritt. Die Menge des nach Abspaltung eines PMe_3 -Liganden erzeugten Fragmentes nimmt mit der elektronziehenden Wirkung des Substituenten in der Reihenfolge $\text{Me} < \text{H} < \text{Br} < \text{NO}_2$ zu.

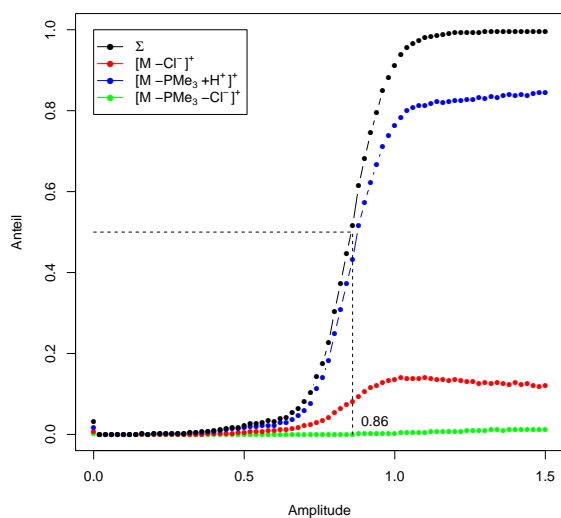
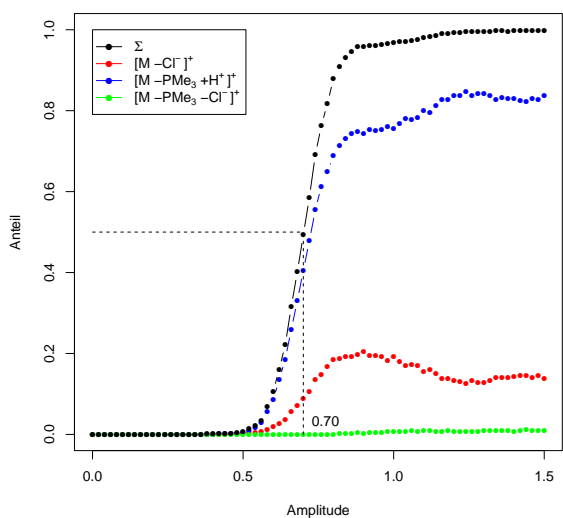
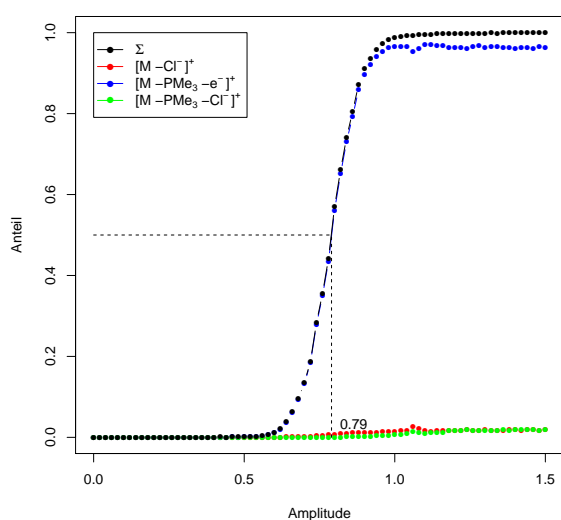
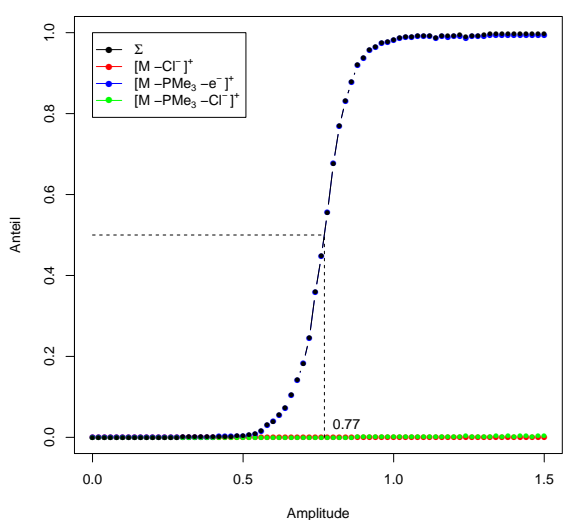
(a) $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP}-\text{H})$ (**29**).(b) $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP}-\text{Me})$ (**30**).(c) $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP}-\text{Br})$ (**35**).(d) $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP}-\text{NO}_2)$ (**36**).

Abbildung 3.43: CID-Messungen von **29**, **30**, **35** und **36**, relativer Anteil der erzeugten Fragmente aufgetragen gegen die zugeführte Stoßenergie.

Um die Reaktionsfreudigkeit der Komplexe untereinander zu vergleichen, wird die Amplitude ermittelt, bei der die Hälfte der eingesprützten Ionen bereits durch Zusammenstöße reagiert haben. Der Komplex **30** weist bereits bei einer Amplitude von 70 % der zugeführten Energie die Hälfte des Umsatz-

zes auf und besitzt damit von den untersuchten Systemen die höchste Aktivität. Die geringste Aktivität zeigt **29**. Die Komplexe **35** und **36** besitzen eine nahezu identische Aktivität. Die so ermittelten Aktivitäten lassen auf keinen eindeutigen Trend entsprechend der elektronenziehenden Eigenschaften der Substituenten schließen. Vergleicht man allerdings den Anteil der Spezies nach Abspaltung eines PMe_3 -Liganden miteinander, so erhält man folgendes Bild: Bei halbem Umsatz handelt es sich bei den gebildeten Fragmenten von **30** um 80 % des genannten 15 VE-Komplexes. Dieser Anteil nimmt bei **29** mit 86 %, bei **35** mit 99 % und bei **36** mit nahezu 100 % entsprechend der elektronenziehenden Eigenschaft des Substituenten zu. Somit kann zusammenfassend gesagt werden, dass der Komplex **30** im Vergleich zu **36** zwar bereits bei einer geringeren Stoßenergie fragmentiert, letzterer allerdings den aktiven 15 VE-Komplex zu größeren Anteilen erzeugt.

3.2.2.6 Reaktionen der $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3\text{PP/TP}$ -Komplexe

Bei der Synthese von **32** kann ein besonderes Verhalten beobachtet werden: Wird zum Beispiel die Reaktionslösung nach der Umsetzung nicht wie in der Reaktionsvorschrift im Vakuum eingengt, sondern in verdünnter Form aufbewahrt, so bildet sich nach ca. 30 Tagen aus der intensiv orange-farbenen Lösung ein blass-gelber Niederschlag. Der isolierte Feststoff (**33**) kann durch NMR-Spektroskopie als der zweifach substituierte $\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{PP}-\text{PhOMe})_2$ -Komplex identifiziert werden. Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **33** zeigt bei 18.82 ppm ein Singulett und lässt demnach auf magnetisch äquivalente Phosphoratome schließen (Abbildung 3.45). Das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum bestätigt die Annahme einer zweiten Koordination eines Liganden durch das Signalverhältnis der Ligandenprotonen zu den Protonen der PMe_3 -Gruppen (Abbildung 3.46). Interessant ist vor allem die Resonanz des Protons H1 in α -Position zum Stickstoffatom des Pyridinrings, da dieses durch die Koordination des zweiten Liganden eine Hochfeldverschiebung von 1.4 ppm erfährt. Eine Erklärung hierfür liefert die Geometrie des postulierten Komplexes **33**: Das Proton H1 befindet sich verhältnismäßig nahe am Pyrazolyling des zweiten Liganden und erfährt aufgrund des Anisotropiekegels des Ringes eine Hochfeldverschiebung (Abbildung 3.44).

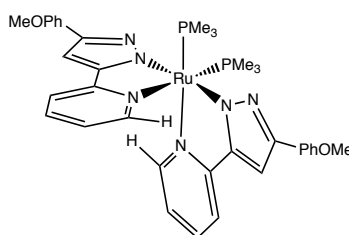
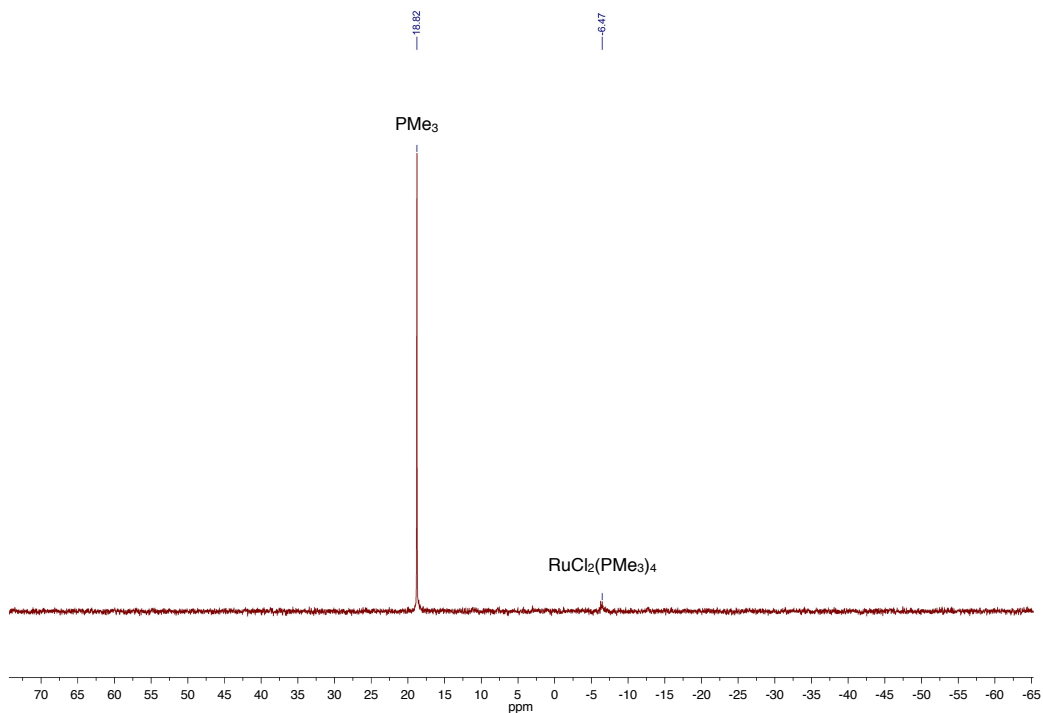
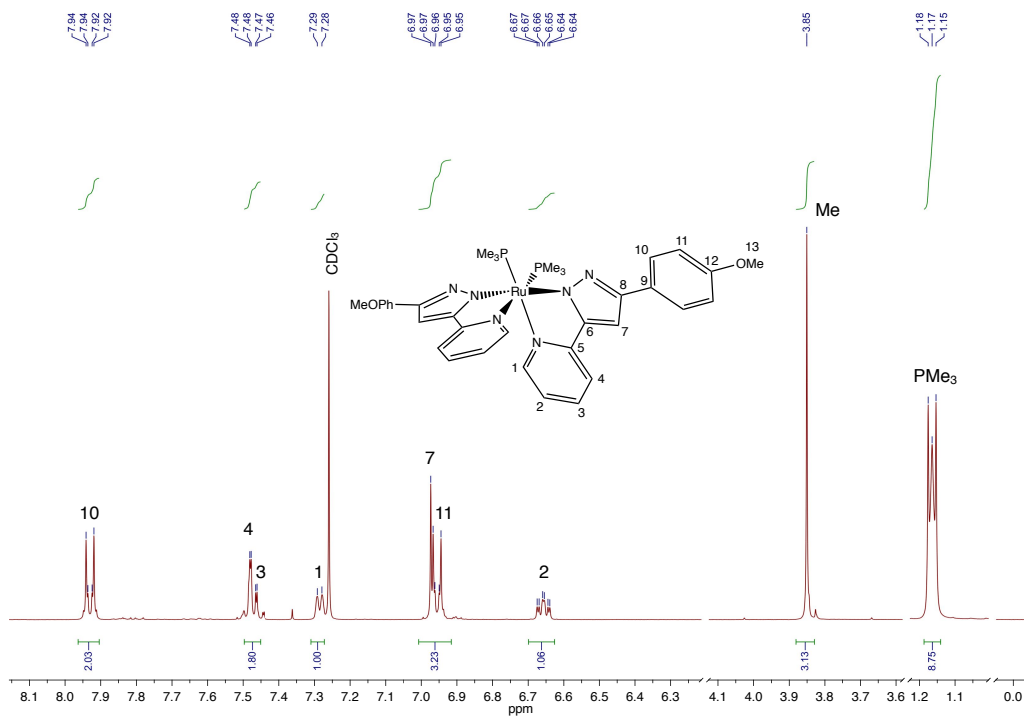


Abbildung 3.44: Geometrische Anordnung des Protons H1 bei **33**.

Abbildung 3.45: ^{31}P -NMR-Spektrum von **33**.Abbildung 3.46: ^1H -NMR-Spektrum von **33**.

Eine Begründung für die Bildung von **33** liefert die in Abbildung 3.47 dargestellte Disproportionierungsreaktion: Aus zwei Äquivalenten des Ausgangskomplexes bilden sich jeweils ein Äquivalent eines zweifach koordinierten Komplexes und ein Äquivalent *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] (**28**). Eine ³¹P-NMR-Messung der Mutterlösung bestätigt die Anwesenheit von **28** (siehe auch Abbildung 3.45). Ein ähnliches, wenn auch nicht ganz so stark ausgeprägtes Verhalten konnte auch bei **31** beobachtet werden. Versuche diese Reaktion gezielt mit **35** oder **36** zu reproduzieren scheiterten. Es kann daher angenommen werden, dass das Bestreben zur Disproportionierung in Lösung auf elektronische Effekte der Substituenten am Pyrazolring zurückzuführen ist.

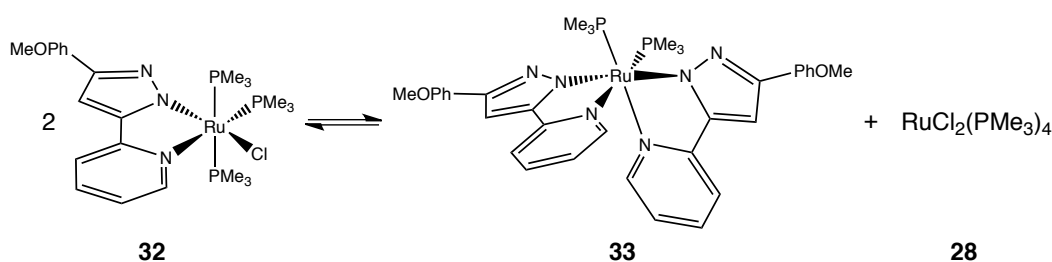
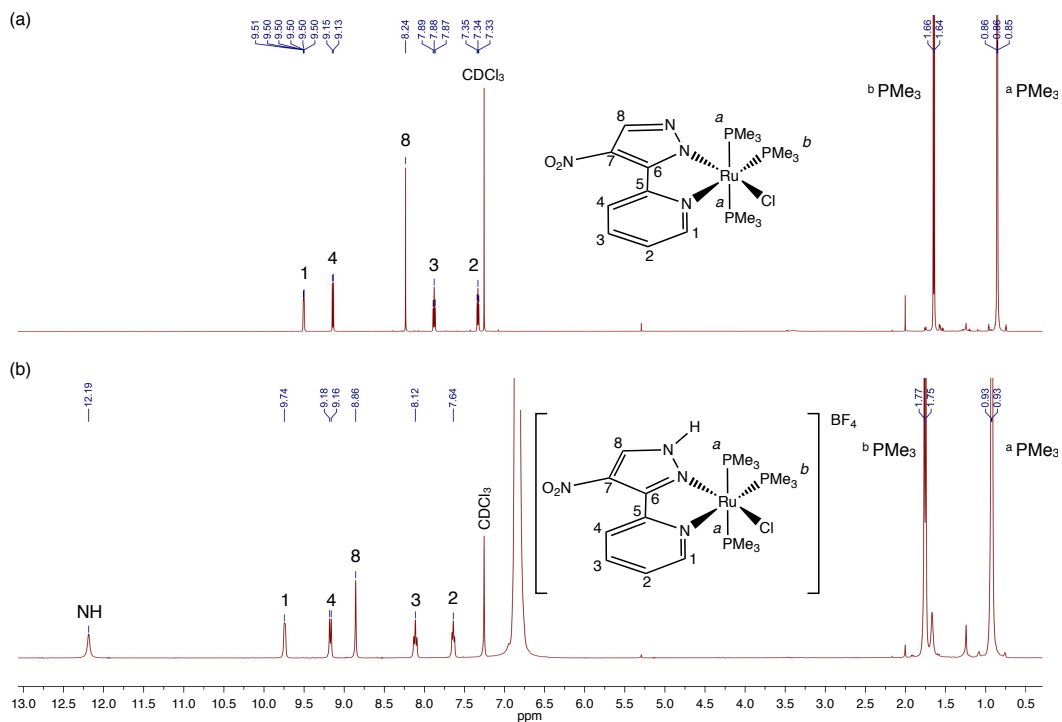
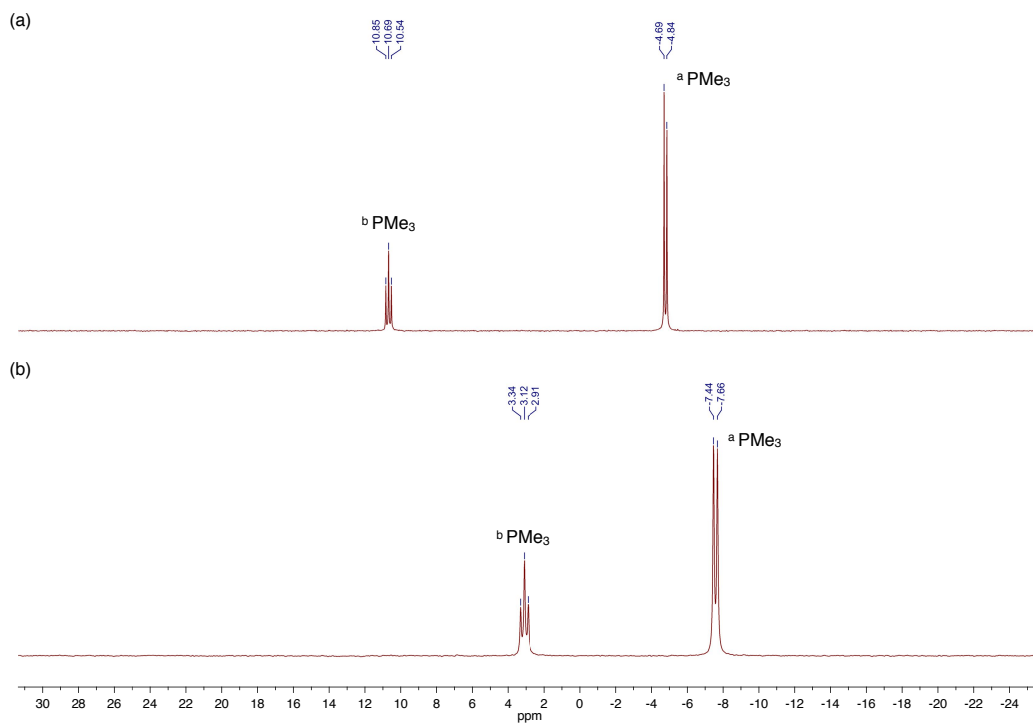


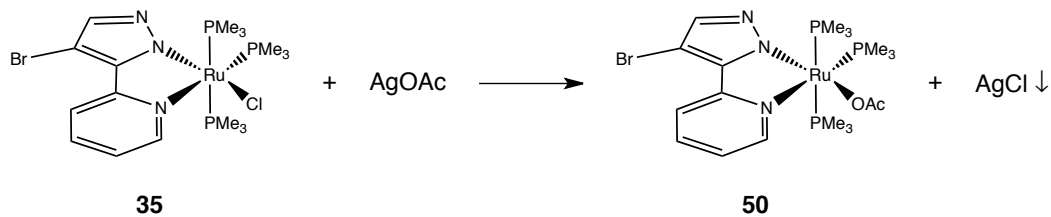
Abbildung 3.47: Disproportionierungsreaktion bei der Synthese von **32**.

Um das Säure-Base-Verhalten der synthetisierten Komplexe genauer zu untersuchen, wurde in einem NMR-Experiment eine Lösung von **36** in CDCl₃ angesetzt und mit equimolaren Mengen an konzentrierter HBF₄ versetzt. Das Anfangs dunkelrote Gemisch verfärbt sich beim Schütteln innerhalb weniger Sekunden leuchtend orange. Die ¹H-NMR-Spektren von **36** vor und nach der Umsetzung mit HBF₄ sind in Abbildung 3.48 dargestellt. Bei 12.19 ppm kann eine neue Resonanz beobachtet werden. Sie ist, entsprechend ihres Erscheinens bei tiefem Feld, einer N–H-Einheit zuzuordnen und bestätigt damit die Annahme einer Protonierung am Pyrazolstickstoffatom N1. Die Signale des Pyridinrings sind mit zunehmender Nähe zum koordinierenden Stickstoffatom um 0.03–0.30 ppm zunehmend zu tieferem Feld verschoben. Eine besonders starke Tieffeldverschiebung von 0.62 ppm ist für das Proton H8 des Pyrazolrings zu erkennen. Von den Protonen der PMe₃-Liganden erfahren vor allem die Resonanzen der equatorial angeordneten Gruppe eine Verschiebung von 0.11 ppm. Die Signale des freien Liganden erscheinen alle bei höherem Feld und lassen darauf schließen, dass durch die Umsetzung mit HBF₄ der Ligand nicht vom Ruthenium abgespalten wird, sondern weiter an diesem koordiniert. In Abbildung 3.49 sind die entsprechenden ³¹P-NMR-Spektren abgebildet. Die Resonanz der axial angeordneten PMe₃-Liganden erscheint nach Umsetzung mit HBF₄ um 2.78 ppm verschoben bei höherem Feld.

Abbildung 3.48: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **36** (a) und $[\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PPH-NO}_2)]^+\text{BF}_4^-$ (b).Abbildung 3.49: $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum von **36** (a) und $[\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PPH-NO}_2)]^+\text{BF}_4^-$ (b).

Mit einer Differenz von 7.57 ppm wird die Resonanz der equatorial angeordneten PMe_3 -Gruppe deutlich stärker zu höherem Feld verschoben und lässt damit auf eine stark veränderte Koordinationsumgebung schließen. Der Versuch, den so gebildeten Komplex zu isolieren, misslang, da beim Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum sich das konzentrierte Gemisch schwarz verfärbte und nicht mehr als die gewünschte Substanz identifiziert werden konnte.

In früheren Studien konnte gezeigt werden, dass Rutheniumkomplexe die an Stelle eines koordinierenden Chloridoliganden einen schwach koordinierenden Acetatoliganden besitzen, bei der Hydrierung von CO_2 eine deutlich höhere Aktivität zeigen.^[34] Als Grund hierfür wird die labile Ruthenium-Ligand-Bindung gesehen, die unter den Reaktionsbedingungen leicht bricht und somit schneller eine freie Koordinationsstelle am Metall erzeugt, an der die eigentliche Reaktion ablaufen kann. Aufgrund dieser Beobachtung wurde versucht, bei den synthetisierten Komplexen den Chloridoliganden durch einen schwächer koordinierenden ionischen Liganden auszutauschen. Hierzu wird der gelöste Chloridokomplex mit einem Silbersalz versetzt, wobei schwerlösliches Silberchlorid ausfallen soll, welches das Reaktionsgleichgewicht zur Seite der Produkte verschiebt. Die Anionen der Ausgangssubstanz sollen hierbei an den kationischen Komplex koordinieren. In Abbildung 3.50 ist die Reaktion am Beispiel von **35** dargestellt. Bei dem Versuch **35** gelöst in DCM mit AgPF_6 zu versetzen, verfärbte sich das gelbe Reaktionsgemisch schlagartig schwarz. Aus dieser Beobachtung kann geschlossen werden, dass die schwarze Färbung auf kolloidal verteiltes, elementares Silber und damit auf eine Redoxreaktion zwischen Ag^+ und Ru^{2+} zu Ag^0 und Ru^{3+} zurückzuführen ist. Diese Annahme kann aufgrund der Paramagnetizität von Ru^{3+} mittels einer ^1H -NMR-Messung bestätigt werden. Da PF_6^- -Ionen nicht koordinieren können, würde bei dem erwarteten Komplex eine Koordinationsstelle unbesetzt bleiben wodurch ein reaktiver 16 VE-Komplex entstehen müsste. Aus diesen Überlegungen heraus wurde die Reaktion mit dem schwach koordinierenden Acetation wiederholt. Zu der oben erwähnten Lösung wurde AgOAc hinzugegeben und für 15 min unter Rückfluss gerührt. Hierbei bildete sich ein weißer Niederschlag und die gelbe Farbe der Reaktionslösung blieb erhalten.

Abbildung 3.50: Synthese von **50**.

In Abbildung 3.51 ist das ^1H -NMR-Spektrum von **35** und des isolierten Komplexes **50** dargestellt. In Spektrum (b) ist bei 1.93 ppm die Resonanz der Methyleinheit der Acetatgruppe zu erkennen. Im Vergleich zum Chloridokomplex verschieben sich die Signale durch den Ionenaustausch kaum. Die größte Verschiebung zeigt die Resonanz des Protons H1: Dieses erscheint um 0.43 ppm bei höherem Feld. Das Signal der Methylgruppe des equatorial stehenden PMe_3 -Liganden wird um nur 0.09 ppm zu höherem Feld verschoben. In dem in Abbildung 3.52 gezeigten ^{13}C -NMR-Spektrum zeichnet sich ein sehr ähnliches Bild ab: Hier können die beiden Signale der Acetatgruppe bei 178.85 und 24.87 ppm beobachtet werden. Die Resonanz von C1 verschiebt sich auch hier als einzige um 1.49 ppm zu tieferem Feld. Der größte Effekt der durch den Ligandenaustausch veränderten Koordinationsumgebung wird im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abbildung 3.53) sichtbar: Die Resonanz des Phosphoratoms der equatorial stehenden PMe_3 -Gruppe verschiebt sich um 2.43 ppm zu tieferem Feld. Das Signal der axialen Gruppe erscheint dagegen nur um 1.14 ppm zu tieferem Feld verschoben. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Spektren die Substitution des Chloridoliganden durch einen schwach koordinierenden Acetatoliganden bestätigen. Darüber hinaus sind die durch den Austausch verursachten Resonanzverschiebungen nur bei den direkt benachbarten Atomen zu beobachten. Ein *trans*-Effekt des Acetatoliganden auf den Pyrazolring ist nicht zu erkennen.

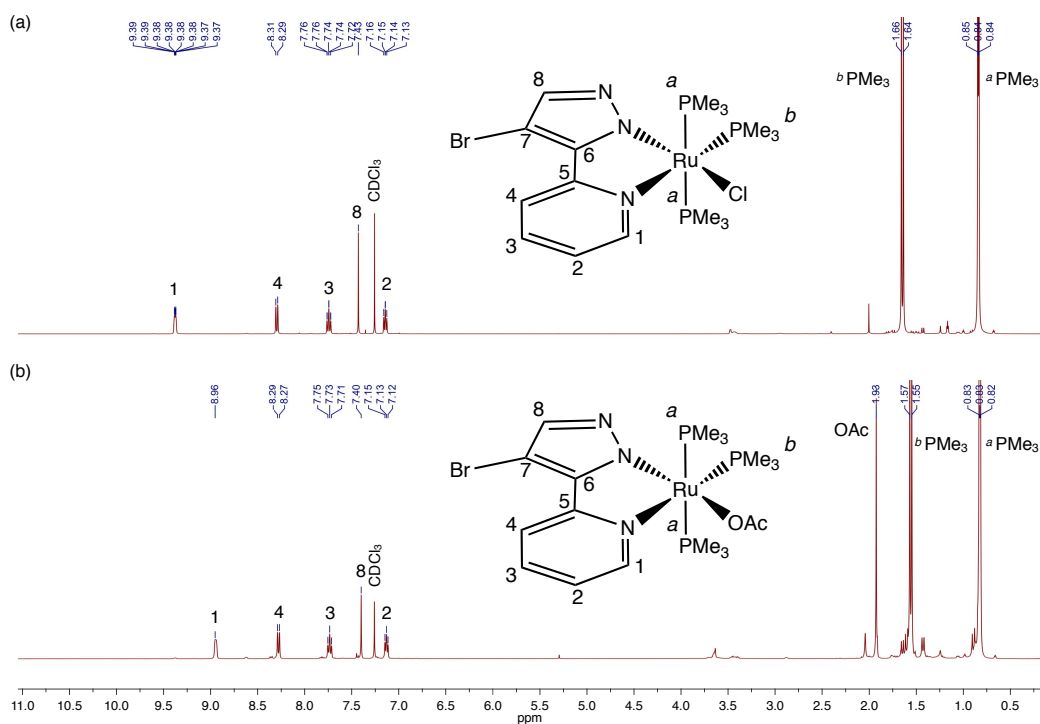


Abbildung 3.51: ^1H -NMR-Spektrum von **35** (a) und **50** (b).

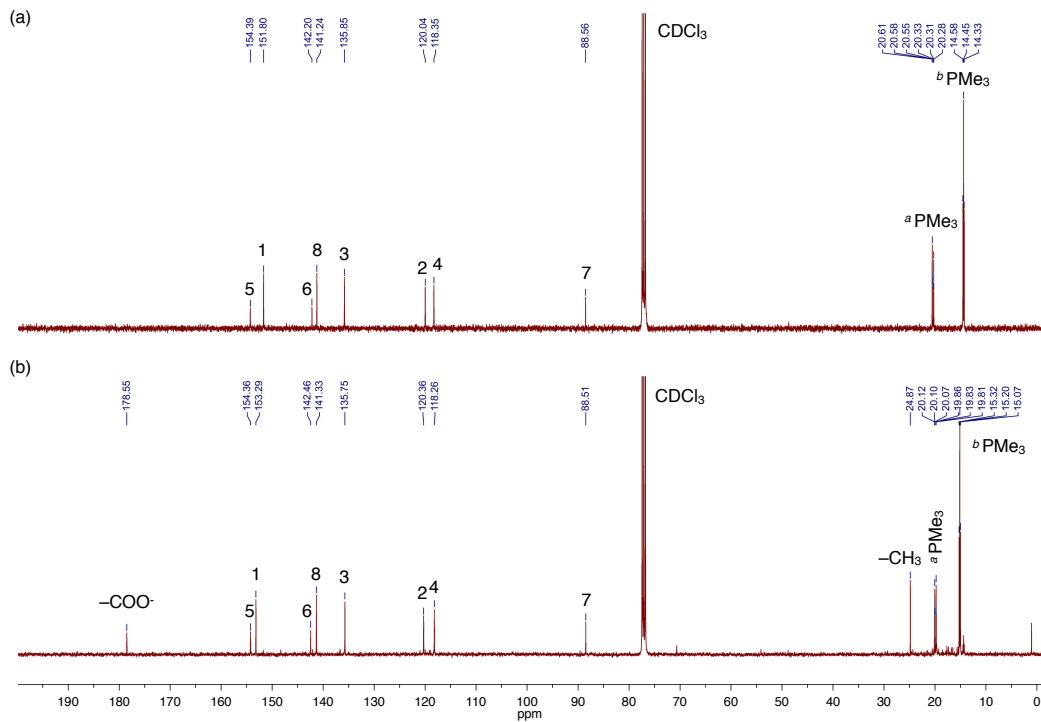


Abbildung 3.52: ^{13}C -NMR-Spektrum von **35** (a) und **50** (b).

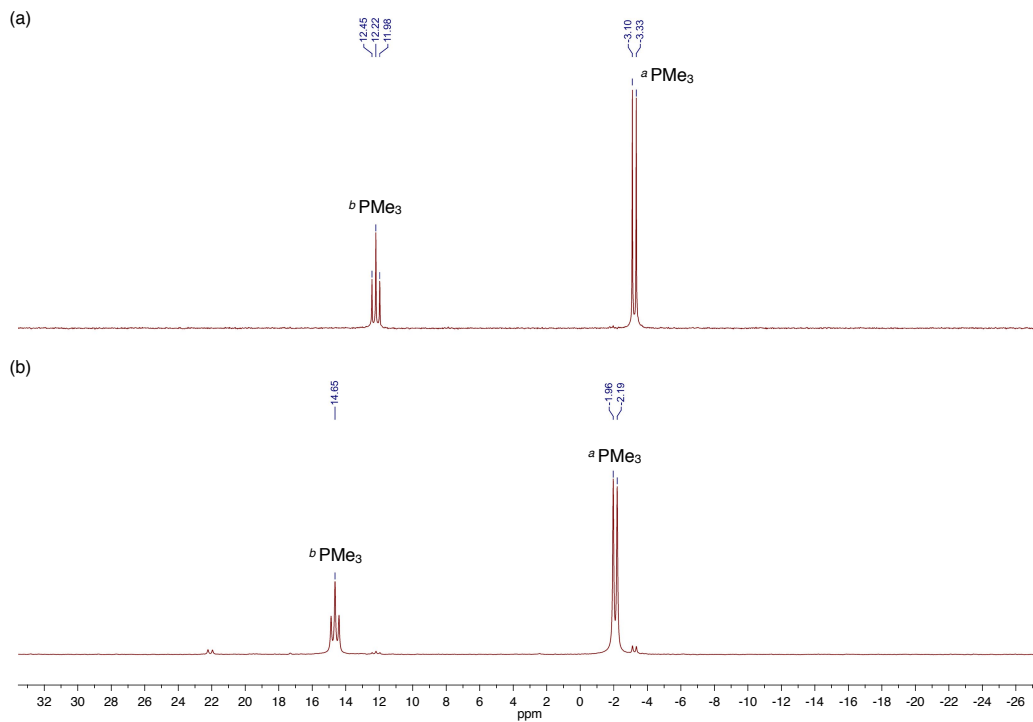


Abbildung 3.53: ^{31}P -NMR-Spektrum von **35** (a) und **50** (b).

3.2.2.7 Ionenaustauschreaktionen an *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] (**28**)

Um den Einfluss der Anionen der Komplexe bei der Katalyse von CO₂ genauer zu untersuchen, wurden ausgehend von **28** Ionenaustauschreaktionen mit verschiedenen nicht koordinierenden Anionen durchgeführt. Bei den ausgewählten Anionen handelte es sich um PF₆⁻, SbF₆⁻ und ClO₄⁻, die als Silber-salz zu einer Lösung von **28** gegeben wurden. Entsprechend der in Abbildung 3.50 gezeigten Reaktion soll durch Bildung des schwerlöslichen Silberchlorids das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite der Produkte gedrängt werden. Der Versuch den Ionenaustausch in DCM durchzuführen scheiterte, da die Lösung durch Zugabe des Silbersalzes sofort charakteristisch dunkelgrün wird — ein Indiz für die Bildung eines Ru³⁺-Komplexes. Die gleiche Beobachtung konnte auch bei der Verwendung von THF als Lösungsmittel erhalten werden: Nach einer Reaktionszeit von ca. 10 min veränderte das Reaktionsgemisch seine Farbe ebenfalls zu dunkelgrün. Die Verzögerung der eintretenden Reaktion lässt auf eine Wechselwirkung mit dem schwach koordinierenden THF schließen, welche den intermediär gebildeten 16 VE-Komplex zu stabilisieren vermag. Aus diesem Grund wurde versucht, den Ionenaustausch in einem koordinierenden Lösungsmittel durchzuführen, das die reaktive Zwischenstufe stabilisieren kann. Bei der Umsetzung der Reaktion in zum Sieden erhitzten Acetonitril entfärbte sich das Reaktionsgemisch nach 1 h vollständig. Der durch Filtration und Einengen des Filtrats erhaltene grau-weiße Feststoff wurde im Vakuum getrocknet und analysiert.

Unabhängig von dem verwendeten Anion sind in den ¹H-NMR-Spektren — ähnlich wie bei den RuCl(PMe₃)₃PP/TP-Komplexen — bei 1.44 ppm ein Dublett und bei 1.51 ppm ein Triplett in einem Verhältnis 1:2 zu beobachten (Abbildung 3.55). Auch die ³¹P-NMR-Messungen zeigen ein Kopplungsmuster entsprechend einer facialen Anordnung dreier PMe₃-Gruppen (Abbildung 3.57). Im ¹H-NMR-Spektrum kann allerdings noch ein weiteres Signal bei 2.35 ppm beobachtet werden, welches zusammen mit den Signalen der ¹³C-NMR-Messung bei 127.41 und 4.50 ppm auf ein koordiniertes Acetonitrilmolekül schließen lassen (Abbildung 3.56). Aufgrund der erhaltenen Daten wird für die so gebildeten Substanzen die in Abbildung 3.54 dargestellte Ligandenanordnung eines dimeren über zwei Chloridoliganden verbrückten Komplexes angenommen.

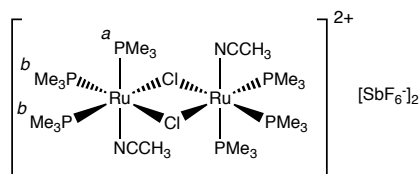


Abbildung 3.54: Postulierte Struktur von **52**.

3. Ergebnisse und Diskussion

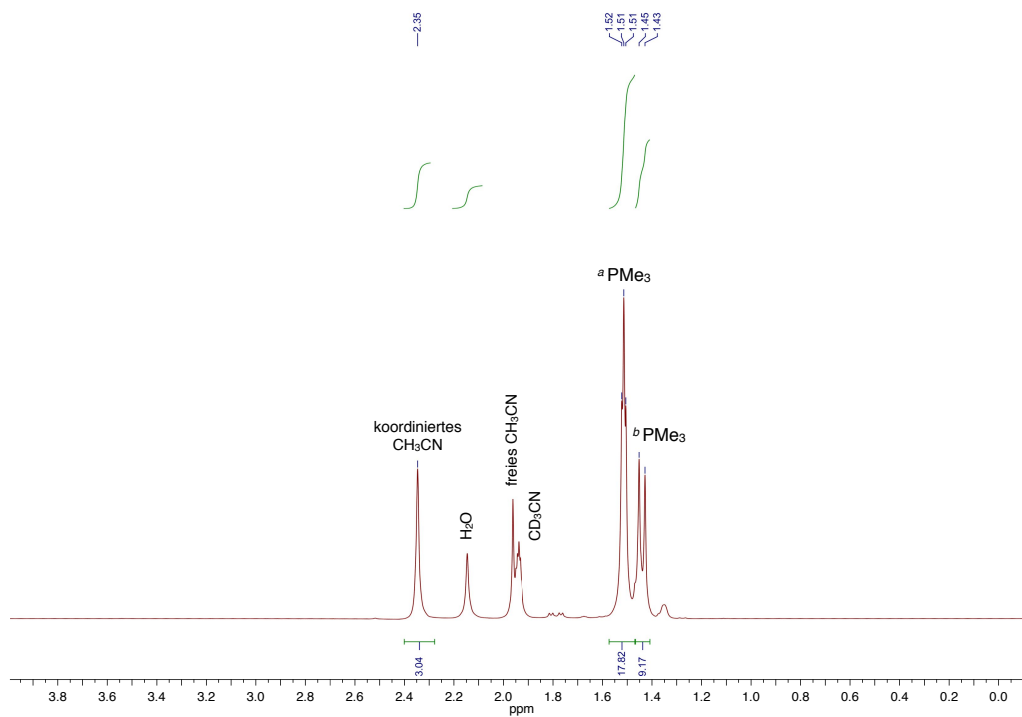


Abbildung 3.55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **52**, mit Wasser aus dem deuterierten Lösungsmittel.

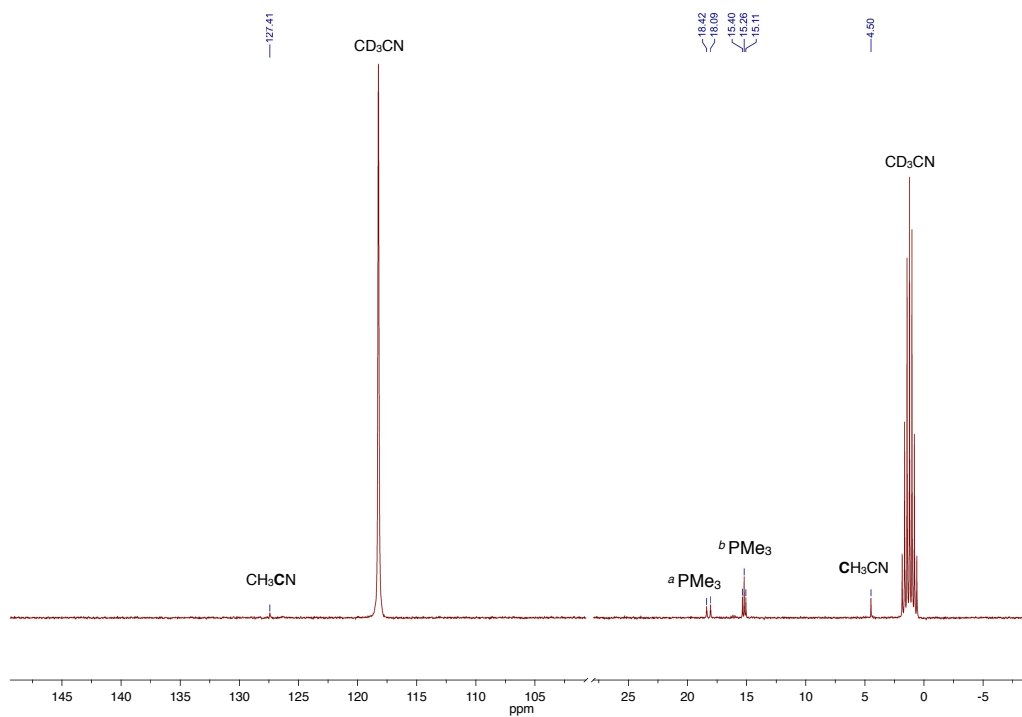
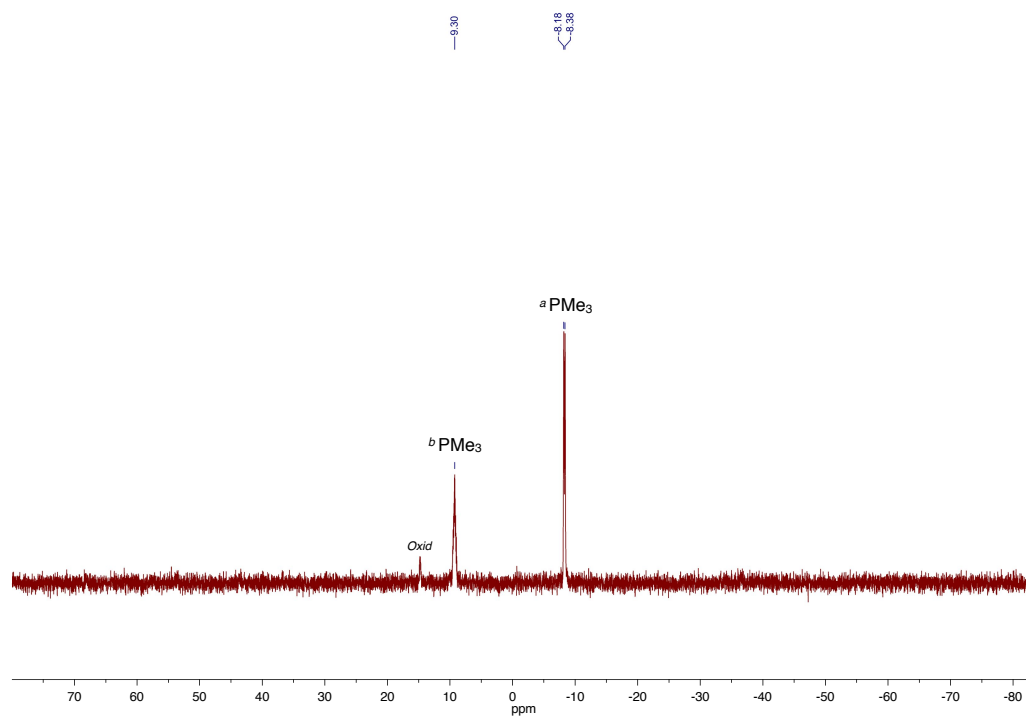


Abbildung 3.56: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **52**.

Abbildung 3.57: ^{31}P -NMR-Spektrum von **52**.

3.2.3 Synthesen der auf $\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OR})_3]_4$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr, Ph}$) basierenden Komplexe

Bei den bereits besprochenen Modifikationen der Rutheniumkomplexe handelt es sich um Variationen der elektronischen Eigenschaften durch Substitution am Ligandenrückgrad, sowie um die Veränderung der koordinativen Eigenschaften der beteiligten Anionen. Die Phosphorliganden blieben hierbei unverändert. In dem folgenden Abschnitt werden Rutheniumkomplexe vorgestellt, die durch Substitution der PMe_3 -Liganden mit elektronisch und sterisch unterschiedlichen Phosphitliganden dargestellt wurden.

Phosphite besitzen im Vergleich zu Phosphanen als Liganden etwas andere Eigenschaften. So zeigen sie im Gegensatz zu PMe_3 je nach Alkyl- oder Arylgruppe ausgeprägte elektronenziehende Eigenschaften. Die dadurch stärkeren Metall-Phosphorbindungen sind auf eine zunehmende π -Akzeptorfähigkeit bei den Phosphitliganden zurückzuführen.^[91] So konnte an $\text{Ni}(0)$ -Carbonylkomplexen $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L} = \text{Phosphorligand}$) gezeigt werden, dass die $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingungen der Carbonylgruppen direkt von der σ -Hinbindung des freien Elektronenpaares des Phosphors zum Metall und der π -Rückbindung vom Metall in ein leeres d-Orbital des Phosphors abhängen. In der linken Spalte der Tabelle 3.13 ist eine Auswahl der so ermittelten Daten geordnet nach der Zunahme der elektronenziehenden Eigenschaften der Liganden dargestellt.

Neben den elektronischen Eigenschaften der Phosphite konnte gezeigt werden, dass der sterische Einfluss der Liganden von hoher Bedeutung ist.^[92] Anhand eines Modellkomplexes mit Nickel als Zentralatom und einem konstanten Nickel-Phosphorabstand von 2.28 \AA wurde der Konuswinkel — der sogenannte Tolman-Winkel — ermittelt. Die erhaltenen Daten zeigen einen deutlichen Zusammenhang zwischen der Stabilität des Komplexes und der Größe des Konuswinkels: So besitzen Nickel-Komplexe mit Phosphanliganden, die einen kleinen Tolman-Winkel besitzen, eine höhere Stabilität als vergleichbare Komplexe mit sterisch anspruchsvolleren Liganden. In der rechten Spalte der Tabelle 3.13 sind die Konuswinkel ausgewählter Phosphitliganden geordnet nach zunehmender Stabilität der entsprechenden $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexe zusammengefasst.

3.2.3.1 Synthese von $\text{trans}\text{-}\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OR})_3]_4\}$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr, Ph}$) (42 – 44, 49)

Die Synthesen von $\text{trans}\text{-RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4$ (**42**), $\text{trans}\text{-RuCl}_2[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$ (**43**) und $\text{trans}\text{-RuCl}_2[\text{P}(\text{OiPr})_3]_4$ (**44**) erfolgten entsprechend der Literaturvorschriften durch Reduktion des im jeweiligen Alkylphosphit gelösten $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit Natriumborhydrid.^[93–95] Die Synthese von $\text{trans}\text{-RuCl}_2[\text{P}(\text{OPh})_3]_4$ (**49**) erfolgte durch Ligandenaustausch an $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (**27**) mittels Triphenylphosphit.^[96] Die analytischen Daten der Komplexe stimmen mit den Angaben der Literatur überein. In

Tabelle 3.13: Elektronische und sterische Eigenschaften verschiedener Phosphorliganden.^[91, 92]

Ligand	$\nu_{\text{CO}} (\text{A}_1) [\text{cm}^{-1}]$	Ligand	Tolman-Winkel [°]
PMe ₃	2064.1	PPh ₃	145 ± 2
PPh ₃	2068.9	P(OPh) ₃	121 ± 10
P(OiPr) ₃	2075.9	PMe ₃	118 ± 4
P(OEt) ₃	2076.3	P(OiPr) ₃	114 ± 2
P(OMe) ₃	2079.5	P(OEt) ₃	109 ± 2
P(OPh) ₃	2085.3	P(OMe) ₃	107 ± 2

Tabelle 3.14 sind die ³¹P-NMR-Daten der synthetisierten Rutheniumphosphitkomplexe zusammengefasst. Die Resonanzen der Phosphitliganden erscheinen im Vergleich zu den Phosphanliganden erwartungsgemäß bei deutlich tieferem Feld. Die Resonanzen von **42** – **44** erscheinen mit zunehmendem +I-Effekt der Alkylgruppe zu höherem Feld verschoben.

Tabelle 3.14: ³¹P-NMR-Daten der Rutheniumphosphitkomplexe (**42** – **44**, **49**).

42	43	44	49
129.49	127.75	126.63	110.93

alle Werte in ppm, gemessen in CDCl₃

Bei der Synthese von **42** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. **42** kristallisiert in Form von gelben Prismen mit der Raumgruppe P2₁/c mit vier Einheiten in der Elementarzelle (Abbildung 3.58a). Die *trans* zueinander stehenden Chloridoliganden sind mit den equatorialen P(OMe)₃-Liganden verzerrt oktaedrisch um das Ruthenium angeordnet. Die durchschnittliche Länge der Ru–P-Bindungen beträgt 2.325 Å.

Die Umkristallisation von **49** lieferte für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle welche in der Raumgruppe P2₁/n kristallisieren (Abbildung 3.58b). Auch hier sind die Chloridoliganden in *trans*-Position zueinander ausgerichtet und bilden gemeinsam mit den equatorialen P(OPh)₃-Liganden eine verzerrte oktaedrische Struktur um das Rutheniumatom. Der Ru–P-Abstand beträgt durchschnittlich 2.31 Å.

Bei dem Versuch des Austauschs der PMe_3 -Liganden von **28** durch Zugabe eines Überschusses an P(OiPr)_3 in DCM wurde eine geringe Menge eines gemischten Komplexes (**45**) mit drei PMe_3 - und einem P(OiPr)_3 -Liganden in Form von orangefarbenen und für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen erhalten (Abbildung 3.58c). Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ und besitzt eine verzerrte oktaedrische Ligandenanordnung. Die Chloridoliganden sind beide *cis*-ständig zueinander angeordnet und besitzen unabhängig vom jeweils *trans*-ständigen Phosphorliganden einen nahezu identischen Ru–Cl-Abstand von 2.491 respektiv 2.487 Å. Der Ru–P-Abstand zum Phosphitliganden ist mit 2.222 Å kürzer als der Ru–P-Abstand des equatorialen PMe_3 -Liganden (2.296 Å). Die Ru–P-Abstände der axial angeordneten PMe_3 -Liganden sind mit durchschnittlich 2.380 Å am größten.

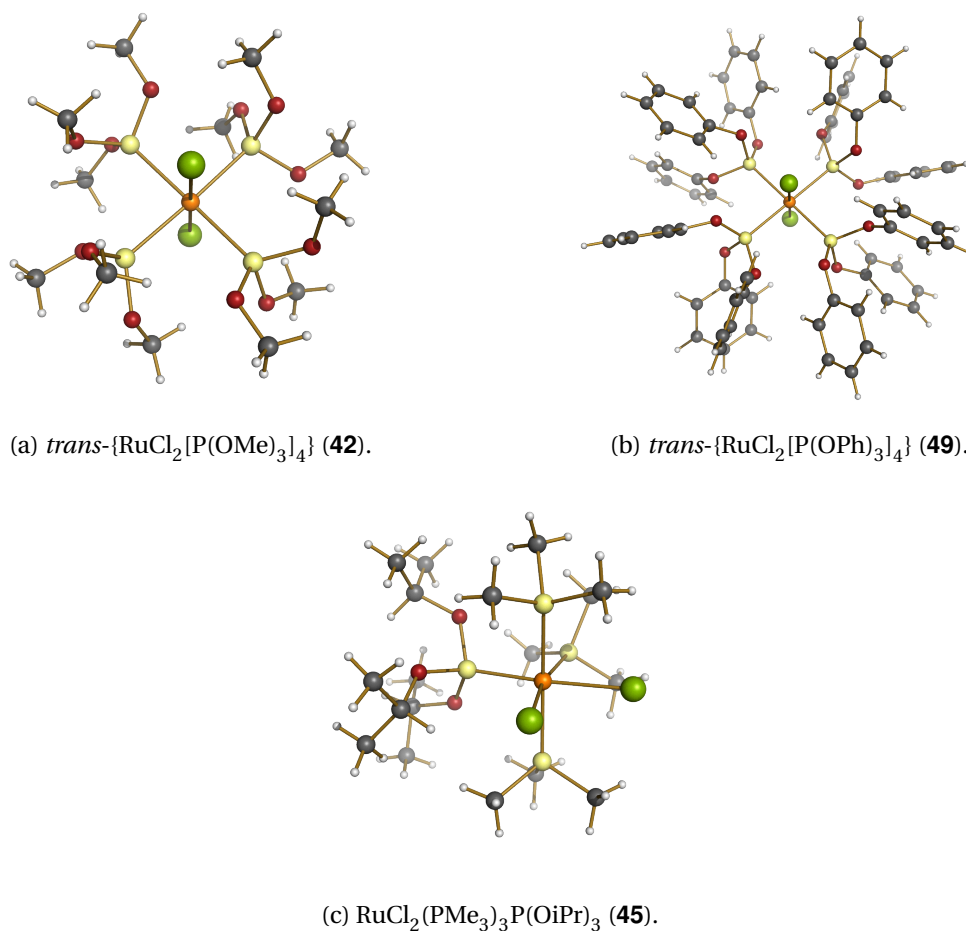


Abbildung 3.58: Festkörperstrukturen von **42**, **49** und **45**.

Die ^{31}P -NMR-Messung von **45** bestätigt die in der Festkörperstruktur ermittelte Anordnung der unterschiedlichen Phosphorliganden. So kann die Resonanz der Phosphitliganden bei 129.90 ppm beobachtet werden. Die Signalaufspaltung in ein Dublett vom Triplett ist auf die Kopplungen mit den equatorial und axial angeordneten PMe_3 -Liganden zurückzuführen. Für die equatoriale PMe_3 -Gruppe wird ebenfalls ein Dublett vom Triplett mit einem Signalschwerpunkt bei 10.02 ppm beobachtet. Den verbleibenden magnetisch äquivalenten PMe_3 -Liganden kann das Signal eines Dubletts vom Dublett bei -9.17 ppm zugeordnet werden. Die Resonanzen und die ermittelten Kopplungskonstanten sind in Tabelle 3.15 zusammengeführt.

Tabelle 3.15: ^{31}P -NMR-Daten von **45**.

Ligand	δ [ppm]	J [Hz]		
		P(OiPr)_3	eq- PMe_3	ax- PMe_3
P(OiPr)_3	129.90 (dt)	—	44.1	55.7
eq- PMe_3	10.02 (dt)	32.1	—	55.9
ax- PMe_3	-9.17 (dd)	32.1	43.9	—

Messfrequenz 162 MHz, gemessen in CDCl_3

3.2.3.2 Ligandenaustauschreaktionen von $\text{trans}\{-\text{RuCl}_2[\text{P(OMe)}_3]_4\}$ mit Azolylpyridinen

Die Ligandenaustauschreaktionen von **42** mit Azolylpyridinen erfolgen entsprechend der in Abbildung 3.29 auf Seite 46 gezeigten Syntheseroute. Die so dargestellten Komplexe (**46** – **48**) sind in Abbildung 3.59 wiedergegeben. Im Gegensatz zu den auf PMe_3 -basierenden Komplexen weisen diese Systeme kein so gutes Kristallisationsverhalten auf, so dass bislang keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden können.

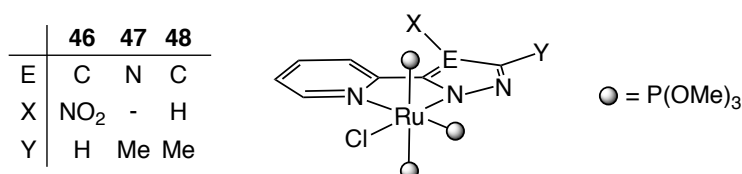


Abbildung 3.59: Syntheseroute der Ligandenaustauschreaktionen von $\text{trans}\{-\text{RuCl}_2[\text{P(OMe)}_3]_4\}$ (**42**) mit Azolylpyridinen.

3.2.3.3 NMR-Daten der RuCl[P(OMe)₃]₄PP/TP-Komplexe

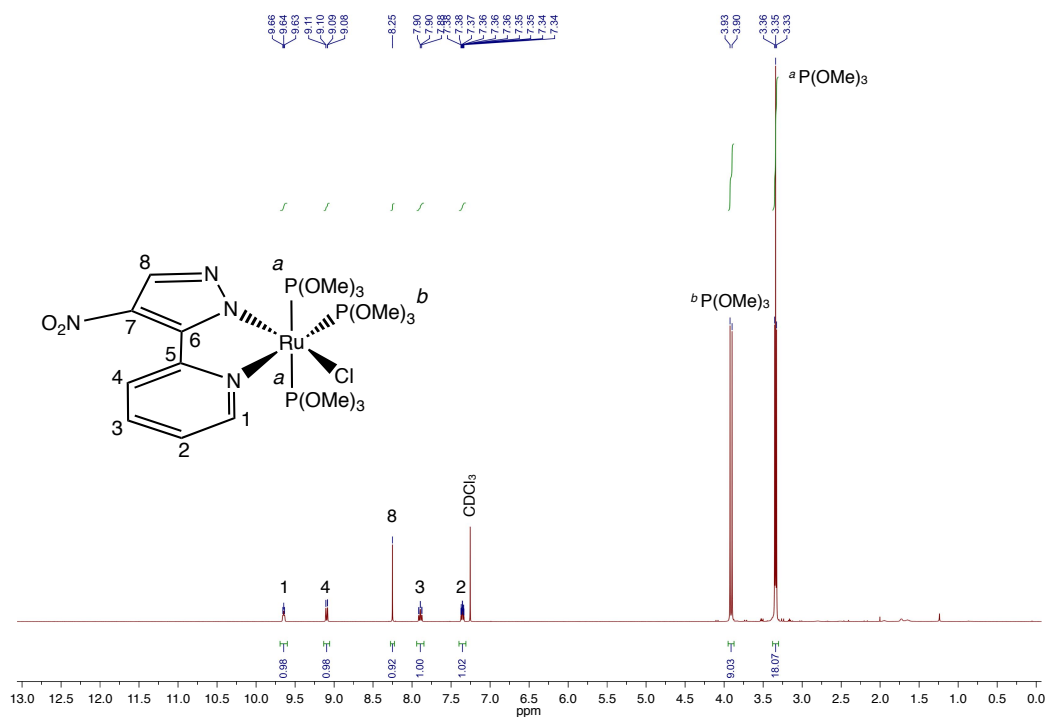
Die Koordination der Azolylpyridine an **42** bewirkt bei den zugehörigen ¹H- und ¹³C-Resonanzen eine Tieffeldverschiebung ähnlich zu den Reaktionen mit **28** (Abschnitt 3.2.2.2). Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **46** – **48** sind in Tabelle 3.16 zusammengestellt. In Abbildung 3.60 ist beispielhaft für die gebildeten P(OMe)₃-Komplexe das ¹H-NMR-Spektrum von **46** dargestellt. Im Vergleich zum entsprechenden PMe₃-Komplex **36** ist die Resonanz von H1 um 0.14 ppm zu tieferem Feld verschoben. Die Resonanzen der verbleibenden Protonen unterscheiden sich praktisch nicht. Die Protonensignale der Phosphitliganden sind gegenüber denen der Phosphanliganden erwartungsgemäß um durchschnittlich 2.4 ppm zu tieferem Feld verschoben und lassen auch hier aufgrund ihrer Aufspaltung auf eine meridionale Anordnung schließen. In Abbildung 3.61 ist das ¹³C-NMR-Spektrum von **46** abgebildet. Die hier ermittelten Resonanzen sind bis auf geringe Abweichungen identisch zu den ¹³C-NMR-Daten von **36**. Auch hier erscheinen die Kohlenstoffresonanzen der Phosphitliganden im Gegensatz zu denen der Phosphanliganden um bis zu 38 ppm zu tieferem Feld verschoben.

Am deutlichsten sind die Unterschiede zu **36** im ³¹P-NMR-Spektrum von **46** zu beobachten (Abbildung 3.62): Die hier gemessenen Resonanzen erscheinen aufgrund der veränderten Substituenten am Phosphoratom um bis zu 135 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das Aufspaltungsmuster der beiden Signale bestätigt die meridionale Anordnung der Phosphitliganden.

Tabelle 3.16: Vergleich der ¹H- und ¹³C-Resonanzen von **46** – **48**.

N°	46	47	48	N°	46	47	48
H1	9.64	9.53	9.49	C1	152.06	151.62	151.52
H2	7.36	7.48	7.41	C2	122.57	<i>n. b.</i>	122.76
H3	7.90	8.01	7.91	C3	137.36	138.33	137.47
H4	9.09	8.91	7.74	C4	122.16	123.85	120.12
H7			6.58	C5	152.63	<i>n. b.</i>	152.04
H8	8.25			C6	144.93	<i>n. b.</i>	146.51
H9		2.61	2.75	C7	133.44		103.65
^a P(CH ₃) ₃	3.35	3.40	3.39	C8	141.72	<i>n. b.</i>	<i>n. b.</i>
^b P(CH ₃) ₃	3.92	3.91	4.11	C9		29.84	29.83
				^a P(CH ₃) ₃	53.28	53.22	54.50
				^b P(CH ₃) ₃	52.34	52.64	52.59

alle Werte in ppm, gemessen in CDCl₃

Abbildung 3.60: ^1H -NMR-Spektrum von **46**.

In Tabelle 3.17 sind die ^{31}P -Resonanzen von **46** – **48** zusammengefasst. Aufgrund der wenigen Vergleichswerte ist kein eindeutiger Trend entsprechend der elektronischen Effekte der Substituenten zu erkennen.

Tabelle 3.17: Vergleich der ^{31}P -Resonanzen von **46** – **48**.

	46	47	48
$^a\text{PMe}_3$	125.53	123.71	129.46
$^b\text{PMe}_3$	145.83	145.85	140.05

alle Werte in ppm, gemessen in CDCl_3

Das von Komplex **46** erhaltene ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum ist in Abbildung 3.63 wiedergegeben. Die Resonanz des Pyridinstickstoffatoms erscheint bei -154.47 ppm und damit im Vergleich zu **36** um 17.45 ppm zu höherem Feld verschoben. Das Signal des zweiten koordinierenden Stickstoffatoms N2 wird bei -157.38 ppm beobachtet. Dies entspricht gegenüber von **36** einer Verschiebung um 8.29 ppm zu höherem Feld. Die Resonanz des nicht-koordinierenden Stickstoffatoms N1 erscheint dagegen bei -65.77 ppm um 6.27 ppm zu tieferem Feld verschoben. Analog zu dem ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum

3. Ergebnisse und Diskussion

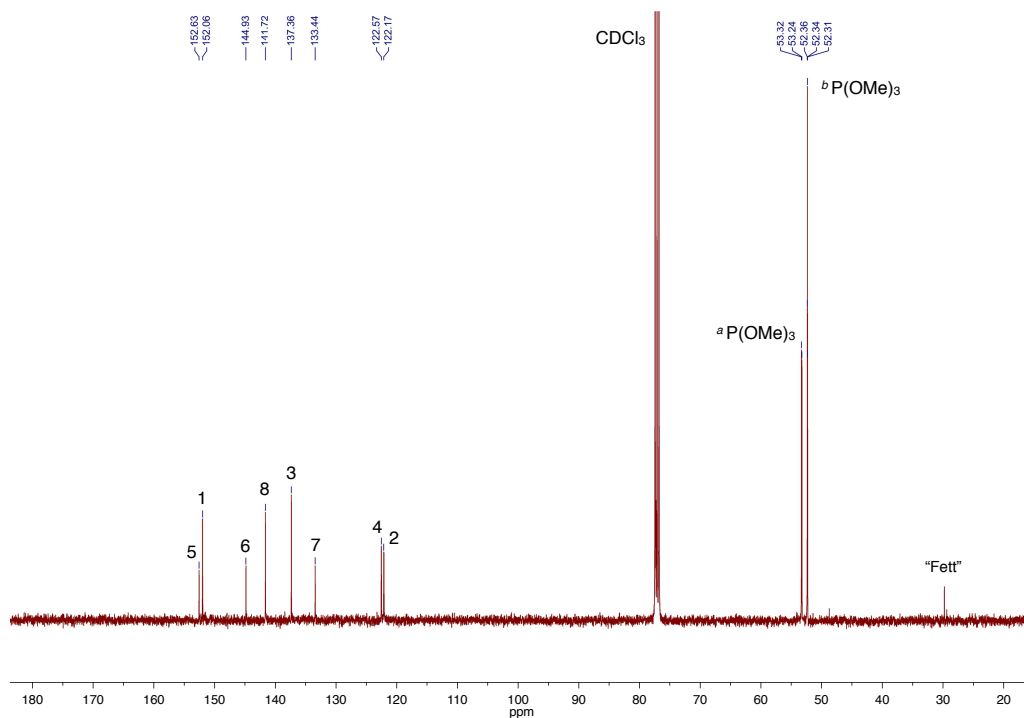


Abbildung 3.61: ^{13}C -NMR-Spektrum von **46**.

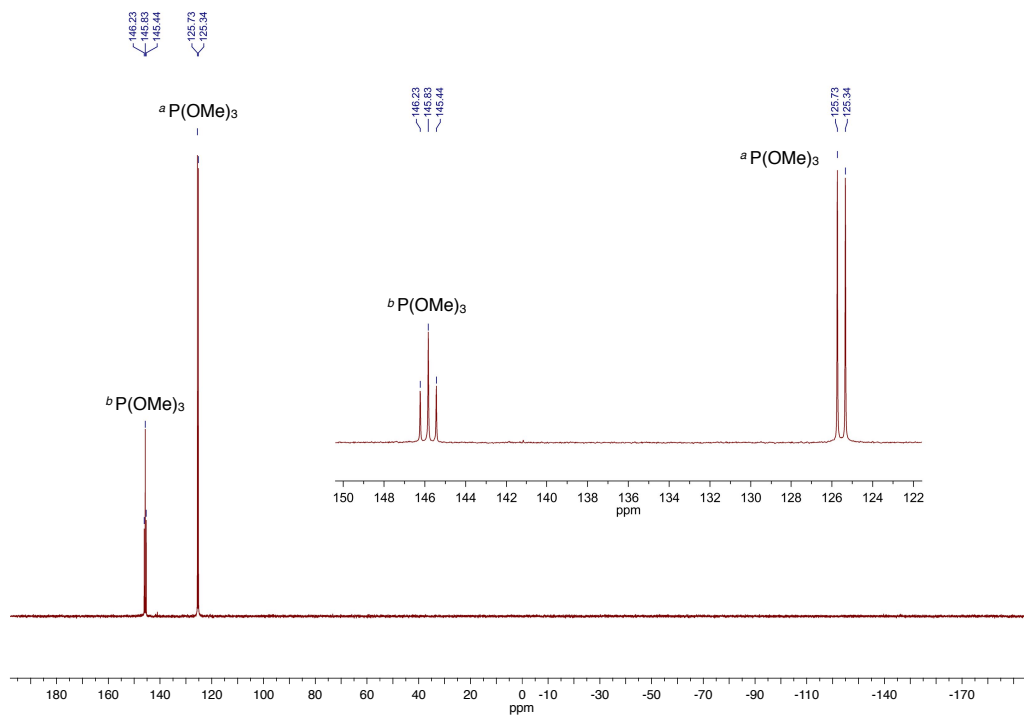


Abbildung 3.62: ^{31}P -NMR-Spektrum von **46**.

von **36** kann auch hier keine Stickstoffresonanz der Nitrogruppe beobachtet werden.

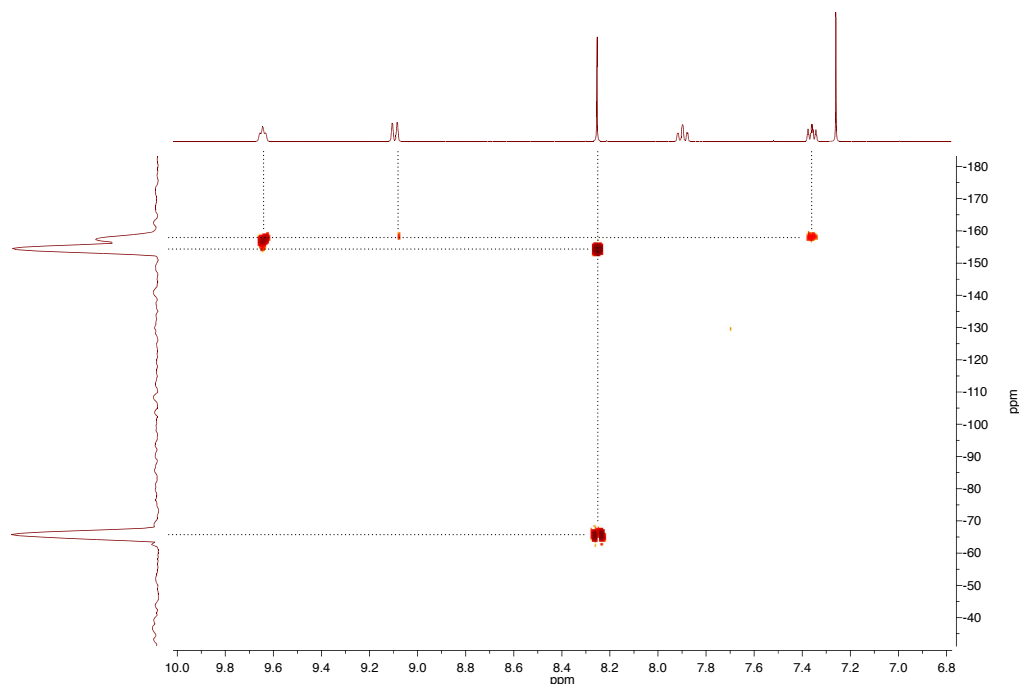
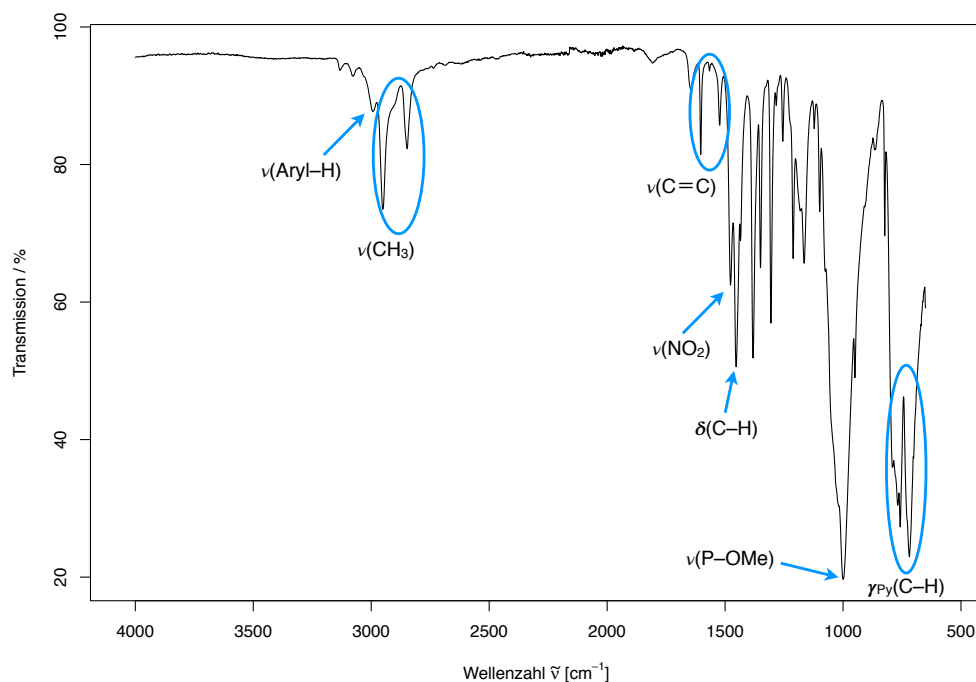


Abbildung 3.63: ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum von **46**.

3.2.3.4 IR-Messungen der $\text{RuCl}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\text{PP/TP}$ -Komplexe

Das IR-Spektrum von **46** (Abbildung 3.64) zeigt analog zu den IR-Spektren der PMe_3 -Komplexe bei 2950 und 2848 cm^{-1} Absorptionen, die auf die C–H-Streckschwingungen der Methylgruppen der Phosphitliganden zurückzuführen sind. Die entsprechenden C–H-Deformationsschwingungen werden bei 1453 cm^{-1} beobachtet. Die C–H-Valenzschwingungen des Pyridinrings sind bei einer Wellenzahl von 2994 cm^{-1} nur schwach zu erkennen. Im Bereich von $1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ können zwei bis drei relativ schwach ausgeprägte Banden für die C=C-Valenzschwingungen des Pyridinrings beobachtet werden. Die Absorptionsbanden bei 1477 und 1382 cm^{-1} können der asymmetrischen und der symmetrischen NO_2 -Valenzschwingung zugeordnet werden. Die Valenzschwingungen der P–O-Bindungen erzeugen bei 1000 cm^{-1} eine stark ausgeprägte Absorptionsbande. Die im Bereich von $790\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ erscheinenden Banden können den C–H-Deformationsschwingungen (*out of plane*) der vier benachbarten Wasserstoffatome des Pyridinrings zugeschrieben werden. Eine N–H-Valenzschwingung wird bei keinem der Komplexe beobachtet.

Abbildung 3.64: IR-Spektrum von **46**.

3.2.3.5 Ionenaustauschreaktionen an *trans*-{RuCl₂[P(OMe)₃]₄} (**42**)

Um einen möglichen Effekt der Anionen auf die Katalyse bei den Phosphitkomplexen zu analysieren, erfolgt analog zu den Ionenaustauschreaktionen an *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] (Abschnitt 3.2.2.7) die Reaktion mit AgPF₆ in zum Sieden erhitzten Acetonitril. Auch hier ist eine Entfärbung der Reaktionslösung neben der Bildung von schwerlöslichem AgCl zu beobachten. Der isolierte Komplex **54** zeigt im Gegensatz zu den auf PMe₃-basierenden Komplexen in seinen NMR-Spektren keine Anzeichen für eine meridionale Anordnung der Liganden oder einer etwaigen Bildung eines chloridoverbrückten Dimers. Im ³¹P-NMR-Spektrum (Abbildung 3.65) wird neben dem Heptett des PF₆-Anions bei -144.65 ppm nur ein Singulett bei 127.87 ppm für die P(OMe)₃-Liganden beobachtet. Eine Koordination von Acetonitril muss aufgrund der fehlenden Resonanzen in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass der erhaltene 16 VE-Komplex eine freie Koordinationsstelle besitzt. Dies spiegelt sich auch in dem schnellen Zerfall der Substanz unter Schutzgasatmosphäre wieder.

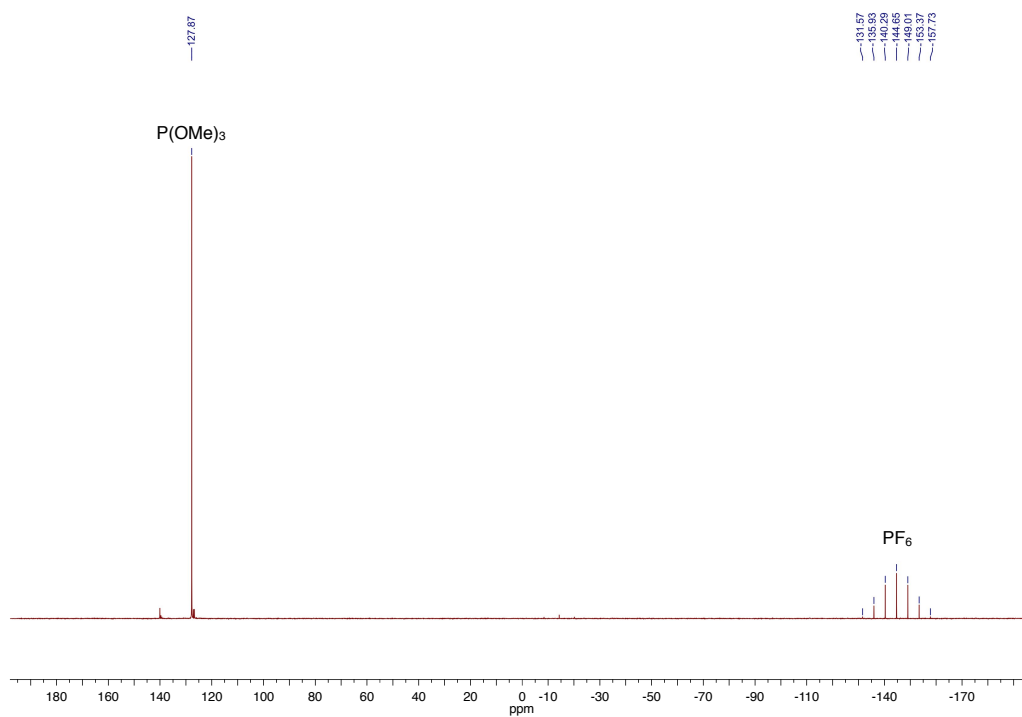


Abbildung 3.65: ^{31}P -NMR-Spektrum von **54**, Spuren von Zersetzungsprodukten sichtbar.

3.3 Katalyseexperimente

3.3.1 Hydrierung von CO₂

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität der in Abschnitt 3.2 hergestellten Komplexe bei der Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure wurde in Anlehnung an die in der Literatur vorgestellten Reaktionsbedingungen durchgeführt.^[34] Das hierbei eingesetzte überkritische CO₂ wurde aufgrund seiner besonderen Eigenschaften nicht nur als Edukt sondern auch als Lösungsmittel verwendet.^[31, 41, 42] Um den dafür notwendigen Druck bei der Reaktion zu gewährleisten, wurde ein Hochdruckautoklav benötigt. Der zur Hydrierung erforderliche Wasserstoff wurde in elementarer Form eingesetzt. Um das Reaktionsgleichgewicht (Abbildung 3.66) auf die Seite der Produkte zu drängen, wurde eine Base benötigt, welche mit der gebildeten Ameisensäure unter Bildung eines Formiats reagiert.^[38, 97] Studien zur Wahl der Base zeigten, dass sich sowohl anorganische als auch organische Basen dazu eignen.^[34] Die besten Ergebnisse konnten nicht mit dem oftmals verwendeten NEt₃,^[10] sondern mit der organischen Base DBU realisiert werden.

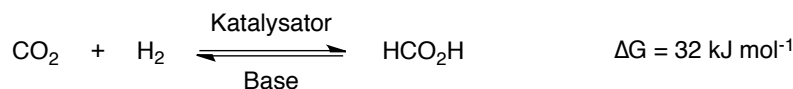
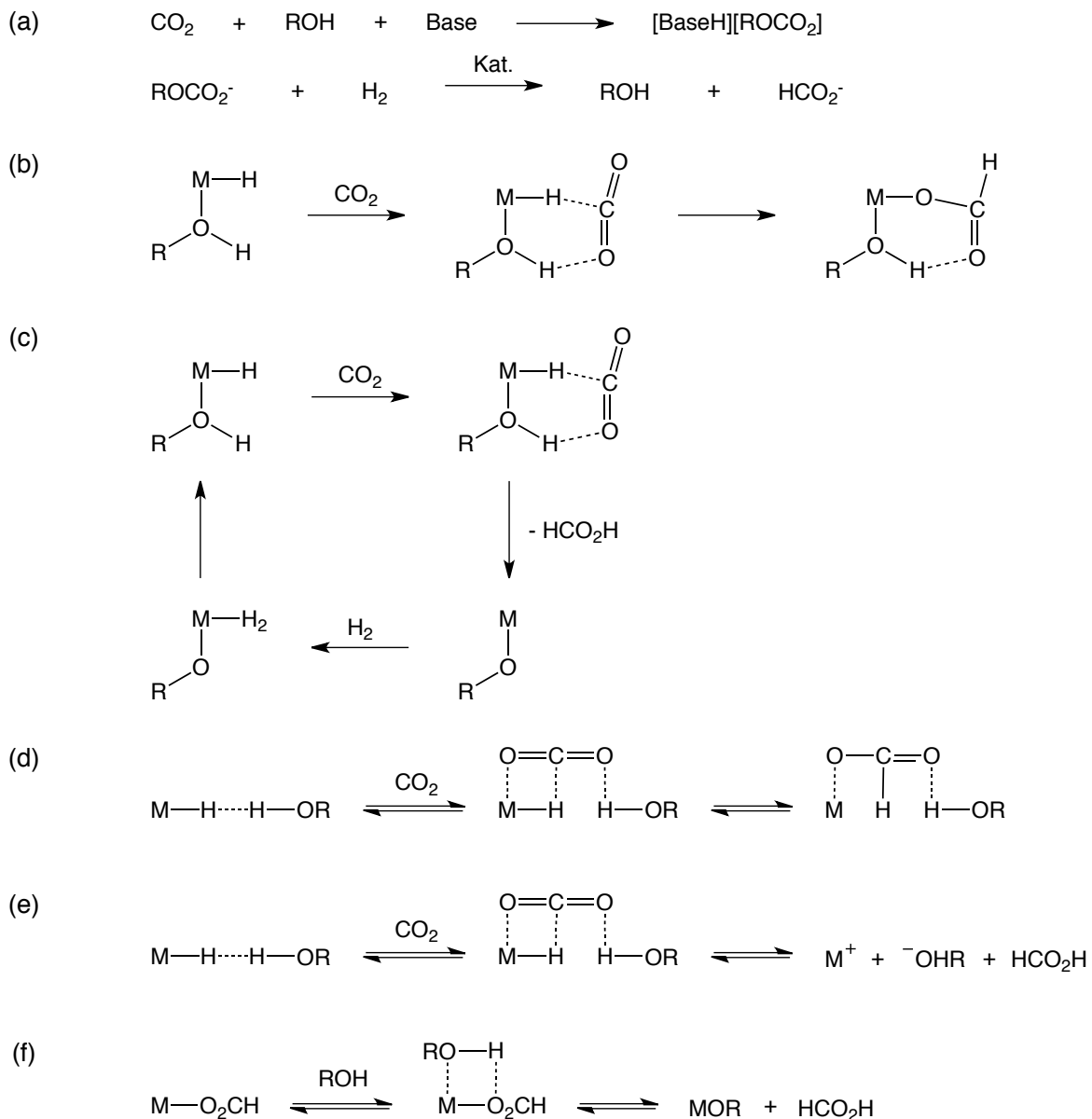


Abbildung 3.66: Reaktionsgleichung der Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure.^[10]

Bei der Entwicklung und Erforschung geeigneter Katalysatoren zeigte sich bereits früh die Notwendigkeit eines protischen Cokatalysators.^[35] In den meisten Studien hierzu wird Wasser verwendet.^[10] Die Rolle, die der Cokatalysator dabei spielt, ist in mehreren Publikationen chemisch und theoretisch analysiert worden.^[39, 45, 46, 57, 98] Bei den hierfür postulierten Mechanismen (Abbildung 3.67 (b) und (c)) wird von einer Koordination des Cokatalysators an den Übergangsmetallkomplex ausgegangen, wodurch die eigentliche katalytische Reaktion nicht mehr an der inneren sondern an der äußeren Koordinationssphäre des Komplexes abläuft. Studien zur Verwendung anderer Substanzen als Cokatalysator zeigten, dass substöchiometrische Mengen an Alkoholen ebenfalls sehr gute Resultate liefern.^[35, 99] Wichtig hierbei ist der *pK_a* Wert des Cokatalysators welcher kleiner als der des erzeugten Salzes aus Ameisensäure und Base sein sollte. Bei der Verwendung von DBU als Base konnte mit C₆F₅OH als Cokatalysator der höchste Umsatz erreicht werden.^[34] Auch andere Aspekte der Alkohole, wie z.B. eine mögliche Veränderung der Lösungseigenschaften des Reaktionsgemischs oder der Aktivierung des Präkatalysators ohne aktive Beteiligung an der Katalyse, wurden bereits diskutiert.^[99]

Abbildung 3.67: Postulierte Reaktionsmechanismen in Anwesenheit von Alkoholen.^[20, 34]

Die genauen Stoffmengen der eingesetzten Stoffe sind in Tabelle 5.1 (Abschnitt 5.12.1) aufgeführt. Die hierbei verwendeten Sets an Reaktionsparametern unterscheiden sich vor allem im Stoffmengenverhältnis des Katalysators zur Base. Der Einsatz einer größeren Menge an DBU ermöglicht es, eine größere Menge an Ameisensäure zu stabilisieren. Daraus resultiert eine größere Ausbeute, welche sich vor allem in einer deutlich höheren TON widerspiegelt. Zudem wird die Reaktionszeit im Parameterset 2 von 1 h auf 4 h verlängert um die Stabilität des Katalysators besser einschätzen zu können.

Nach dem Befüllen des Autoklaven mit dem Katalysator, C_6F_5OH , DBU und CO_2 in Form von Trockeneis wird der Reaktor verschlossen und es werden 70 bar Wasserstoff hinzugegeben. Der beim Aufheizen der Reaktionsmischung realisierte Temperatur- und Druckverlauf ist in Abbildung 3.68 dargestellt. Zwischen 9–10 min sind ein abrupter Temperaturabfall und Druckanstieg, welche den Phasenübergang vom gasförmigen in den überkritischen Bereich kennzeichnen, deutlich zu erkennen.^[39, 100] Nach einer initialen Aufwärmphase von ca. 15 min bleiben Druck und Temperatur bei 170 bar resp. 100 °C für die gewählte Reaktionszeit konstant.

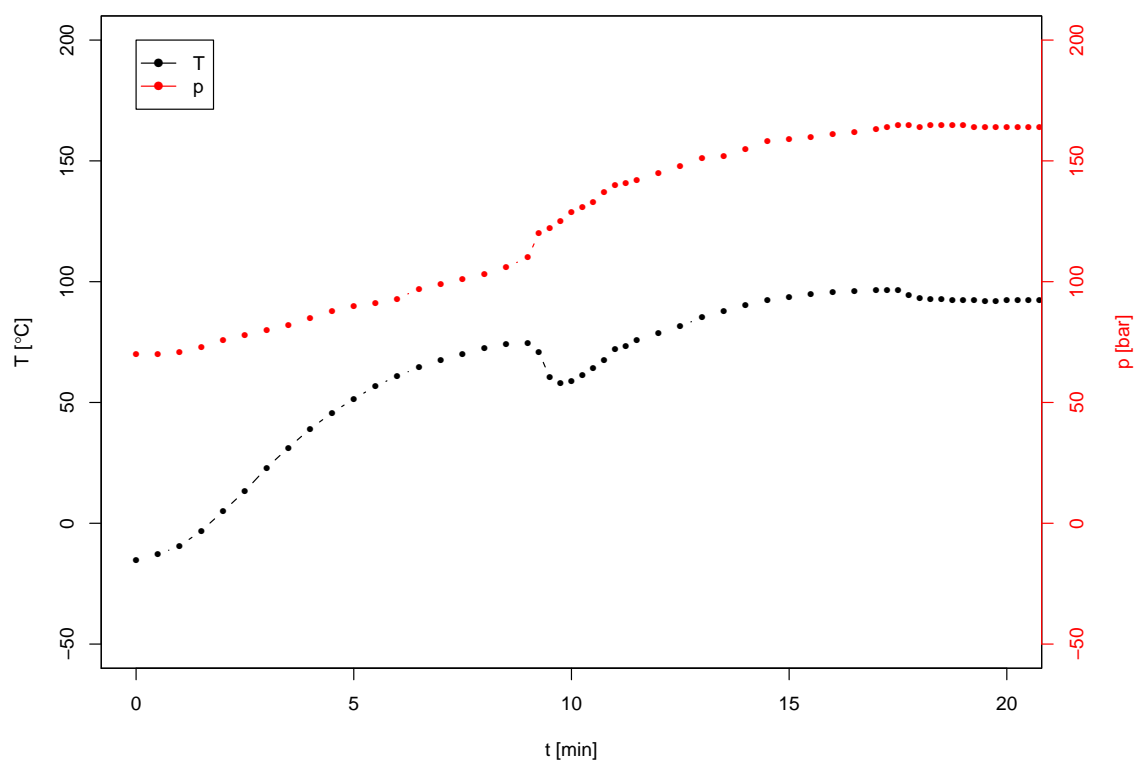


Abbildung 3.68: Temperatur- und Druckverlauf beim Aufheizen des Reaktionsgemischs.

3.3.1.1 Bestimmung der Reaktionsparameter

Zur Bestimmung der optimalen Reaktionsparameter wurden verschiedene Messreihen erstellt, bei denen jeweils maximal eine Variable variiert wurde. Hierbei wurde stets **28** als Katalysator verwendet. In Abbildung 3.69 ist der zeitabhängige Verlauf der TON dargestellt. Die TON nimmt anfangs rasch zu und erreicht nach ca. 4 h ein Sättigungsplateau. Dementsprechend nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit (TOF) reziprok dazu kontinuierlich ab.

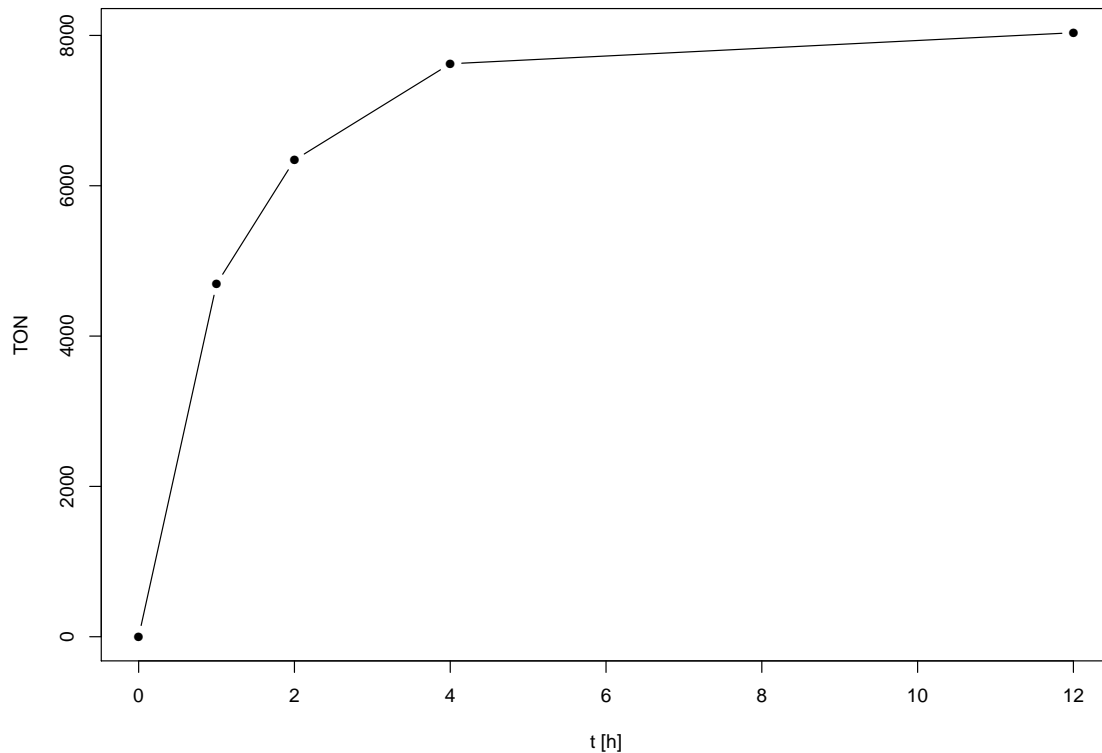


Abbildung 3.69: Zeitabhängiger Verlauf der TON mit **28** als Katalysator (Parameterset 2).

Der Verlauf der TON durch Variation der Reaktionstemperatur und ansonsten gleichen Bedingungen ist in Abbildung 3.70 dargestellt. Die höchste TON ist bei einer Temperatur von 70 °C zu beobachten. Eine Erhöhung der Temperatur über 70 °C hinaus bewirkt eine Abnahme des Umsatzes. Wird dagegen der Gesamtdruck der Reaktion bei gleichbleibendem Mischverhältnis von CO₂ und H₂ variiert (Abbildung 3.71), so kann mit Steigerung des Drucks eine kontinuierliche Zunahme des Umsatzes beobachtet werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Reaktion bei 50 bar im unterkritischen Bereich durchgeführt wurde. Die oberhalb der kritischen Bedingungen ermittelten Daten entsprechen in guter Näherung einer Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf die Konzentration an H₂ und sind damit im Einklang mit der Literatur.^[99]

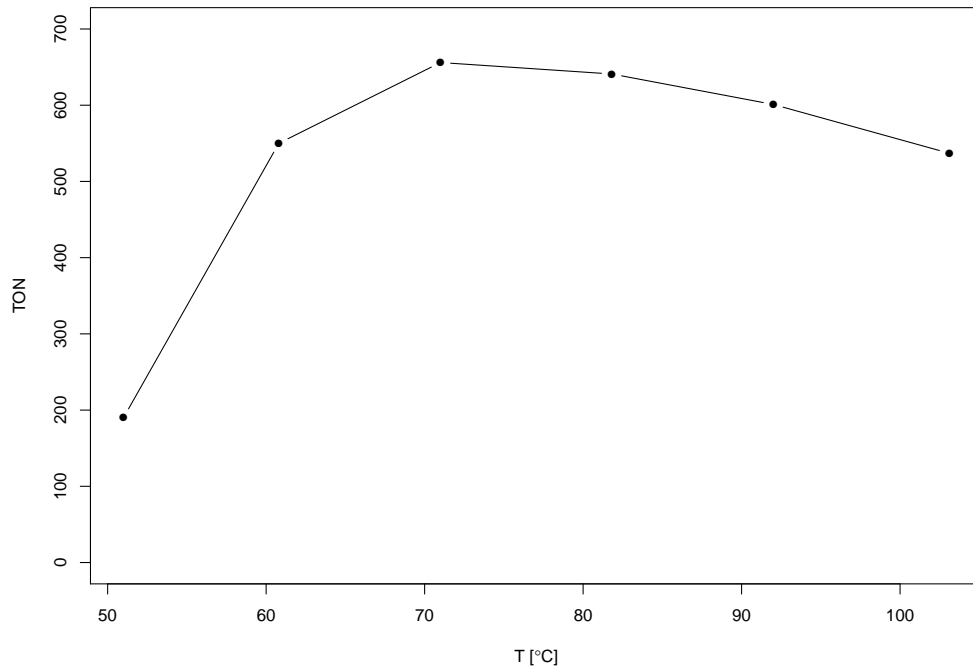


Abbildung 3.70: Temperaturabhängigkeit des Umsatzes bei der Hydrierung von CO₂ mit **28** als Katalysator (Parameterset 1).

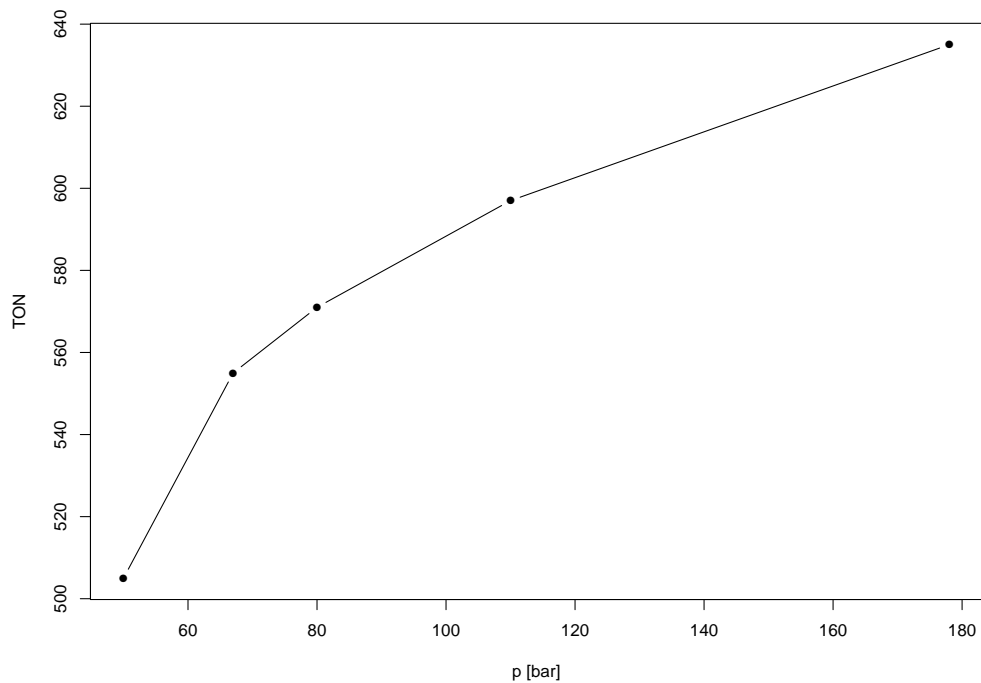


Abbildung 3.71: Druckabhängigkeit des Umsatzes bei der Hydrierung von CO₂ mit **28** als Katalysator (Parameterset 1).

3.3.1.2 Ergebnisse und Vergleich der katalytischen Aktivitäten der Komplexe

In einem ersten Durchlauf wurden literaturbekannte Ruthenium(II)-Komplexe getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.18 aufgelistet. $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ besitzt bei der Umsetzung von CO_2 mit H_2 und Dimethylamin zu DMF eine besonders hohe Aktivität und erreicht die höchsten für diese Reaktion bekannten TON- und TOF-Werte.^[66] In der hier getesteten Reaktion erreicht der Komplex dagegen nur einen geringen Umsatz (Eintrag 1). $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ zeigt mit einer TON von 40 eine vergleichbare Aktivität. Laut Literatur besitzt Komplex **27** als Katalysator für die Hydrierung von CO_2 in Benzol nur eine geringe Aktivität.^[35] Mit der hier in überkritischem CO_2 ermittelten TON von 200 kann dem Komplex **27** eine fünf mal höhere Aktivität als $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ zugeschrieben werden. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen zeigt Komplex **28** mit einer TON von 635 die höchste Aktivität. Mit **28** als Katalysator wurde innerhalb einer Stunde die 1.3-fache Stoffmenge der eingesetzten Base an Ameisensäure produziert. Als Grund für die unterschiedlichen Aktivitäten der hier getesteten Katalysatoren kann neben der Löslichkeit der Komplexe in überkritischem CO_2 auch die unterschiedliche Stabilität der Ru-Komplexe eine Rolle spielen.^[19] Aufgrund der hier erhaltenen Daten kann angenommen werden, dass die Aktivität des Katalysators unter den gegebenen Reaktionsbedingungen maßgeblich von der Fähigkeit zur Erzeugung einer freien Koordinationsstelle abhängt.

Tabelle 3.18: Hydrierung von CO_2 mit literaturbekannten Komplexen.

Katalysator	$n(\text{HCO}_2\text{H})$ [mmol]	Ausbeute ^[a]	TON	TOF [h^{-1}]
1 $\text{RuCl}_2(\text{dppe})_2$ ^[b]	0.351	7 %	35	35
2 $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ ^[b]	0.403	8 %	40	40
3 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 27	1.998	40 %	200	200
4 $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$ 28	6.536	130 %	635	635

[a] Ausbeute an Ameisensäure bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an DBU

[b] Komplexe synthetisiert von Frau Katrin Roth nach literaturbekannten Vorschriften,^[101, 102]

Reaktionsbedingungen entsprechend Parameterset 1 (Tabelle 5.1)

In Tabelle 3.19 sind die Ergebnisse der Komplexe **35**, **36** und **50** bei der CO_2 -Hydrierung aufgelistet. **35** und **36** erreichen im Vergleich zu **28** eine etwa halb so große Ausbeute von 68 resp. 62 %. Als Gründe hierfür können mehrere Aspekte genannt werden. Bedingt durch den fest gebundenen zweizäh-

nigen Chelatliganden werden zwei potentielle Koordinationsstellen, an denen die Reaktion ablaufen könnte, blockiert, sodass dadurch aus rein statistischen Gründen die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion erniedrigt wird. Einen viel höheren Effekt auf die Aktivität sollten allerdings die durch Substitution der PMe_3 -Liganden mit einem deprotonierten Pyrazolylpyridin veränderten elektronischen Bedingungen am Ruthenium haben. Hierdurch wird eine andere Koordinationsumgebung geschaffen, welche nicht nur einen Einfluss auf die Bildung des eigentlichen Katalysators aus dem Präkatalysator (Dissoziation eines PMe_3 -Liganden und Ausbildung eines Hydridokomplexes) hat, sondern auch die Koordination von CO_2 und damit alle mechanistischen Teilreaktionen verändert. Die Differenzen zwischen den Komplexen **35** und **36** sind in Anbetracht des Messfehlers bei der Bestimmung der Ausbeute eher gering. Ein klarer Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen elektronischen Wirkungen der Substituenten am Pyrazolring und der Aktivität des Katalysators kann nicht beobachtet werden. Einen großen Unterschied zeigt allerdings Komplex **50**: Die Substitution des Chloridoliganden mit dem schwächer koordinierenden Acetation erzeugt nahezu eine Verdopplung der Aktivität. Unter der Annahme dass der Acetatoligand zur Ausbildung eines Hydridokomplexes — des eigentlichen Katalysators — abdissoziieren muss, würde die erhöhte Aktivität alleine auf die erleichterte Bildung des Katalysators aus dem Präkatalysator zurückzuführen sein. Der Komplex **50** besitzt mit einer TON von 585 im Vergleich zu **28** eine nur leicht verminderte Aktivität.

Tabelle 3.19: Hydrierung von CO_2 mit **35**, **36** und **50** als Katalysatoren.

Katalysator	$n(\text{HCO}_2\text{H})$ [mmol]	Ausbeute ^[a]	TON	TOF [h^{-1}]
1 $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4$	28	6.536	130 %	635
2 $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{NN}-\text{Br})$	35	3.502	68 %	320
3 $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{NN}-\text{NO}_2)$	36	3.106	62 %	305
4 $\text{Ru}(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_3(\text{NN}-\text{Br})$	50	6.007	119 %	585

[a] Ausbeute an Ameisensäure bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an DBU

Reaktionsbedingungen entsprechend Parameterset 1 (Tabelle 5.1)

Tabelle 3.20 zeigt die Ergebnisse der Phosphitkomplexe **42** – **44** und **49** und der Komplexe der Ionenaustauschreaktionen **51** – **53** bei der Hydrierung von CO_2 . **42** besitzt mit einer Ausbeute von 143 % im Vergleich zu **28** eine höhere Aktivität, welche auf die elektronenziehenden Eigenschaften der Phosphitliganden zurückzuführen ist. Innerhalb dieser Gruppe ist eine abnehmende Aktivität der

Komplexe in der Reihenfolge **42** > **43** > **49** > **44** zu beobachten. Den Grund hierfür liefert die sterische Abschirmung des Rutheniums durch die Phosphitliganden: So beansprucht z.B. der P(OPh)₃-Ligand mit einem Tolman-Winkel von 121 ± 10° im Gegensatz zu P(OMe)₃ viel mehr Raum. Dies hat zur Folge, dass die Koordination von CO₂ erschwert wird.^[92] Die Komplexe **51** – **53** besitzen unabhängig von den eingesetzten Anionen eine nahezu identische Aktivität vergleichbar mit der von **42**. Die hier im Vergleich zu **28** erzeugte Aktivitätssteigerung kann maßgeblich auf die erleichterte Erzeugung einer freien Koordinationsstelle zurückgeführt werden. Darüber hinaus kann beobachtet werden, dass die Art der nicht-kordinierenden Anionen keinen Einfluss auf die Aktivität hat.

Tabelle 3.20: Hydrierung von CO₂ mit **42** – **44**, **49** und **51** – **53** als Katalysatoren.

Katalysator	<i>n</i> (HCO ₂ H) [mmol]	Ausbeute ^[a]	TON	TOF [h ⁻¹]	
1 RuCl ₂ (PMe ₃) ₄	28	6.536	130 %	635	635
2 RuCl ₂ [P(OMe) ₃] ₄	42	7.169	143 %	725	725
3 RuCl ₂ [P(OEt) ₃] ₄	43	6.887	138 %	645	645
4 RuCl ₂ [P(OiPr) ₃] ₄	44	4.418	88 %	420	420
5 RuCl ₂ [P(OPh) ₃] ₄	49	6.046	120 %	550	550
6 [Ru(PMe ₃) ₃ (CH ₃ CN)(μ-Cl)] ₂ (PF ₆) ₂	51	7.258	145 %	755	755
7 [Ru(PMe ₃) ₃ (CH ₃ CN)(μ-Cl)] ₂ (SbF ₆) ₂	52	7.353	147 %	760	760
8 [Ru(PMe ₃) ₃ (CH ₃ CN)(μ-Cl)] ₂ (ClO ₄) ₂	53	7.452	148 %	785	785

[a] Ausbeute an Ameisensäure bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an DBU

Reaktionsbedingungen entsprechend Parameterset 1 (Tabelle 5.1)

Eine Erhöhung der eingesetzten Menge an DBU und Verlängerung der Reaktionszeit (Parameterset 2, Tabelle 5.1) wirkt sich direkt auf die erhaltenen TON-Werte aus. In Tabelle 3.21 sind die Ergebnisse der Komplexe RuCl₂(DMSO)₄, **27**, **28**, **42** – **44** und **49** aufgelistet. RuCl₂(DMSO)₄ zeigt unverändert eine geringe Aktivität. Verglichen mit der in der Literatur veröffentlichten Aktivität für **28** mit einer TON von 7200 mit NEt₃ als Base und einer Reaktionszeit von 47 h,^[39] kann hier eine höhere TON von 7625 innerhalb einer Reaktionszeit von 4 h ermittelt werden. Dieser Unterschied ist alleine auf die verwendete Base zurückzuführen. Interessanterweise zeigen die Phosphite zwar durch die veränderten Reaktionsbedingungen eine um das 10-fache gesteigerte TON, jedoch nimmt die Ausbeute im Vergleich zu vorher deutlich ab. Es ist zu vermuten, dass die Phosphit-basierten Komplexe eher dazu

neigen, Nebenreaktionen einzugehen, so dass sie proportional früher zu einer katalytisch inaktiven Spezies reagieren. Der Trend innerhalb dieser Gruppe bleibt ungeachtet der veränderten Reaktionsbedingungen im Vergleich zu Tabelle 3.20 erhalten.

Tabelle 3.21: Hydrierung von CO₂ mit literaturbekannten Komplexen.

	Katalysator	$n(\text{HCO}_2\text{H})$ [mmol]	Ausbeute ^[a]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	RuCl ₂ (DMSO) ₄ ^[b]	3.944	6 %	375	95
2	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	27 17.742	27 %	1520	380
3	RuCl ₂ (PMe ₃) ₄	28 76.862	117 %	7625	1905
4	RuCl ₂ [P(OMe) ₃] ₄	42 66.453	100 %	6630	1655
5	RuCl ₂ [P(OEt) ₃] ₄	43 45.483	69 %	4530	1130
6	RuCl ₂ [P(OiPr) ₃] ₄	44 39.454	60 %	4605	1150
7	RuCl ₂ [P(OPh) ₃] ₄	49 41.421	63 %	4010	1005

[a] Ausbeute an Ameisensäure bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an DBU

[b] Komplex synthetisiert von Frau Katrin Roth nach literaturbekannter Vorschrift,^[102]

Reaktionsbedingungen entsprechend Parameterset 2 (Tabelle 5.1)

In Tabelle 3.22 sind die Ergebnisse der Azolylpyridin-Komplexe **29** – **32** und **35** – **40** aufgeführt. Wie bereits besprochen nimmt die Reaktivität der Komplexe durch die Koordination der Azolylpyridine erheblich ab. Innerhalb der Gruppe der Pyrazolylpyridin-Komplexe erreicht **29** mit einer Ausbeute von 67 % die höchste Aktivität. **35** und **36**, welche beide einen ähnlich stark elektronenziehenden Substituenten tragen, besitzen im Vergleich zu **29** eine geringere Aktivität. Die Einführung einer elektronenziehenden Phenyl- oder Phenylmethoxy-Gruppe (**31** und **32**) in Position 5 des Pyrazolrings bewirkt anders als bei **35** und **36** eine stärkere Verringerung der Aktivität des Komplexes. Hierbei ist der Unterschied zu **30** mit der Einführung einer elektronenschiebenden Gruppe an der gleichen Position sehr gering. Es lässt sich also zusammenfassen, dass die Einführung einer elektronenziehenden Gruppe in Position 4 des Pyrazolrings die Aktivität des Komplexes im Vergleich zu **29** nur geringfügig absenkt. Im Gegensatz dazu bewirkt sowohl die Einführung einer elektronenziehenden als auch einer elektronenschiebenden Gruppe in Position 5 eine stärkere Absenkung der Aktivität. Ein Effekt der variierten Sterik kann ausgeschlossen werden. Ähnliche Beobachtungen können auch für die Gruppe der Triazolylpyridin-Komplexe festgehalten werden: Das unsubstituierte System **37** besitzt mit einer

Ausbeute von 74 % die höchste Aktivität. Die Einführung einer Phenylgruppe oder einer Methylgruppe in Position 5 des Triazolrings bewirkt eine Verringerung der Aktivität. Die Einführung einer Ethylgruppe bewirkt im Vergleich zu **18** eine Erhöhung der Aktivität. Vergleicht man die Ergebnisse der Gruppe der Triazolylpyridin-Komplexe (**37**, **38** und **40**) mit denen der Pyrazolylpyridin-Komplexe mit gleichem Substituenten (**29**, **30** und **31**) so erzielen Erstere eine um durchschnittlich 8 % höhere Ausbeute.

Tabelle 3.22: Hydrierung von CO₂ mit **29** – **32** und **35** – **40**.

	Katalysator		$n(\text{HCO}_2\text{H})$ [mmol]	Ausbeute ^[a]	TON	TOF [h ⁻¹]
1	RuCl ₂ (PMe ₃) ₄	28	76.862	117 %	7625	1905
2	RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-H)	29	44.027	67 %	4310	1080
3	RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-Me)	30	33.570	51 %	3190	800
4	RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-Ph)	31	33.549	50 %	2975	740
5	RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-PhOMe)	32	30.228	46 %	3000	750
6	RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-Br)	35	39.721	60 %	3955	990
7	RuCl(PMe ₃) ₃ (PP-NO ₂)	36	41.399	63 %	4170	1040
8	RuCl(PMe ₃) ₃ (TP-H)	37	48.628	74 %	4770	1190
9	RuCl(PMe ₃) ₃ (TP-Me)	38	37.769	57 %	3665	915
10	RuCl(PMe ₃) ₃ (TP-Et)	39	44.684	68 %	4450	1115
11	RuCl(PMe ₃) ₃ (TP-Ph)	40	40.112	61 %	3665	915

[a] Ausbeute an Ameisensäure bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an DBU

Reaktionsbedingungen entsprechend Parameterset 2 (Tabelle 5.1)

In Tabelle 3.23 sind die Ergebnisse der substituierten Methylphosphit-Komplexe (**46**, **47** und **54**) aufgeführt. Wie bei den Phosphan-Komplexen (Tabelle 3.22) wird durch Koordination eines Azolylpyridins die Aktivität des Systems abgesenkt. Die Differenz zwischen den Ausbeuten von **46** und **47** ist größer als bei den analogen Phosphan-Komplexen **36** und **38**. In beiden Fällen erreicht der mit **14** substituierte Komplexe die höheren Werte. Anders als bei **28** bewirkt die Substitution eines Chloridoliganden mit einem nicht koordinierenden PF₆⁻-Ions bei **42** keinen Reaktivitätszuwachs (**54**).

Tabelle 3.23: Hydrierung von CO₂ mit **46**, **47** und **54**.

Katalysator	$n(\text{HCO}_2\text{H})$ [mmol]	Ausbeute ^[a]	TON	TOF [h ⁻¹]	
1 RuCl ₂ [P(OMe) ₃] ₄	42	66.453	100 %	6630	1655
2 RuCl[P(OMe) ₃] ₃ (PP–NO ₂)	46	57.153	87 %	5385	1345
3 RuCl[P(OMe) ₃] ₃ (TP–Me)	47	45.402	69 %	4270	1070
4 {RuCl[P(OMe) ₃] ₄ }PF ₆	54	62.426	95 %	6145	1535

[a] Ausbeute an Ameisensäure bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge an DBU

Reaktionsbedingungen entsprechend Parameterset 2 (Tabelle 5.1)

3.3.2 Zersetzung von Ameisensäure

Um eine Eignung der hier vorgestellten RuCl(PMe₃)₃PP/TP-Komplexe als Katalysatoren für das in der Einleitung besprochene Konzept der Wasserstoffspeicherung über Ameisensäure zu untersuchen, wurde die Aktivität der Katalysatoren bei der Zersetzung von Ameisensäure in CO₂ und H₂ untersucht. Es zeigte sich jedoch, dass unabhängig von der gewählten Temperatur durch Zugabe der Komplexe in konzentrierte oder verdünnte Ameisensäure keine Gasentwicklung beobachtet werden konnte. Es kann daher festgehalten werden, dass die RuCl(PMe₃)₃PP/TP-Komplexe keine katalytische Aktivität bei der Zersetzung von Ameisensäure besitzen.

3.3.3 Transfer-Hydrierung von Acetophenon

Die katalytische (asymmetrische) Transfer-Hydrierung von Ketonen oder Iminen hat nicht nur seit der Verleihung des Nobelpreises für Chemie (2001) an Ryōji Noyori eine hohe Aufmerksamkeit erhalten.^[103–106] Als katalytisch aktive Systeme werden Komplexe basierend auf späten Übergangsmetallen — vornehmlich Ruthenium und Rhodium — mit chiralen Diamin- oder Phosphin-Liganden verwendet.^[107, 108] Basierend auf den Erfahrungen mit im Arbeitskreis Thiel entwickelten Katalysatoren mit bi- (*N,N*-) und tridentaten (*N,N,N*-) Donorliganden zur achiralen Transfer-Hydrierung von Acetophenon (Abbildung 2.2),^[85, 109] wurden nun auch die Aktivitäten der in dieser Arbeit vorgestellten Rutheniumkomplexe bei dieser Reaktion ermittelt.

Für die Wasserstoffübertragung und damit die Reduktion einer C=O-Doppelbindung werden drei mögliche Reaktionsmechanismen diskutiert: (a) die direkte Übertragung durch Aktivierung von molekularem Wasserstoff (Hydrierung), (b) die Transfer-Hydrierung mit Alkoholen als Wasserstoffquelle (Abbildung 3.72) und (c) die bifunktionelle Metall-Ligand-Hydrierung.^[109]

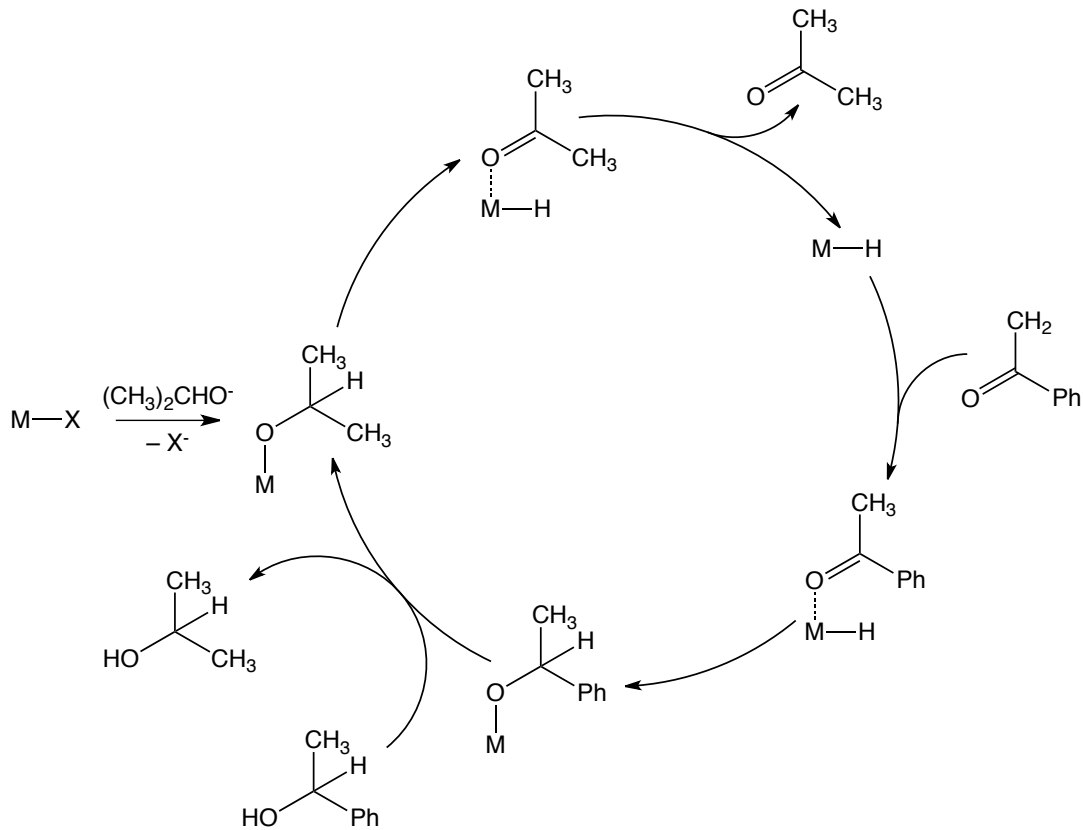


Abbildung 3.72: Reaktionsmechanismus (b) der katalytischen Transfer-Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.^[105]

Bei den Reaktionsmechanismen (a) und (b) bindet das Edukt direkt an das Metallzentrum wogegen bei (c) der Wasserstofftransfer in der äußeren Koordinationssphäre durch Übertragung eines metallgebundenen Hydridoliganden und eines ligandgebundenen Protons stattfindet. Für Systeme welche diese Voraussetzungen erfüllen, konnten hohe Aktivitäten nachgewiesen werden.^[110–115] Da es sich bei den hier vorgestellten, auf Azolylpyridinen basierenden Komplexen um deprotonierte Systeme handelt, könnte nach einer Protonierung auch der Reaktionsmechanismus (c) ablaufen.

3.3.3.1 Ergebnisse und Vergleich der katalytischen Aktivitäten der Komplexe

Die Reaktionen wurden entsprechend der in Abschnitt 5.12.2 aufgeführten Reaktionsbedingungen bei 80 °C in Isopropanol durchgeführt. In Tabelle 3.24 sind die per GCMS ermittelten Ausbeuten mit den literaturbekannten Komplexen $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$, **27** und **28**, sowie mit den Azolylpyridin-Komplexen **29** – **32** und **35** – **40** als Katalysatoren nach Reaktionszeiten von 4 resp. 24 h aufgeführt. Die Reaktionsverläufe der jeweiligen Katalysen sind in Abbildung 3.73 resp. Abbildung 3.74 dargestellt.

Der Komplex **27** erreicht nach einer Reaktionszeit von 4 h mit 48 % die höchste Ausbeute. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen erzielen $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ und **28** geringere Umsätze. Der zeitliche Verlauf der Reaktion mit **27** als Katalysator (Abbildung 3.73) zeigt eine gleichmäßige Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit, sodass nach 24 h ein Umsatz von 83 % erreicht wird. Bei **28** sieht der Verlauf anders aus: Hier bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der ersten Stunden nahezu konstant und nach 24 h kann ein praktisch vollständiger Umsatz beobachtet werden.

Tabelle 3.24: Transfer-Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mit $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$, **27** – **32** und **35** – **40** als Katalysator.

Katalysator		Ausbeute [%]	Ausbeute [%]
		nach 4 h	nach 24 h
1	$\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$ ^[a]	30	62
2	$\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 27	48	83
3	$\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_3$ 28	39	98
4	$\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-H})$ 29	15	43
5	$\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Me})$ 30	1	4
6	$\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Ph})$ 31	16	81
7	$\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-PhOMe})$ 32	36	79
8	$\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Br})$ 35	3	20
9	$\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-NO}_2)$ 36	7	47
10	$\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-H})$ 37	14	43
11	$\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-Me})$ 38	18	49
12	$\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-Et})$ 39	19	51
13	$\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-Ph})$ 40	28	65

[a] Komplex synthetisiert von Frau Katrin Roth nach literaturbekannter Vorschrift. ^[102]

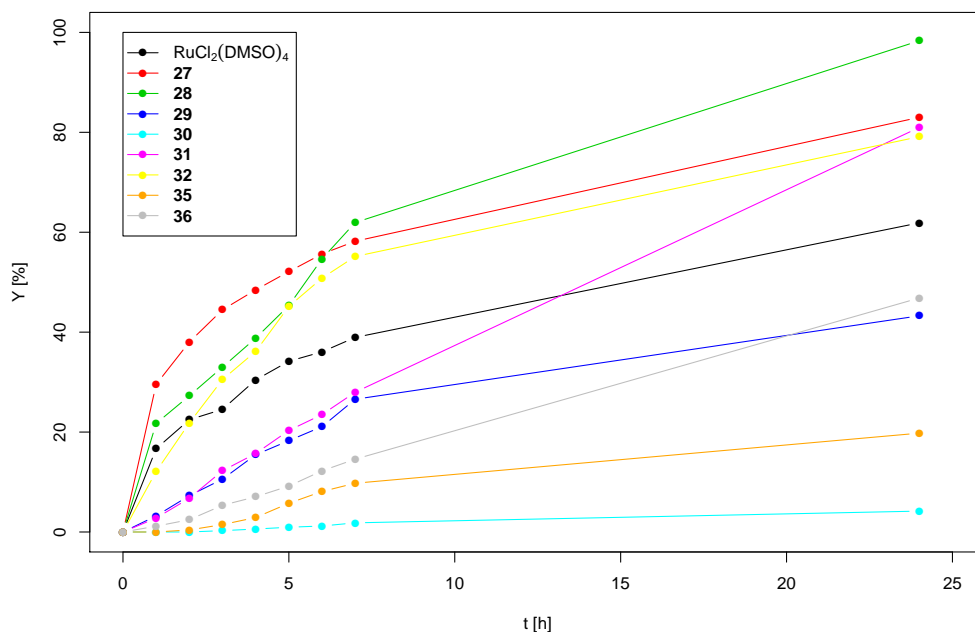


Abbildung 3.73: Ausbeuteverlauf bei der Transfer-Hydrierung von Acetophenon mit $\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4$, **27 – 32** und **35 – 36** als Katalysator.

Zur Betrachtung der Reaktivität entsprechend der elektronenschiebenden oder -ziehenden Wirkung der Substituenten am Pyrazolring soll wiederum die Reaktivität von **29** als Vergleichswert verwendet werden. Die Einführung einer elektronenschiebenden Methylgruppe in Position 5 des Pyrazolrings (**30**) bewirkt eine deutliche Verringerung der Aktivität. Bei diesem Beispiel kann selbst nach 24 h nur ein Umsatz von 4 % erreicht werden. Im Gegensatz dazu bewirkt ein elektronenziehendes Arylsystem in Position 5 (**31** und **32**) eine Erhöhung der Aktivität. Beide Katalysatoren erreichen nach 24 h eine Ausbeute von ca. 80 %, vergleichbar zu dem Ergebnis von **27**. Eine Substitution mit elektronenziehenden Gruppen in Position 4 des Pyrazolrings (**35** und **36**) führt im Vergleich zu **29** eher zu einer Erniedrigung der Aktivität.

Bei den Ergebnissen der auf Triazolpyridinen basierenden Komplexen **37 – 40** (Abbildung 3.74) ergibt sich ein leicht anderes Bild: Hier bewirkt die Einführung einer elektronenschiebenden Alkylgruppe eine um wenige Prozentpunkte erhöhte Ausbeute. Durch Substitution eines elektronenziehenden Phenylrings in gleicher Position hingegen wird die Reaktivität des Katalysators deutlich erhöht und nach 24 h kann eine Ausbeute von 65 % gemessen werden. Anders als bei der Hydrierung von CO_2 besitzen bei der Transfer-Hydrierung die auf Triazolpyridin basierenden Systeme im Vergleich zu den auf Pyrazolpyridin basierenden Komplexen eine geringere Aktivität.

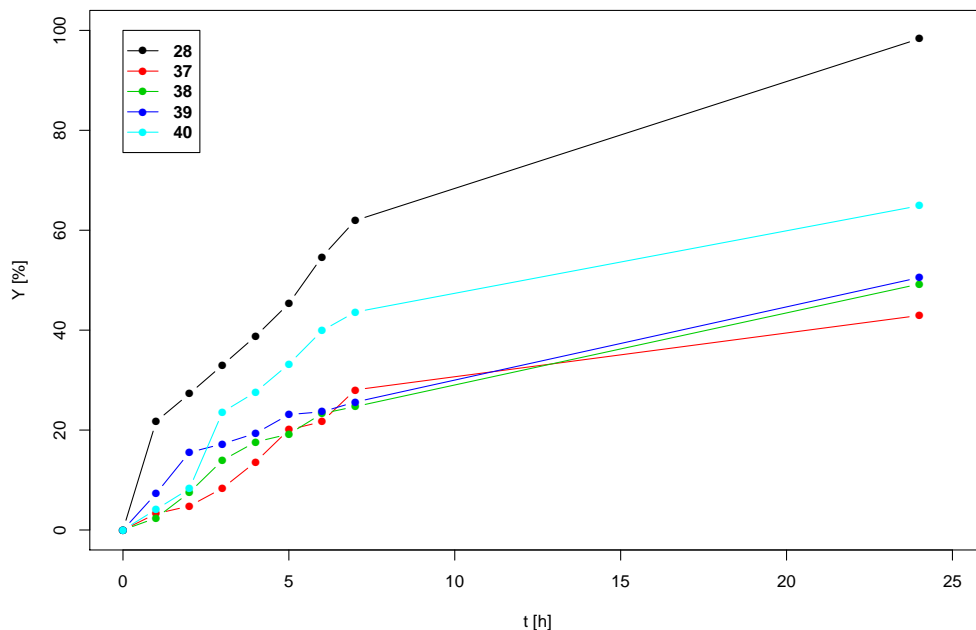


Abbildung 3.74: Ausbeuteverlauf bei der Transfer-Hydrierung von Acetophenon mit **28** und **37 – 40** als Katalysator.

Tabelle 3.25 und Abbildung 3.75 zeigen die ermittelten Ergebnisse der Phosphit-Komplexe **42 – 44**, **49** und **46 – 47**. Im Vergleich zu **28** und **27** erzielen **42** und **49** deutlich schlechtere Werte. Offensichtlich ergibt sich durch die stärkere Rückbindung der Phosphit-Liganden eine verringerte Elektronendichte am Rutheniumzentrum, die einen negativen Effekt auf die Aktivität der Katalysatoren bei der Transfer-Hydrierung ausübt. So verwundert es nicht, dass die Aktivität der Katalysatoren mit zunehmendem +I-Effekt der Alkylgruppe am Phosphit-Liganden (**42 – 44**) erheblich zunimmt. Für **44** kann mit einer Ausbeute von 75 % eine zu **27** vergleichbare Aktivität festgehalten werden. Die entsprechend der elektronischen Betrachtungen zu geringen Ergebnisse von **49** sind vermutlich auf sterische Aspekte zurückzuführen.

Anders als bei **36** bewirkt die Komplexierung des Liganden **14** an **42** eine Verbesserung der Ergebnisse, sodass **46** nach 24 h eine Ausbeute von 52 % erreicht. Die Komplexierung eines Triazolyliganden hingegen verringert — ähnlich wie bei den PMe_3 -Komplexen — die Aktivität des Katalysators **47**.

Tabelle 3.25: Transfer-Hydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mit **42** – **44**, **49** und **46** – **47** als Katalysator.

Katalysator	Ausbeute [%]	
	nach 4 h	nach 24 h
1 RuCl ₂ [P(OMe) ₃] ₄ 42	18	42
2 RuCl ₂ [P(OEt) ₃] ₄ 43	15	57
3 RuCl ₂ [P(OiPr) ₃] ₄ 44	56	75
4 RuCl ₂ [P(OPh) ₃] ₄ 49	27	35
5 RuCl[P(OMe) ₃] ₃ (PP-NO ₂) 46	9	52
6 RuCl[P(OMe) ₃] ₃ (TP-Me) 47	5	30

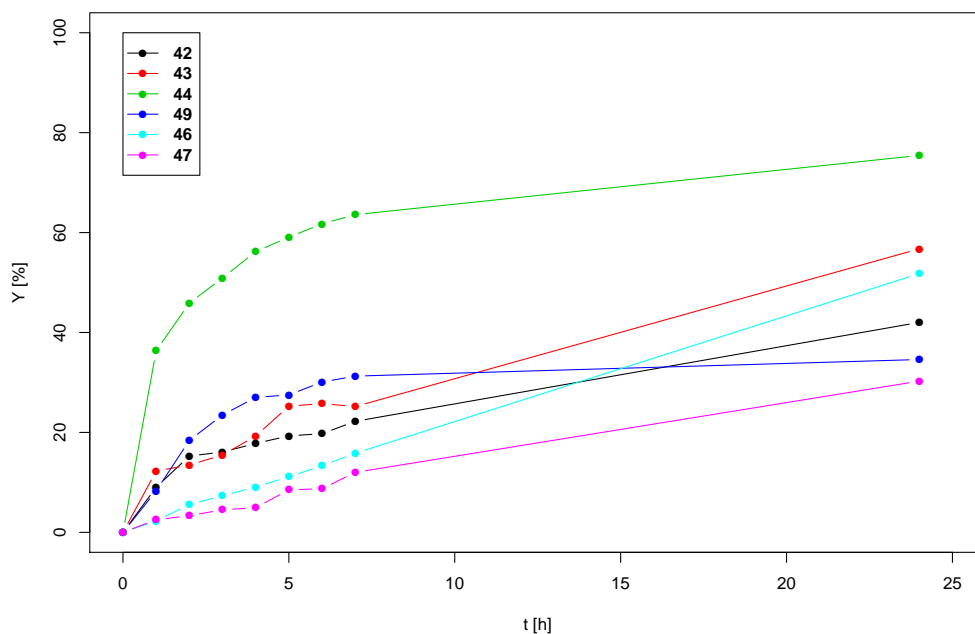


Abbildung 3.75: Ausbeuteverlauf bei der Transfer-Hydrierung von Acetophenon mit **42** – **44**, **49**, **46** und **47** als Katalysator.

3.4 Theoretische Studien zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus

Bei dem fundamentalen Mechanismus der homogen katalysierten Hydrierung von CO_2 geht die Literatur von einem Katalysezyklus aus, bei welchem aus dem Iridium- bzw. Ruthenium-Ausgangskomplex mittels elementarem Wasserstoff *in situ* ein Hydrido-Komplex gebildet wird.^[49, 61, 116] Durch Insertion von CO_2 in die Ru-H -Bindung entsteht der entsprechende η^1 -Formiato-Komplex, welcher durch direkte Reaktion mit der Base das korrespondierende Formiat-Salz bildet (Abbildung 3.76). Der hierbei rückgebildete Ausgangskomplex kann durch erneute Reaktion mit Wasserstoff einen weiteren Zyklus durchlaufen. Diese Reaktion wird vornehmlich bei Wasser als Reaktionsmedium erwartet.

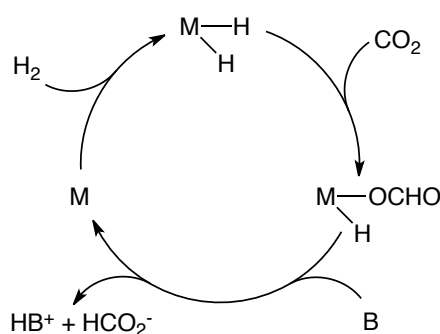
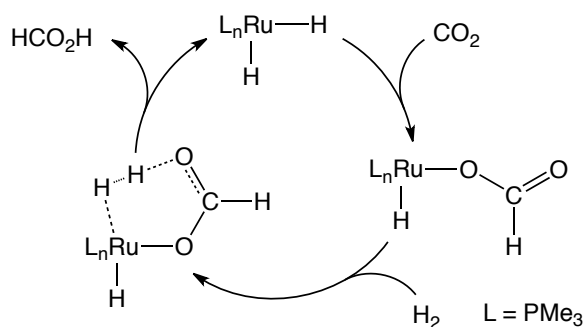


Abbildung 3.76: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Hydrierung von CO_2 an Ir- oder Ru-Komplexen in wässriger Lösung, B = Base, M = Ir- oder Ru-Komplex.^[10]

Ein Reaktionspfad zur Bildung von Ameisensäure ohne Reaktion einer Base mit dem η^1 -Formiato-Komplex sollte über eine oxidative Addition von Wasserstoff gefolgt von einer reduktiven Eliminierung der Ameisensäure unter Freisetzung des Ausgangskomplexes verlaufen. Dieser Mechanismus würde allerdings eine Veränderung der Oxidationsstufe am Metall bedingen. Erste Berechnungen zu diesem Mechanismus ergaben allerdings einen alternativen und wesentlich effektiveren Weg mit konstanter Oxidationsstufe über den gesamten Katalysezyklus hinweg.^[117] Es konnte gezeigt werden, dass durch eine σ -Metathesereaktion zwischen dem H_2 -Molekül und dem Formiato-Komplex ein Wechsel der Oxidationsstufe vermieden werden kann. Der so postulierte Reaktionsweg würde ausgehend vom Formiato-Komplex über die Koordination von H_2 und unter Ausbildung einer 2-Elektronen-3-Zentrenbindung zum Metall verlaufen. Die anschließende intramolekulare σ -Metathesereaktion kann entweder über eine vier- oder sechsgliedrige Übergangsstufe verlaufen. Die beiden möglichen Strukturen sind in Abbildung 3.77 gezeigt.

Abbildung 3.77: Mögliche Übergangsstufen bei der σ -Metathesereaktion.

Berechnungen auf Basis von $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PH}_3)_3$ und mit unterschiedlich angeordnetem η^1 -Formiato-Komplex zeigten, dass der Reaktionspfad der σ -Metathesereaktion über einen sechsgliedrigen Übergangszustand (Abbildung 3.77b) um ca. 20 kJ/mol energetisch günstiger ist als der Pfad über den entsprechenden viergliedrigen Übergangszustand (Abbildung 3.77a).^[118] Auf Grundlage dieser Beobachtung kann ein um die σ -Metathesereaktion erweiterter Katalysezyklus postuliert werden (Abbildung 3.78).

Abbildung 3.78: Reaktionsmechanismus für die Hydrierung von CO_2 mit σ -Metathesereaktion.^[119]

Die vollständige Berechnung dieses Mechanismus mit *cis*- $\text{Ru}(\text{H})_2(\text{PMe}_3)_3$ als Katalysator konnte die Insertion von CO_2 als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ermitteln.^[119] Durch Berücksichtigung der Interaktion der Komplexe mit dem Lösungsmittel über die DPCM Methode, konnte mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine Abnahme der Reaktionsbarriere bei der Insertion von CO_2 festgestellt werden. Für die Reaktionsbarriere der Metathesereaktion hingegen konnte der gegenläufige Trend beobachtet werden, sodass dieser Teilprozess besser in unpolare Medien abläuft.

Basierend auf dem in Abbildung 3.78 dargestellten Reaktionszyklus ist der Mechanismus umgesetzt auf die in dieser Arbeit vorgestellten Azolylpyridin-Komplexe in Abbildung 3.79 abgebildet. Die verschiedenen mechanistischen Schritte stimmen mit denen in der Literatur besprochenen Vorgängen für $\text{RuXY}(\text{PMe}_3)_4$ ($X/Y = \text{H}, \text{Cl}, \text{OAc}$) überein.^[20]

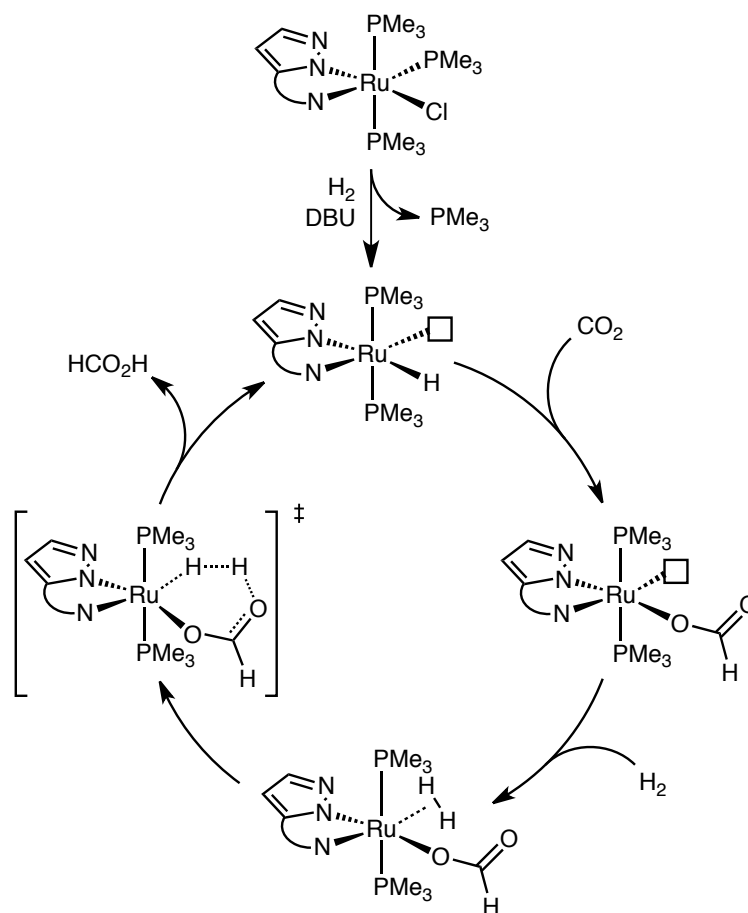


Abbildung 3.79: Postulierter Mechanismus für die auf Azolopyridin basierenden Komplexe.

In einem ersten Schritt wird unter Abspaltung eines PMe_3 -Liganden der Chloridoligand durch einen Hydridoliganden substituiert. Die formal dabei frei werdende Salzsäure reagiert mit dem hohen Überschuss an DBU. Bei dem so gebildeten fünfch koordinierten Rutheniumkomplex handelt es sich um einen 16-VE-Komplex mit einer freien Koordinationsstelle. Dieser Schritt ist die Aktivierung des Präkatalysators und damit die Bildung des eigentlichen Katalysators. Der Reaktionszyklus beginnt mit der Insertion von CO_2 in die Ru–H-Bindung und es wird ein η^1 -Formiat-Komplex gebildet. Bei dieser Zwischenstufe handelt es sich ebenfalls um einen 16-VE-Komplex mit einer freien Koordinationsstelle. Im darauffolgenden Schritt koordiniert unter Ausbildung einer 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung ein H_2 -Molekül an das Rutheniumatom, sodass es sich hier um einen 18-VE-Komplex handelt. Es folgt die σ -Metathese welche hier als sechsgliedriger Übergangszustand dargestellt ist. Bei diesem Schritt wird das ursprüngliche H_2 -Molekül heterolytisch gespalten, sodass ein Hydrido-Ligand am Ruthenium verbleibt und formal ein Proton an das Sauerstoffatom des Formiatoliganden bindet. Durch Abspaltung der so gebildeten Ameisensäure wird der eigentliche Katalysator

wieder frei und der Katalysezyklus wird erneut durchlaufen. In Abbildung 3.79 nicht gezeigt ist die folgende Säure-Base-Reaktion zwischen Ameisensäure und DBU welche das energetisch stabilere Salz bildet und als zusätzliche Triebkraft für die Katalyse angesehen werden kann.

Auf Grundlage des in Abbildung 3.79 gezeigten Mechanismus sollen in den folgenden Abschnitten die Ergebnisse der quantenmechanischen Berechnungen für **35**, **36**, **29** und **37** vorgestellt werden. Anschließend werden die so erhaltenen Daten entsprechend ihrem Substituenten am Ligandenrückgrad miteinander verglichen.

3.4.1 Berechnung des Katalysezyklus ausgehend von **35** als Präkatalysator

In einem ersten Schritt wird aus dem Präkatalysator **1** durch Dissoziation eines PMe_3 -Liganden ein 16-VE-Komplex mit einer freien Koordinationsstelle gebildet (**2**, Abbildung 3.80). Bei diesem Vorgang handelt es sich unter den gegebenen Reaktionsbedingungen um einen endergonischen Prozess mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{1} - \mathbf{2}) = 48 \text{ kJ/mol}$. In dem darauffolgenden Schritt wird der Chloridoligand durch einen Hydridoliganden ausgetauscht, wobei HCl entsteht. Der Austausch erfolgt — ohne Betrachtung des Energiegewinns durch Reaktion der formal gebildeten Salzsäure mit DBU — ebenfalls endergonisch mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{2} - \mathbf{3}) = 109 \text{ kJ/mol}$. Bei dem gebildeten Komplex **3** handelt es sich um das energetisch günstigere Enantiomer mit dem Hydridoliganden in *trans*-Position zum Pyridinring. Dies ist der eigentliche Katalysator der Reaktion.

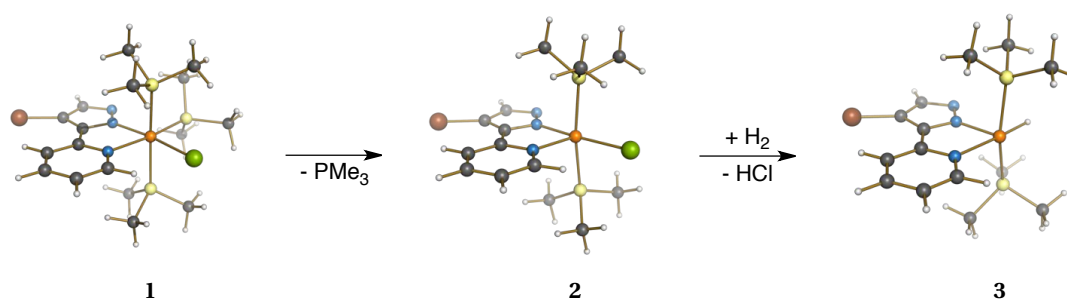


Abbildung 3.80: Bildung des Katalysators **3** aus dem Präkatalysator **1** (**35**).

Der Katalysezyklus beginnt mit der Koordination von CO_2 an die freie Koordinationsstelle. Mit einer $\text{Ru}-\text{O}$ -Bindung von 2.169 \AA und einer $\text{Ru}-\text{C}$ -Bindung von 2.101 \AA kommt es zur Ausbildung einer $\eta^2(\text{C},\text{O})-\text{Ru}$ -Bindung (Abbildung 3.81). Hierbei findet eine σ -Bindung vom π -Orbital des CO_2 zu einem leeren d_z^2 -Metallorbital, sowie eine Rückbindung von einem besetzten d_{xy} -Orbital des Metalls in ein leeres π^* -Orbital des CO_2 statt.^[2, 120, 121] Durch diese Bindung nimmt der CO_2 -Ligand eine

gewinkelte Struktur mit einem O–C–O-Winkel von 141° an. Bei **4** beträgt die Ru–H-Bindungslänge 1.583 \AA und der C–H-Abstand 2.187 \AA (Tabelle 3.26). Die Reaktion erfolgt endergonisch mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{3} - \mathbf{4}) = 4.6 \text{ kJ/mol}$.

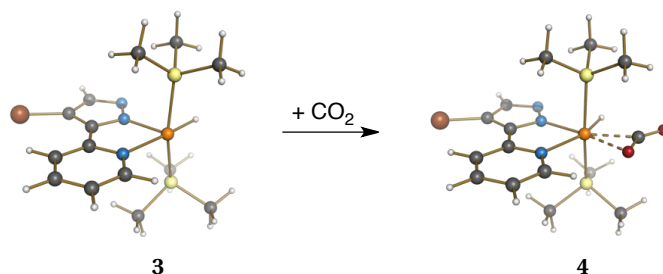


Abbildung 3.81: Koordination von CO_2 .

Bei den Zwischenstufen **4** – **6** handelt es sich um die Insertion von CO_2 in die Ru–H-Bindung. Die Reaktion beginnt mit einer Annäherung von H- und C-Atom wobei sich der CO_2 -Ligand zunächst zum Hydridoliganden dreht (TS_{4-5}) um anschließend eine C–H-Bindung auszubilden (**5**). Gleichzeitig kommt es zu einer Vergrößerung des Ru–H-Abstandes. Die C–H-Bindungsbildung ist mit einem Abstand von 1.275 \AA bei **5** abgeschlossen. Hierbei bleibt das H-Atom mit einem Ru–H-Abstand von 1.794 \AA weiter an das Ruthenium koordiniert. Die Formiatbildung erfolgt mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{4} - \mathbf{5}) = 16.4 \text{ kJ/mol}$ endergonisch und besitzt eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{4} - \text{TS}_{4-5}) = 24.2 \text{ kJ/mol}$.

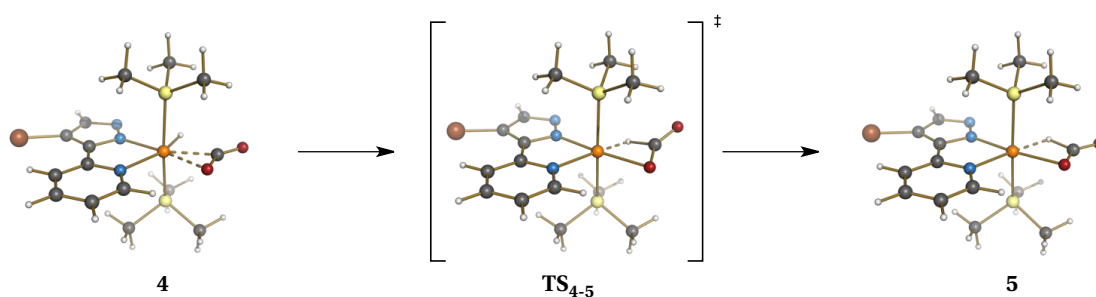


Abbildung 3.82: Bildung des $\eta^2(\text{H},\text{O})$ -gebundenen Formiats.

Es folgt die Isomerisierung des $\eta^2(\text{H},\text{O})$ -gebundenen Formiats, bei welcher sich der Ligand vom Ruthenium weg dreht und sich eine freie Koordinationsstelle bildet (Abbildung 3.83). Hierbei kommt es mit einem Ru–H-Abstand von 2.326 \AA im Übergangszustand (TS_{5-6}) und von 3.046 \AA bei **6** zum vollständigen Bindungsbruch. Die Reaktion **5** – **6** verläuft mit einem Energiegewinn von $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{5} - \mathbf{6}) =$

-5.7 kJ/mol exergonisch, wobei eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{5} - \text{TS}_{\mathbf{5-6}}) = 17.6$ kJ/mol überwunden werden muss.

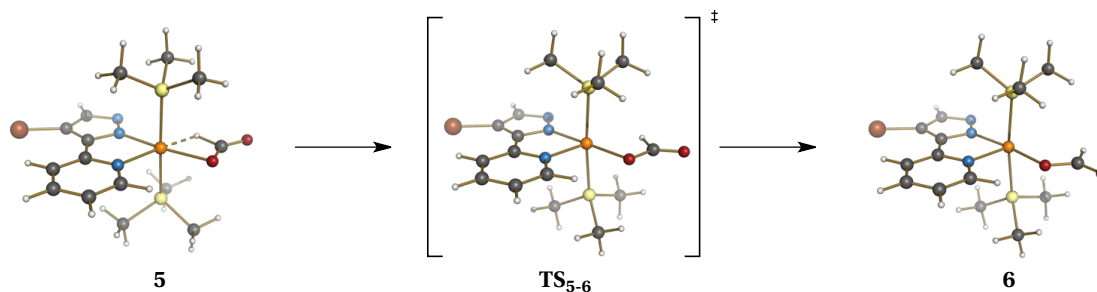


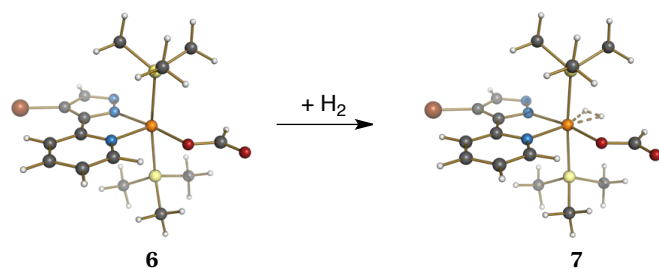
Abbildung 3.83: Isomerisierung des Formiats.

In Tabelle 3.26 sind die Ru–H- und C–H-Bindungslängen sowie der O–C–O-Bindungswinkel der einzelnen Stufen von **4** – **6** zusammengefasst.

Tabelle 3.26: Insertion von CO₂ und Isomerisierung des Formiats bei **4** – **6**.

	Bindungswinkel [°]		Bindungslängen [Å]	
	O–C–O		Ru–H	C–H
4	141.26		1.583	2.187
TS₄₋₅	138.99		1.687	1.455
5	136.87		1.794	1.275
TS₅₋₆	131.12		2.326	1.159
6	126.83		3.046	1.122

Die Reaktion von **6** nach **7** ist durch die Koordination eines H₂-Moleküls gekennzeichnet. Die beiden H-Atome sind über eine 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung an das Ruthenium gebunden und befinden sich in der gleichen Ebene wie der Pyrazolylpyridin- und der Formiatoligand. Hierbei steht der σ -Donor-Wechselwirkung vom Liganden zum Metall eine σ^* -Akzeptor-Wechselwirkung vom Metall zum Liganden gegenüber.^[121, 122] Der Ru–H-Abstand beträgt bei beiden Atomen 1.7 Å und der H–H-Abstand 0.879 Å. Die Addition von H₂ ist unter den Reaktionsbedingungen mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{6} - \mathbf{7}) = -35.8$ kJ/mol deutlich exergonisch.

Abbildung 3.84: Koordination von H_2 .

Zur Bildung einer O–H-Bindung zwischen dem Formiato- und dem Diwasserstoffliganden muss als Erstes der Abstand zwischen beiden verringert werden. Dies erfolgt im nächsten Schritt durch Drehung des Formiatoliganden um die C–O-Achse (Abbildung 3.85). Verbindung **7** besitzt einen RuO–CO-Torsionswinkel von 179.69° , welcher über den Übergangszustand TS_{7-8} mit 90.62° bis zu **8** auf 0.05° abnimmt. Die Ru–H- und H–H-Abstände bleiben hierbei nahezu konstant. Die Drehung erfolgt mit einem Energiegewinn von $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{7} - \mathbf{8}) = -21.5 \text{ kJ/mol}$ exergonisch und besitzt eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{7} - \text{TS}_{7-8}) = 17.1 \text{ kJ/mol}$.

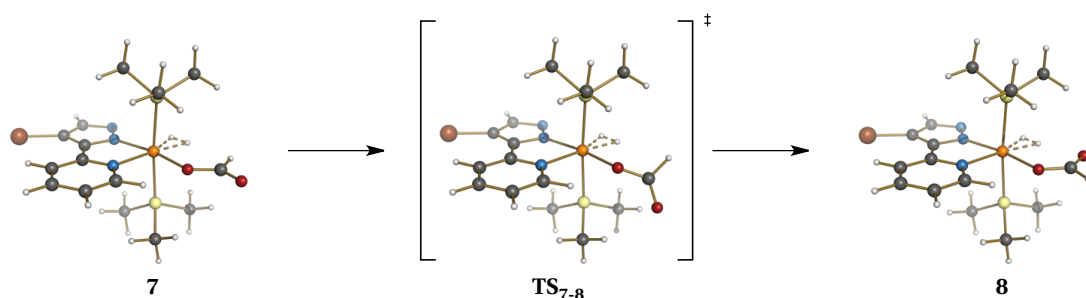


Abbildung 3.85: Zweite Isomerisierung des Formiats.

Bei der folgenden Reaktion **8** – **9** handelt es sich um die Metathese, welche über den 6-gliedrigen Übergangszustand TS_{8-9} verläuft (Abbildung 3.86). Der Eigenvektor mit einer imaginären Frequenz von 843 i cm^{-1} beteiligt praktisch nur die Annäherung des Wasserstoffatoms H^1 — welches sich am nächsten zum Sauerstoffatom befindet — zum Formiatoliganden. So nimmt der O–H-Abstand von **8** über TS_{8-9} zu **9** von 2.178 \AA auf 1.066 \AA ab und der H–H-Abstand von anfänglich 0.860 \AA auf 1.338 \AA zu (Tabelle 3.27). Der R–H²-Abstand nimmt durch Ausbildung einer normalen Ru–H-Bindung um ca. 0.05 \AA geringfügig ab. Bei der Metathese handelt es sich um eine mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{8} - \mathbf{9}) = 44.5 \text{ kJ/mol}$ endergonische Reaktion. Die Aktivierungsbarriere liegt mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{8} - \text{TS}_{8-9}) = 38.9 \text{ kJ/mol}$ energetisch tiefer als die stabile Spezies **9**. Der Grund hierfür liegt in der Optimierung bzw. der Berechnung des Übergangs-

zustandes. Diese Berechnungen versuchen die Minima resp. Maxima der elektronischen Energie zu finden und versuchen dabei nicht die entropischen Beiträge zu optimieren. Unterscheiden sich die elektronischen Energien nur geringfügig, so kann der Beitrag der Entropie in ΔG_R dominieren. Dies ist hier der Fall.

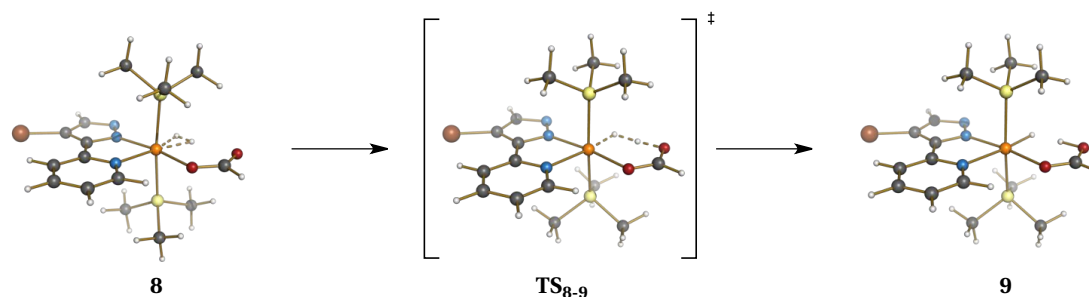
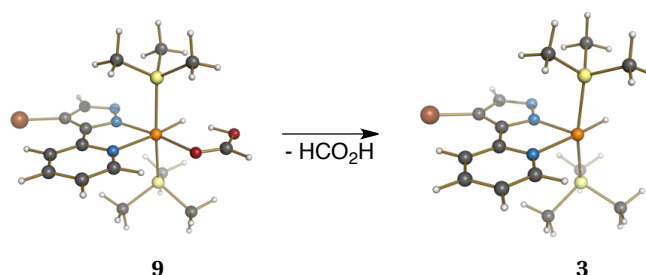


Abbildung 3.86: Metathese.

Tabelle 3.27: Metathese bei **8** – **9**.

	Bindungslängen [Å]			
	H–H	O–H ¹	Ru–H ¹	Ru–H ²
8	0.860	2.178	1.730	1.711
TS₈₋₉	1.127	1.197	2.111	1.680
9	1.338	1.066	2.313	1.664

Im letzten Schritt wird unter Abspaltung der Ameisensäure der Katalysator **3** wieder gebildet und der Reaktionszyklus geschlossen (Abbildung 3.87). Die Dissoziation ist mit $\Delta G_R(\mathbf{9} - \mathbf{3}) = 56.5 \text{ kJ/mol}$ endergonisch. Der Energiegewinn durch die folgende Säure-Base-Reaktion zwischen HCO_2H und DBU wird hierbei nicht beachtet.

Abbildung 3.87: Dissoziation von HCO_2H und Rückbildung des Katalysators **3**.

Ausgehend von der Zwischenstufe **6** bietet sich ein alternativer Reaktionspfad an: Anders als bei der Reaktion von **6** nach **8** bei welcher zuerst H_2 an das Molekül koordiniert und erst dann eine Isomerisierung des Formiats stattfindet, so beschreibt die Reaktion **6** nach **7b** die Drehung des Formiats ohne Koordination eines H_2 -Liganden (Abbildung 3.88). Bei dieser Reaktion findet die Drehung anders als zuvor, nicht um die C–O- sondern um die Ru–O-Verbindungsachse statt. So weist Verbindung **6** einen $N_{\text{py}}\text{Ru–OC}$ -Torsionswinkel von 179.63° auf. Dieser nimmt bei TS_{6-7b} auf 103.14° ab und beträgt bei **7b** nur noch 17.77° . Bei der Reaktion **6** – **7b** handelt es sich um eine endergonische Reaktion mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{6} - \mathbf{7b}) = 4.3 \text{ kJ/mol}$. Die Aktivierungsbarriere beträgt hierbei $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{6} - \text{TS}_{6-7b}) = 14.5 \text{ kJ/mol}$.

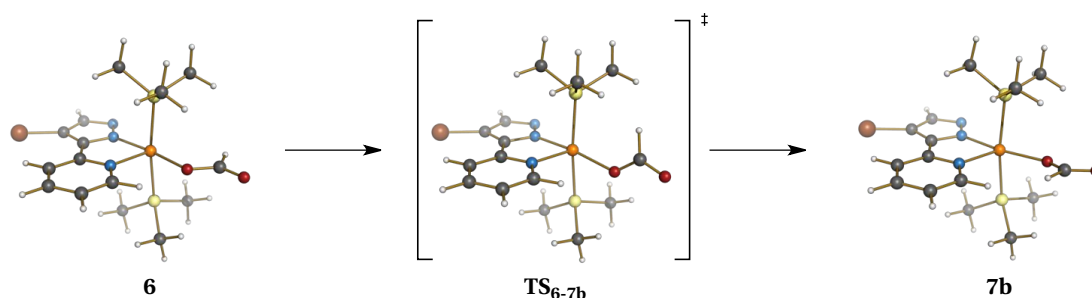


Abbildung 3.88: Isomerisierung des Formiats.

Die darauffolgende Addition von H_2 an **7b** ist mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{7b} - \mathbf{8}) = -61.7 \text{ kJ/mol}$ stark exergonisch (Abbildung 3.89). Bei dieser Reaktion zeigen die optimierten Strukturen eine unterschiedliche Anordnung des Formiatliganden: So nimmt der Ru–O–C-Winkel mit 219.37° bei **7b** auf 122.63° bei **8** ab.

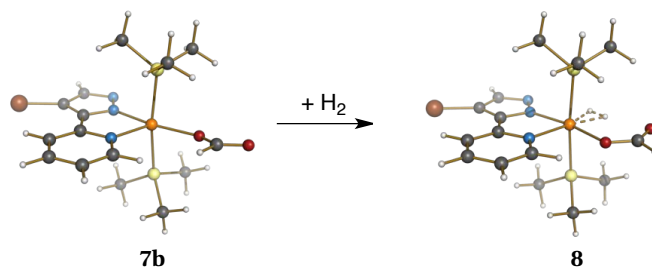


Abbildung 3.89: Koordination von H_2 .

Verbindung **7b** vermag durch Isomerisierung des Formiatoliganden einen η^2 -Formiat-Komplex (**7c**) zu bilden (Abbildung 3.90). Bei diesem Komplex besitzt die *trans* zum Pyridin befindliche Ru–O-Bindung eine Länge von 2.258 Å. Die *trans* zum Pyrazol liegende Ru–O-Bindung weist mit einer Länge von 2.242 Å einen geringeren Abstand auf. Die Bildung des η^2 -Formiat-Komplexes ist mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{7b} - \mathbf{7c}) = -56.2 \text{ kJ/mol}$ stark exergonisch. Eine Aktivierungsbarriere für diese Reaktion wurde nicht bestimmt.

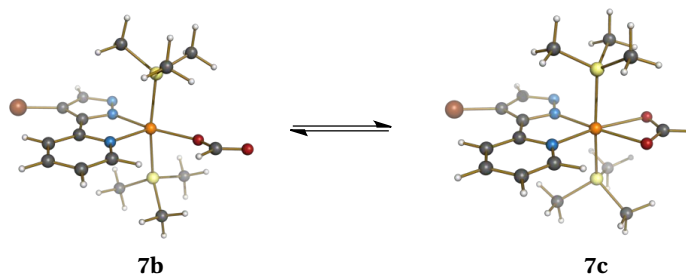


Abbildung 3.90: Bildung eines η^2 -Formiat-Komplexes.

Abbildung 3.91 zeigt zusammenfassend das Energieprofil des soeben beschriebenen Katalysezyklus. Die freie Energie ΔG_{R} ist als schwarze und die elektronische Energie mit Einbeziehung der Nullpunktkorrektur ΔE_0 ist als rote Linie eingezeichnet. Weiterhin ist die freie Energie des alternativen Reaktionspfades von **6** nach **8** blau und die des η^2 -Formiat-Komplexes grün dargestellt. Der Vergleich des Energieprofils der freien Energie mit dem der elektronischen Energie zeigt, dass die Entropie, sowie die Einbeziehung der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur, Druck) einen großen Einfluss haben. Für die Beschreibung des Reaktionsmechanismus ist es daher wichtig, die freie Energie und nicht die elektronische Energie heranzuziehen.

Die Bildung des eigentlichen Katalysators **3** aus dem Präkatalysator **1** (**35**) benötigt eine Energie von $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{1} - \mathbf{3}) = 160 \text{ kJ/mol}$. Der Vergleich zwischen der freien und der elektronischen Energie bei **4** zeigt, dass die Endergonie der Koordination von CO_2 alleine auf die Abnahme der Entropie zurückzuführen ist. Bei der Koordination von H_2 (Reaktion **6** nach **7**) schlägt die Abnahme der Entropie deutlich weniger zu Buche. Der in blau dargestellte alternative Reaktionspfad von **6** nach **8** ist im Vergleich zum Hauptpfad energetisch höher gelegen. In Anbetracht der hohen Konzentration an H_2 im Reaktionsgemisch wird allerdings angenommen, dass die Reaktion mit höherer Wahrscheinlichkeit über den energetisch niedrigeren Reaktionspfad abläuft. Die Spezies **7c** bildet mit -37 kJ/mol eine energetische Senke. Dennoch stellt Verbindung **8** mit -45 kJ/mol die energetisch stabilste Spezies des gesamten Reaktionszyklus dar. Die größte Aktivierungsbarriere besitzt mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{9} - \mathbf{3}) = 56.5 \text{ kJ/mol}$ die Disso-

3. Ergebnisse und Diskussion

ziation der Ameisensäure. Hierbei wird allerdings der Energiegewinn durch die Säure-Base-Reaktion, sowie eine mechanistische Beteiligung der Base bei der Abspaltung der Ameisensäure nicht beachtet. Die Vernachlässigung dieser Aspekte hat auch zur Folge dass die berechnete Energie der Gesamtreaktion unter diesen Reaktionsbedingungen mit $\Delta G_R(\mathbf{3} - \mathbf{3}') = 59 \text{ kJ/mol}$ deutlich endergonisch ist. Es kann daher angenommen werden, dass die Bildung des Salzes aus DBU und Ameisensäure einen entscheidenden Beitrag bei der Hydrierung von CO_2 liefert. Eine weitere Konsequenz daraus wäre, dass die Metathesereaktion, welche die nächst größte Aktivierungsbarriere von $\Delta G_R(\mathbf{8} - \mathbf{9}) = 44.5 \text{ kJ/mol}$ besitzt, als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen werden könnte.

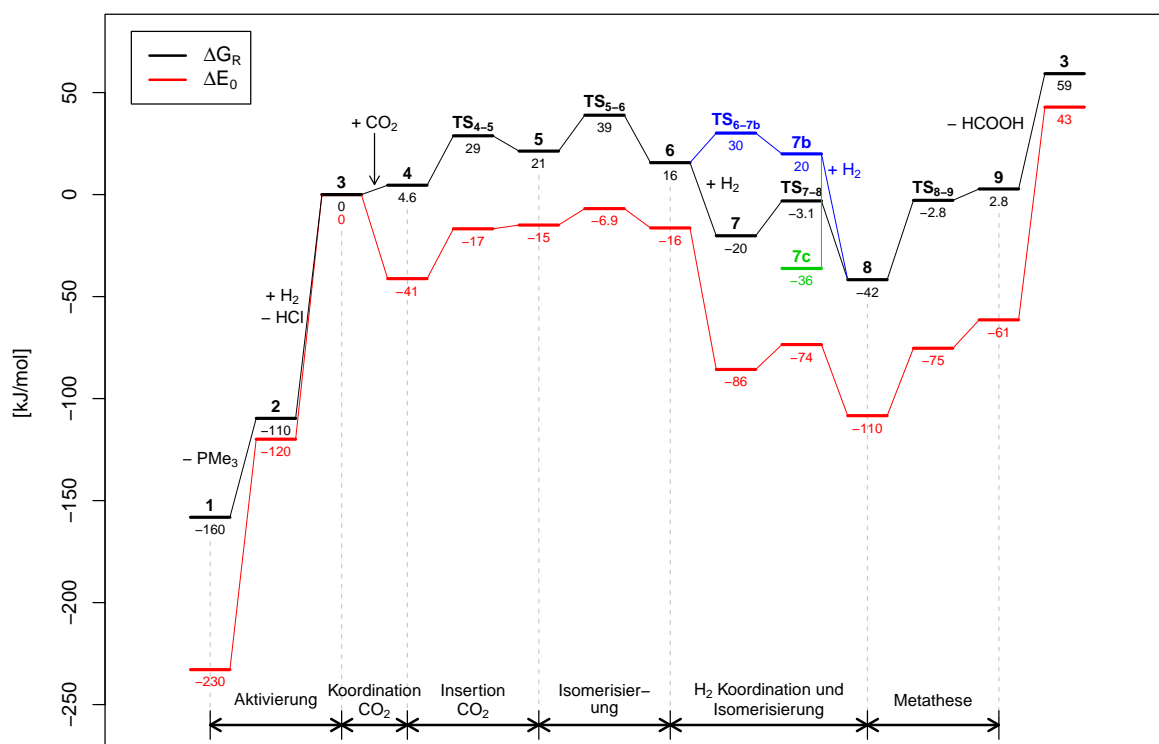


Abbildung 3.91: Energieprofil ausgehend von **35** als Präkatalysator.

Zum genauen Vergleich sind die Energien der quantenchemischen Berechnungen für das in Abbildung 3.91 gezeigte Energieprofil von **35** in Tabelle 3.28 zusammengefasst.

Tabelle 3.28: Ergebnisse der Berechnungen von **35** als Präkatalysator.

	G_R [E_h]	E [E_h]	E_0 [E_h]
1	-4983.894552	-4983.748016	-4983.800739
2	-4522.942137	-4522.814949	-4522.856883
3	-4063.301068	-4063.178918	-4063.218903
4	-4251.885358	-4251.755499	-4251.799374
TS₄₋₅	-4251.876130	-4251.746398	-4251.790067
5	-4251.878988	-4251.745157	-4251.789371
TS₅₋₆	-4251.872289	-4251.742830	-4251.786299
6	-4251.881148	-4251.744784	-4251.789907
7	-4253.067950	-4252.933583	-4252.979192
TS₇₋₈	-4253.061443	-4252.929710	-4252.974545
8	-4253.076148	-4252.942449	-4252.987820
TS₈₋₉	-4253.061336	-4252.930860	-4252.975234
9	-4253.059211	-4252.928085	-4252.969933
TS_{6-7b}	-4251.875626	-4251.743927	-4251.787916
7b	-4251.879508	-4251.744153	-4251.789157
7c	-4251.900901	-4251.770931	-4251.814947
H ₂	-1.173152	-1.159909	-1.162863
HCl	-460.772444	-460.752222	-460.755177
PMe ₃	-460.933948	-460.890976	-460.900830
CO ₂	-188.586042	-188.561301	-188.564781
HCO ₂ H	-189.736611	-189.706905	-189.711309

G_R = freie Energie unter Reaktionsbedingungen ($T = 373$ K, $p = 167$ atm),

Gase bei den jeweiligen Partialdrücken berechnet,

$$E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{transl}} \quad E_0 = E_{\text{elec}} + \text{ZPE}$$

3.4.2 Alternativer Reaktionspfad bei Verwendung von **3** als Präkatalysator

Wie bereits in Abschnitt 3.4.1 auf Seite 101 besprochen, handelt es sich bei der Zwischenstufe **3** um das thermodynamisch stabilere Enantiomer mit dem Hydridoliganden in *trans*-Position zum Pyridinring. Die Umlagerung des Liganden zur *trans*-Position zum Pyrazolyling (**3 α**) ist in Abbildung 3.92 gezeigt. Wie zu erwarten nimmt die Ru–H-Bindungslänge von anfänglich 1.630 Å im Übergangszustand **TS_{3-3 α}** auf 1.724 Å zu. Bei **3 α** beträgt der Ru–H-Abstand schließlich 1.655 Å (Tabelle 3.29). Die Umlagerung erfolgt mit $\Delta G_R(\mathbf{3} - \mathbf{3}\alpha) = 3.2$ kJ/mol endergonisch und besitzt eine relativ große Aktivierungsbarriere von $\Delta G_R(\mathbf{3} - \mathbf{TS}_{\mathbf{3-3}\alpha}) = 31.7$ kJ/mol.

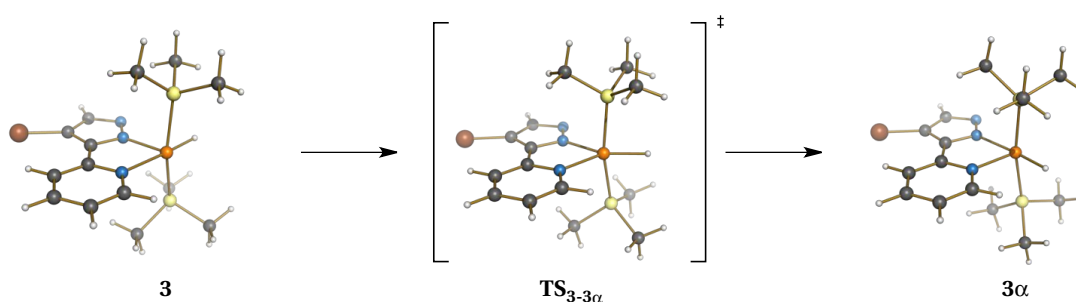
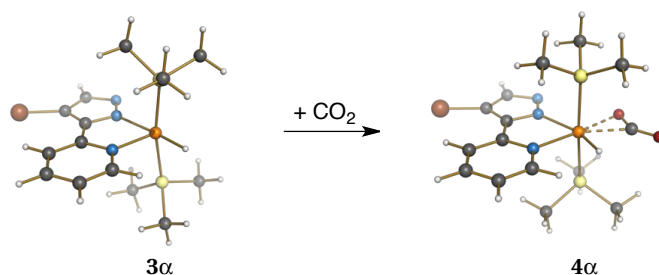


Abbildung 3.92: Umlagerung des Hydridoliganden.

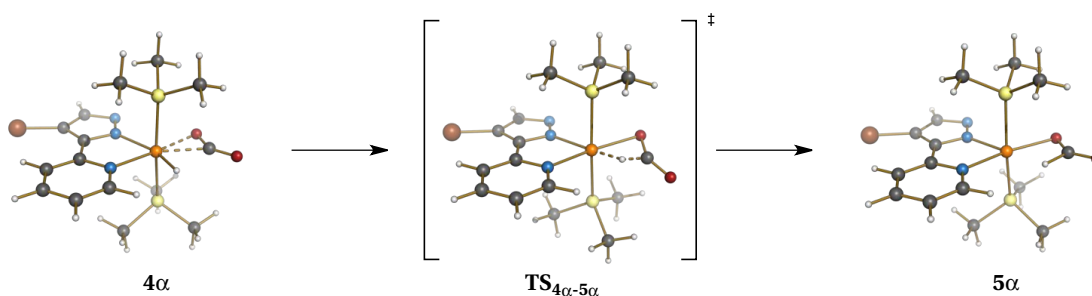
Tabelle 3.29: Umlagerung des Hydridoliganden bei **3** – **3 α** .

	Bindungswinkel [°]	Bindungslängen [Å]
	N _{py} –Ru–H	Ru–H
3	183.87	1.630
TS_{3-3α}	137.69	1.724
3α	97.15	1.655

Im Folgenden soll nun der Reaktionszyklus ausgehend von **3 α** als Katalysator beschrieben werden. In Abbildung 3.93 ist die Koordination von CO₂ an die freie Koordinationsstelle von **3 α** dargestellt. Auch hier wird wieder eine $\eta^2(\text{C},\text{O})$ –Ru-Bindung mit einem Ru–O-Abstand von 2.172 Å und einem Ru–C-Abstand von 2.118 Å gebildet. Der CO₂-Ligand besitzt hierbei eine gewinkelte Struktur mit einem O–C–O-Winkel von 141.65°. Die Koordination erfolgt aufgrund der Entropie endergonisch mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_R(\mathbf{3}\alpha - \mathbf{4}\alpha) = 15.3$ kJ/mol.

Abbildung 3.93: Koordination von CO_2 .

In Abbildung 3.94 ist die Insertion von CO_2 in die Ru–H-Bindung dargestellt. Der C–H-Abstand nimmt beginnend bei 4α mit 2.121 \AA über $\text{TS}_{4\alpha-5\alpha}$ mit 1.533 \AA zu 5α mit 1.250 \AA kontinuierlich ab. Die Veränderungen der Ru–H-Bindungslänge und des O–C–O-Bindungswinkels ist in Tabelle 3.30 zusammengefasst. Die Reaktion erfolgt mit $\Delta G_{\text{R}}(4\alpha - 5\alpha) = 11.2 \text{ kJ/mol}$ endergonisch und ist mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_{\text{R}}(4\alpha - \text{TS}_{4\alpha-5\alpha}) = 10.7 \text{ kJ/mol}$ aufgrund des oben besprochenen Berechnungsverfahrens barrierefrei.

Abbildung 3.94: Insertion von CO_2 in die Ru–H-Bindung.

Die nun folgende Isomerisierung des $\eta^2(\text{H},\text{O})$ -gebundenen Formiats ist in Abbildung 3.95 abgebildet. Abweichend zu dem in Abschnitt 3.4.1 besprochenen Isomerisierung dreht sich hier der Formiatoligand nicht nur durch Vergrößerung des Ru–O–C-Bindungswinkels in der Ebene, sondern zeitgleich durch Drehung um den RuO–CO-Torsionswinkel. Daraus resultiert in 6α eine Orientierung des Formiatoliganden aus der Ebene heraus. Eine stabile Struktur mit dem Formiatoliganden in der Ebene konnte nicht gefunden werden. Vermutlich findet hier bereits eine abstoßende Wechselwirkung mit dem sich nahe befindenen Pyrazolatring statt. Die Veränderung der Ru–H-Bindungslänge ist in Tabelle 3.30 aufgelistet. Die Reaktion erfolgt mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_{\text{R}}(5\alpha - 6\alpha) = -13.1 \text{ kJ/mol}$ exergonisch und besitzt eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{\text{R}}(5\alpha - \text{TS}_{5\alpha-6\alpha}) = 13.2 \text{ kJ/mol}$.

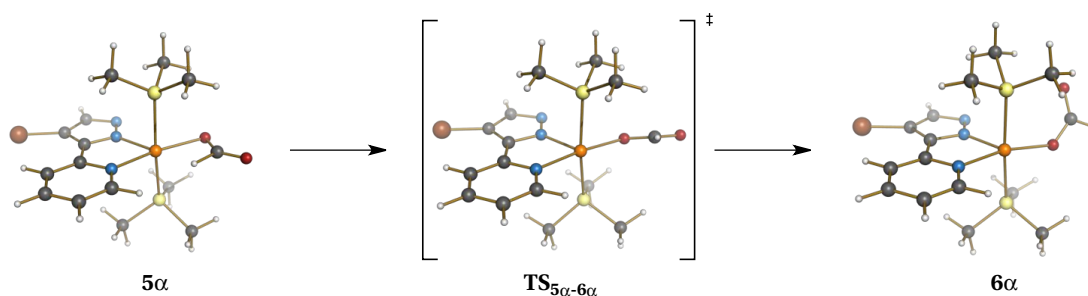
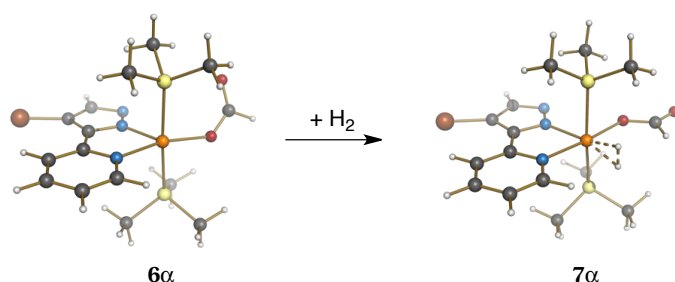


Abbildung 3.95: Isomerisierung des Formiats.

Tabelle 3.30: Insertion von CO₂ und Isomerisierung des Formiats bei 4α – 6α.

	Bindungswinkel [°]		Bindungslängen [Å]	
	O–C–O		Ru–H	C–H
4α	141.65		1.596	2.121
TS _{4α-5α}	139.15		1.660	1.533
5α	135.92		1.819	1.250
TS _{5α-6α}	126.62		2.985	1.122
6α	129.14		4.061	1.108

Die Koordination von H₂ an 6α ist in Abbildung 3.96 gezeigt. Abweichend zur Struktur von 7 befinden sich die Wasserstoffatome bei der Ausbildung der 2-Elektronen-3-Zentrenbindung zum Ruthenium senkrecht zur Ebene angeordnet. Eine stabile Struktur mit den H-Atomen in der Ebene konnte nicht gefunden werden. Der Grund hierfür liegt vermutlich an dem veränderten *trans*-Einfluss des Pyrazolrings auf die σ*-Rückbindung vom Ruthenium zum H₂-Liganden. Die Ru–H-Bindungen besitzen beide eine Länge von 1.721 Å bei einem H–H-Abstand von 0.867 Å. Die Koordination bewirkt zudem eine Anordnung des Formiatoliganden in der Ebene. Die Koordination ist mit ΔG_R(6α – 7α) = –16.17 kJ/mol exergonisch.

Abbildung 3.96: Koordination von H₂.

Im nächsten Schritt erfolgt die Isomerisierung des Formiatoliganden. Wie die Abbildung 3.97 zeigt, findet die Isomerisierung durch Drehung um die RuO–CO-Achse statt: Der Torsionswinkel zeigt bei 7α einen Wert von 179.89° auf, welcher über den Übergangszustand $\text{TS}_{7\alpha-8\alpha}$ mit 63.40° zu 8α auf 0.03° abnimmt. Bei den Spezies $\text{TS}_{7\alpha-8\alpha}$ und 8α lieferten die Berechnungen jeweils eine Anordnung der Wasserstoffatome in der Ebene. Eine Begründung für dieses Ergebnis könnte eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoffatom des Formiatoliganden und den Wasserstoffatomen sein. Die Isomerisierung erfolgt mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_{\text{R}}(7\alpha - 8\alpha) = -15.0 \text{ kJ/mol}$ exergonisch und besitzt eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_{\text{R}}(7\alpha - \text{TS}_{7\alpha-8\alpha}) = 10.2 \text{ kJ/mol}$.

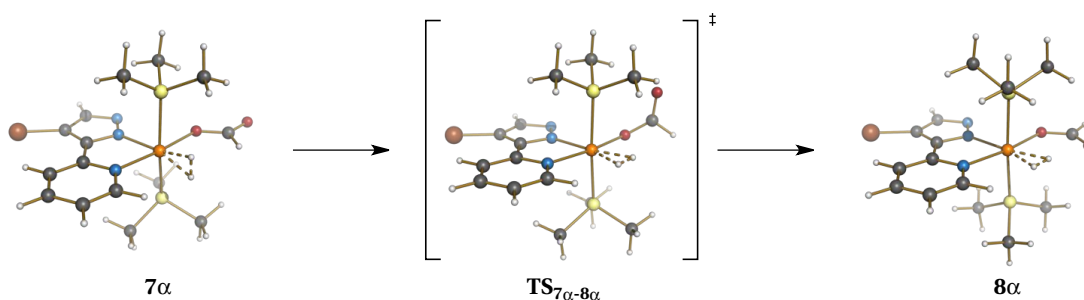


Abbildung 3.97: Zweite Isomerisierung des Formiats.

Nun folgt die Metathesereaktion von 8α zu 9α . Auch hier beteiligt der Eigenvektor mit einer imaginären Frequenz von 744 i cm^{-1} praktisch nur die Annäherung des Wasserstoffatoms H^1 — welches sich am nächsten zum Sauerstoffatom befindet — zum Formiatoliganden. Wie in Tabelle 3.31 gezeigt, kennzeichnet die Zunahme des H–H-Abstands einen Bindungsbruch und die Abnahme des O–H¹-Abstands eine Bindungsknüpfung. Der Ru–H²-Abstand nimmt bei der Reaktion geringfügig ab. Bei der Metathese handelt es sich um eine mit $\Delta G_{\text{R}}(8\alpha - 9\alpha) = 33.6 \text{ kJ/mol}$ endergonisch Reaktion. Mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_{\text{R}}(8\alpha - \text{TS}_{8\alpha-9\alpha}) = 19.8 \text{ kJ/mol}$ ist der Übergang barrierefrei.

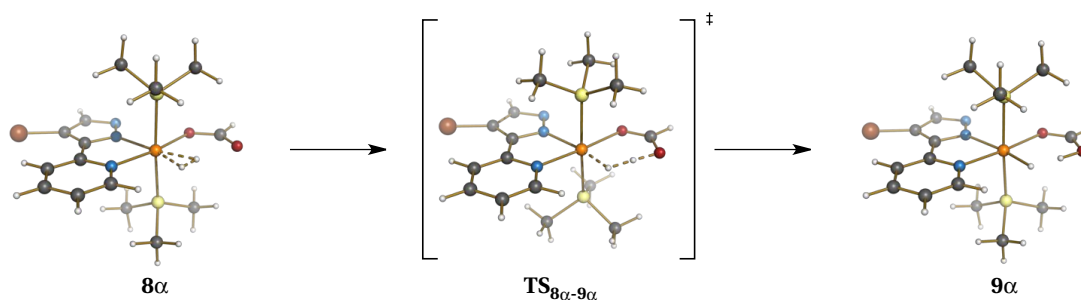
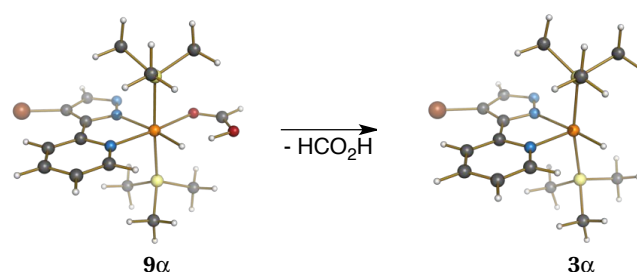


Abbildung 3.98: Metathese.

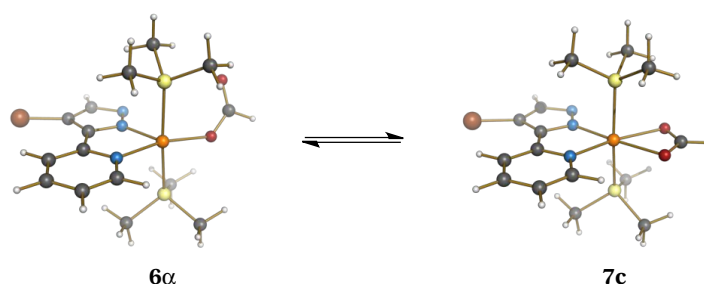
Tabelle 3.31: Metathese bei $8\alpha - 9\alpha$.

	Bindungslängen [Å]			
	H-H	O-H ¹	Ru-H ¹	Ru-H ²
8α	0.0852	1.999	1.767	1.732
TS_{8α-9α}	1.114	1.185	2.165	1.698
9α	1.329	1.063	2.354	1.688

Mit der in Abbildung 3.99 gezeigten Dissoziation von HCO_2H schließt der Katalysezyklus unter Rückbildung des Katalysators 3α . Die Abspaltung ist mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_{\text{R}}(9\alpha - 3\alpha) = 43.4 \text{ kJ/mol}$ erwartungsgemäß endergonisch.

Abbildung 3.99: Dissoziation von HCO_2H und Rückbildung des Katalysators 3α .

Zusätzlich zu dem hier beschriebenen Reaktionspfad wurde versucht ausgehend von 6α eine alternative Route analog zu $6 - 7\text{b} - 8$ durch zuverigere Isomerisierung des Formiatliganden und gefolgt von der Koordination von H_2 zu berechnen. Hierbei zeigte sich allerdings dass die Berechnungsversuche eines mit richtiger Orientierung, *trans* zum Pyridin angeordneten Formiatliganden stets die stabile Zwischenstufe 7c ergaben (Abbildung 3.100). Diese Spezies ist mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_{\text{R}}(6\alpha - 7\text{c}) = 52.8 \text{ kJ/mol}$ deutlich stabiler. Eine Aktivierungsbarriere für diese Reaktion wurde nicht bestimmt.

Abbildung 3.100: Bildung des η^2 -Formiat-Komplexes.

In Abbildung 3.101 ist das Energieprofil des alternativen Reaktionspfades ausgehend von **35** als Präkatalysator abgebildet. Zur Bildung des Katalysators **3 α** aus dem Präkatalysator wird eine Energie von $\Delta G_R(1 - TS_{3-3\alpha}) = 161$ kJ/mol benötigt. Der Vergleich zwischen der freien und der elektronischen Energie bei **4 α** zeigt, dass auch hier die Entropieabnahme der Grund dafür ist, dass es sich bei der Koordination von CO₂ um eine endergonische Reaktion handelt. Im Gegensatz zu dem in Abbildung 3.91 gezeigten Energieprofil ist nicht **8 α** die energetisch niedrigste Zwischenstufe, sondern **7c**. Auch in diesem Fall besitzt die Dissoziation der Ameisensäure mit $\Delta G_R(9\alpha - 3\alpha) = 43.4$ kJ/mol die größte Aktivierungsbarriere. Unter Berücksichtigung des Energiegewinns bei der Reaktion von Ameisensäure mit DBU, würde allerdings die Metathese mit $\Delta G_R(8\alpha - 9\alpha) = 33.6$ kJ/mol die größte Aktivierungsbarriere und damit den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen. Tabelle 3.32 fasst die berechneten Energien für das in Abbildung 3.101 gezeigte alternative Energieprofil von **35** zusammen.

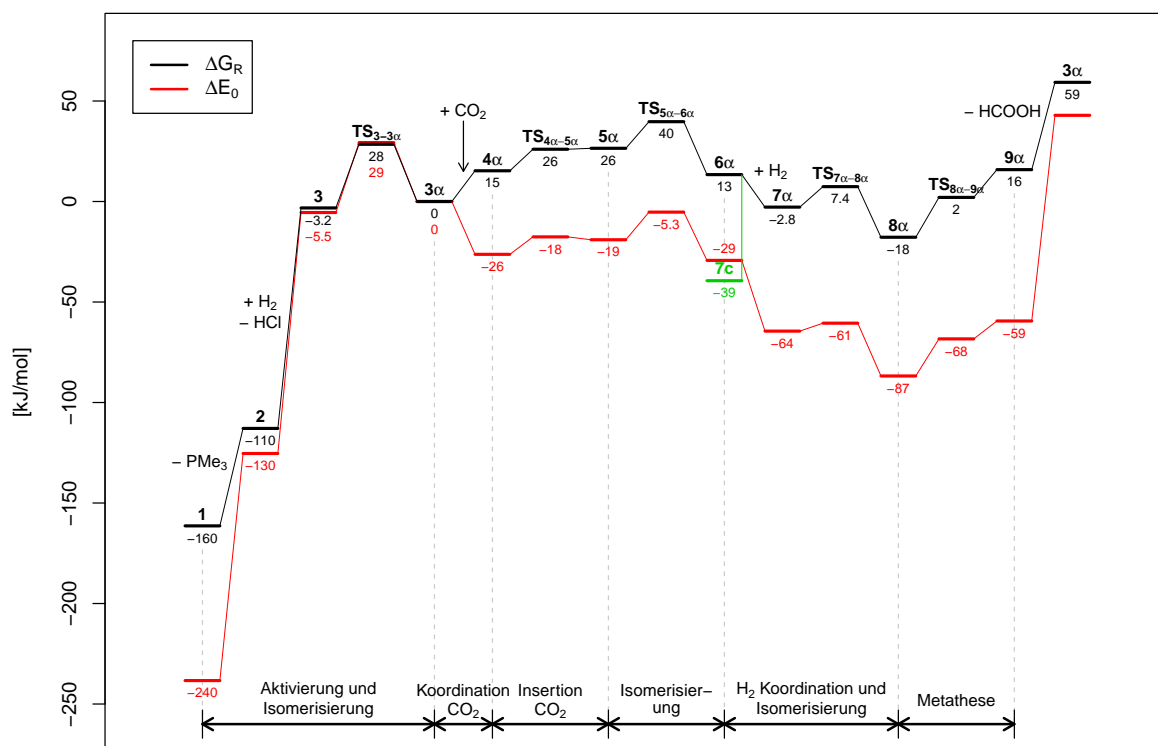


Abbildung 3.101: Energieprofil des alternativen Reaktionspfades ausgehend von **35** als Präkatalysator.

Tabelle 3.32: Ergebnisse der Berechnungen des alternativen Reaktionspfades.

	G_R [E _h]	E [E _h]	E ₀ [E _h]
1	-4983.894552	-4983.748016	-4983.800739
2	-4522.942137	-4522.814949	-4522.856883
3	-4063.300068	-4063.178918	-4063.218903
TS_{3-3α}	-4063.289004	-4063.165948	-4063.205652
3α	-4063.299848	-4063.176794	-4063.216819
4α	-4251.880069	-4251.747140	-4251.791610
TS_{4α-5α}	-4251.875985	-4251.744491	-4251.788302
5α	-4251.875806	-4251.744685	-4251.788847
TS_{5α-6α}	-4251.870764	-4251.739772	-4251.783611
6α	-4251.880795	-4251.748117	-4251.792756
7α	-4253.060104	-4252.922938	-4252.969024
TS_{7α-8α}	-4253.507793	-4252.921812	-4252.967518
8α	-4253.065813	-4252.932349	-4252.977523
TS_{8α-9α}	-4253.058263	-4252.925892	-4252.970493
9α	-4253.053003	-4252.922694	-4252.967104
7c	-4251.900901	-4251.770931	-4251.814947

G_R = freie Energie unter Reaktionsbedingungen (T = 373 K, p = 167 atm),

$$E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{transl}} \quad E_0 = E_{\text{elec}} + \text{ZPE}$$

3.4.3 Vergleich der Reaktionspfade bei **35** als Präkatalysator

Um die beiden möglichen Reaktionspfade bei dem als Präkatalysator eingesetzten Komplex **35** besser miteinander vergleichen zu können, sind die freien Energien ΔG_R des Reaktionspfades ausgehend von **3α** (Hydridoligand in *trans*-Position zum Pyrazol) in schwarz und die des Reaktionspfades ausgehend von **3** (Hydridoligand in *trans*-Position zum Pyridin) in rot eingezeichnet. Der Reaktionszyklus ausgehend von **3α** ist in allen Zwischenstufen energetisch stets höher gelegen. Vergleicht man allerdings die Energiedifferenzen zwischen niedrigstem stabilen Zustand und höchstgelegentem Übergangszustand als Maßstab für die TOF und damit für die Reaktionsgeschwindigkeit eines postulierten Zyklus,^[123] so sollte der mit α gekennzeichnete Pfad mit $|\Delta G_R(\text{TS}_{5\alpha-6\alpha} - \mathbf{8}\alpha)| = 57.5 \text{ kJ/mol}$ im Gegensatz zu $|\Delta G_R(\text{TS}_{5-6} - \mathbf{8})| = 80.6 \text{ kJ/mol}$ den schnelleren Reaktionsmechanismus darstellen.

Zwischen den beiden Pfaden gibt es zwei mögliche Verbindungen: Zum Ersten die Umlagerung des Hydridoliganden von **3** über $TS_{3-3\alpha}$ zu 3α (Abbildung 3.92) und zum Zweiten die Bildung des $\eta^2(O,O)$ -gebundenen Formiat-Komplexes **7c** (Abbildung 3.103). Die Koordination von CO_2 benötigt mit $\Delta G_R(3\alpha - 4\alpha) = 15.3 \text{ kJ/mol}$ beim Reaktionspfad α mehr Energie als beim Hauptpfad ($\Delta G_R(3 - 4) = 4.6 \text{ kJ/mol}$). Die Insertion von CO_2 in die Ru–H-Bindung ist beim Reaktionspfad α mit $\Delta G_R(4\alpha - 5\alpha) = 11.2 \text{ kJ/mol}$ energetisch weniger aufwändig als mit $\Delta G_R(4 - 5) = 16.7 \text{ kJ/mol}$ beim energetisch tiefer liegenden Pfad. Die Koordination von H_2 an den Komplex **6** resp. 6α ist beim Hauptpfad stärker exergonisch ($\Delta G_R(6 - 7) = 35.8 \text{ kJ/mol}$) als beim Reaktionspfad α ($\Delta G_R(6\alpha - 7\alpha) = 16.2 \text{ kJ/mol}$). Der Vergleich der Energiedifferenzen bei der Metathese zeigt, dass beim Reaktionspfad α mit $\Delta G_R(8\alpha - 9\alpha) = 33.6 \text{ kJ/mol}$ weniger Energie notwendig ist als mit $\Delta G_R(8 - 9) = 44.5 \text{ kJ/mol}$ beim Hauptpfad.

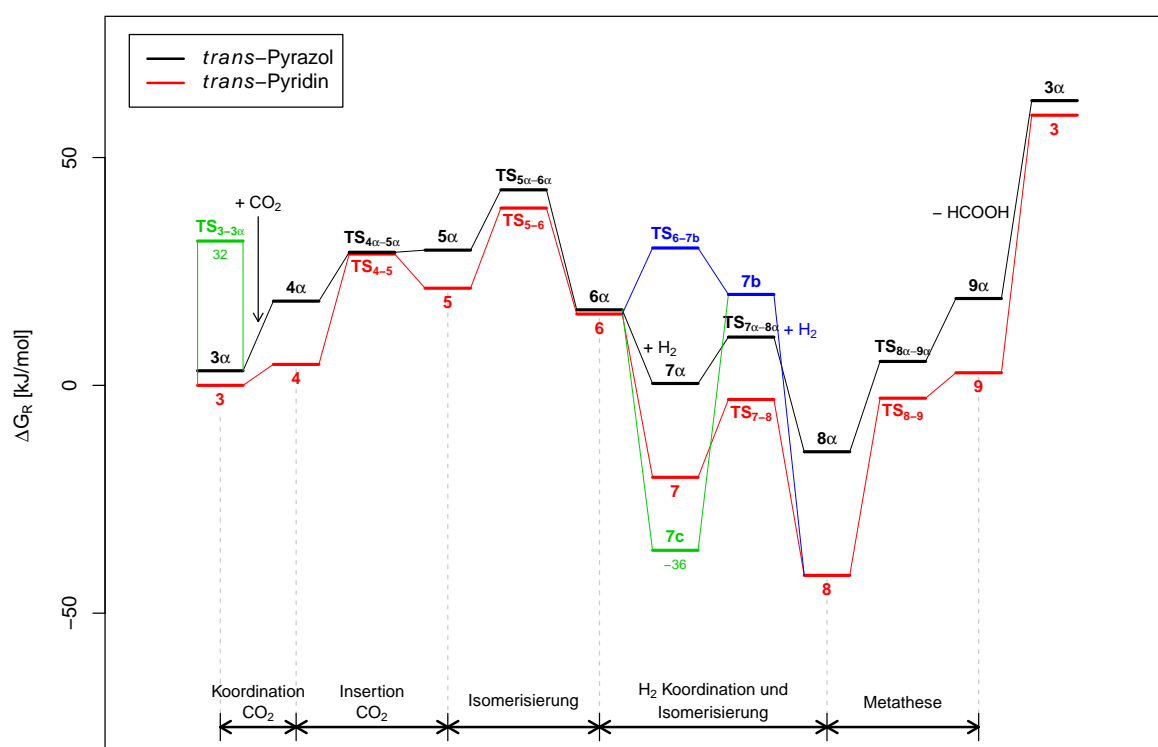


Abbildung 3.102: Vergleich der Reaktionspfade ausgehend von **35** als Präkatalysator.

In Abbildung 3.104 sind die elektronischen Energien der IRC-Rechnung von TS_{8-9} und $TS_{8\alpha-9\alpha}$ dargestellt. Das Diagramm bildet anschaulich die Verbindung zwischen den beiden optimierten Strukturen über den jeweiligen Übergangszustand. Zudem lässt sich erkennen wie nahe sich der Übergangszustand am Produkt befindet und wie gering die Energiedifferenzen zwischen beiden sind.

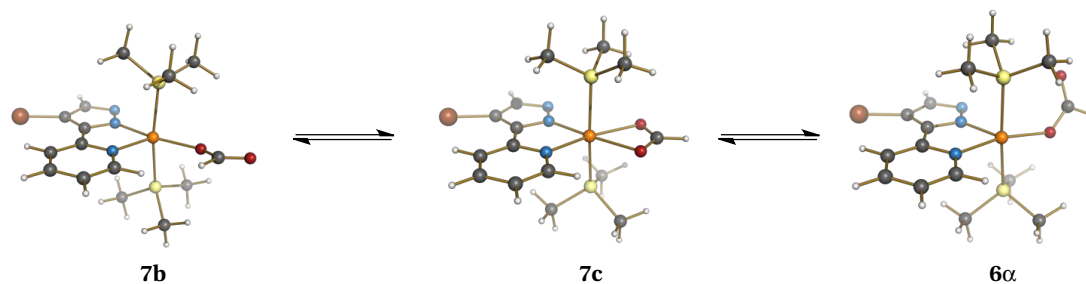


Abbildung 3.103: Übergang zwischen den Reaktionspfaden über den η²-Formiat-Komplex.

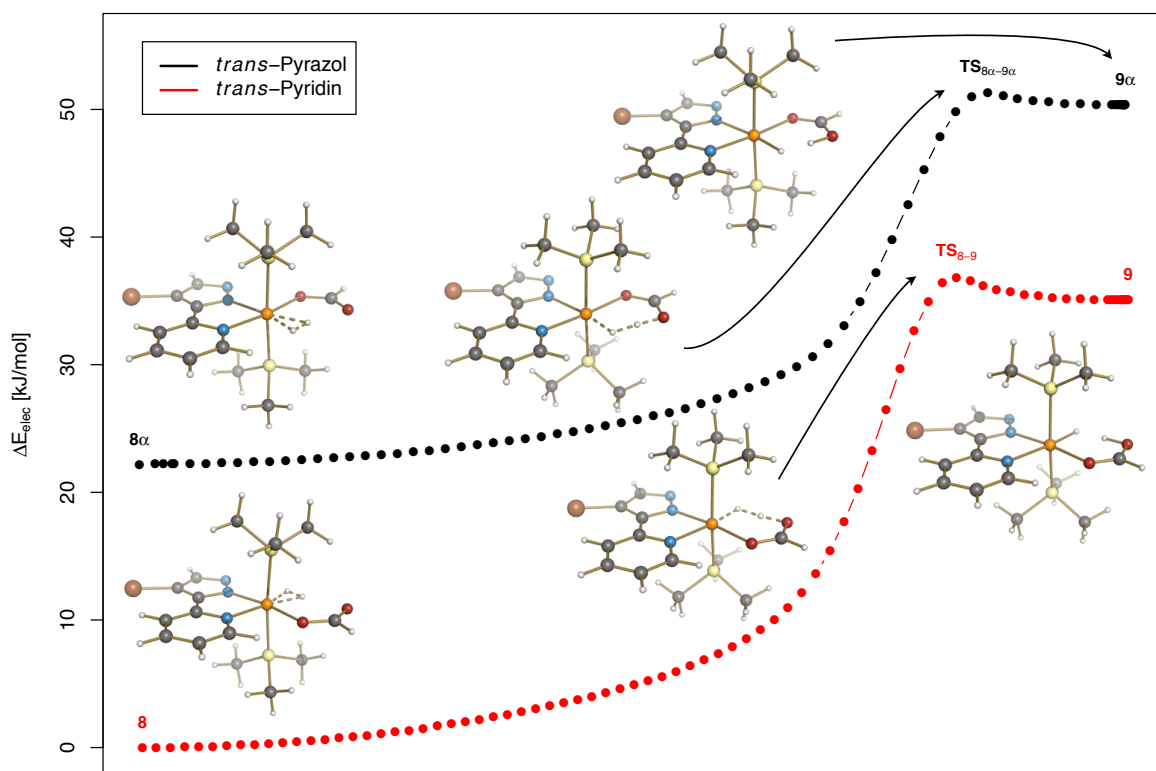


Abbildung 3.104: Energiediagramm der IRC-Rechnung der Metathese.

Auftragung der reinen elektronischen Energie gegen die IRC-Reaktionskoordinate (willkürliche Einheit).

3.4.4 Berechnung des Katalysezyklus ausgehend von **36** als Präkatalysator

Auf Basis der in 3.4.1 erhaltenen Daten wurden die Energien der einzelnen Stufen des Reaktionsmechanismus ausgehend von **36** als Präkatalysator berechnet. Bei den Teilschritten des Katalysezyklus handelt es sich wie bereits oben besprochen um die Aktivierung des Präkatalysators unter Bildung des Hydridokomplexes, die Insertion von CO₂ in die Ru–H-Bindung, die Isomerisierung des Formiats, die Koordination von H₂, die erneute Isomerisierung des Formiats, die Metathese und die Dissoziation der Ameisensäure. Die hierbei erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 3.105 abgebildet und gleichen sehr stark denen basierend auf **35**. Die Aktivierung des Präkatalysator **1** unter Bildung des eigentlichen Katalysators **3** benötigt eine Energie von $\Delta G_R(\mathbf{1} - \mathbf{3}) = 151.3$ kJ/mol. Bei der Koordination von CO₂ handelt es sich mit $\Delta G_R(\mathbf{3} - \mathbf{4}) = 9.4$ kJ/mol um einen endergonischen Prozess. Die Insertion von CO₂ in die Ru–H-Bindung ist ebenfalls mit $\Delta G_R(\mathbf{4} - \mathbf{5}) = 16.8$ kJ/mol endergonisch und benötigt eine Aktivierungsenergie von $\Delta G_R(\mathbf{4} - \mathbf{TS}_{4-5}) = 21.1$ kJ/mol. Die folgende Isomerisierung des Formiatoliganden ist bei einer Aktivierungsbarriere von $\Delta G_R(\mathbf{5} - \mathbf{TS}_{5-6}) = 16.1$ kJ/mol mit $\Delta G_R(\mathbf{5} - \mathbf{6}) = -4.5$ kJ/mol exergonisch. In Tabelle 3.33 sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Reaktionen von **4** – **6** zusammengefasst.

Tabelle 3.33: Insertion von CO₂ und Isomerisierung des Formiats bei **4** – **6**.

	Bindungswinkel [°]		
	O–C–O	Ru–H	C–H
4	141.70	1.584	2.188
TS₄₋₅	139.54	1.672	1.482
5	136.94	1.803	1.273
TS₅₋₆	131.00	2.340	1.158
6	126.59	3.073	1.121

Die Koordination von H₂ an **6** ist trotz der Entropieabnahme stark exergonisch ($\Delta G_R(\mathbf{6} - \mathbf{7}) = -38.3$ kJ/mol). Auch die folgende Isomerisierung des Formiats ist mit $\Delta G_R(\mathbf{7} - \mathbf{8}) = -19.4$ kJ/mol exergonisch und besitzt eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_R(\mathbf{7} - \mathbf{TS}_{7-8}) = 18.5$ kJ/mol. Tabelle 3.34 zeigt die Veränderung des Torsionswinkels bei der Isomerisierung des Formiats (**7** – **8**).

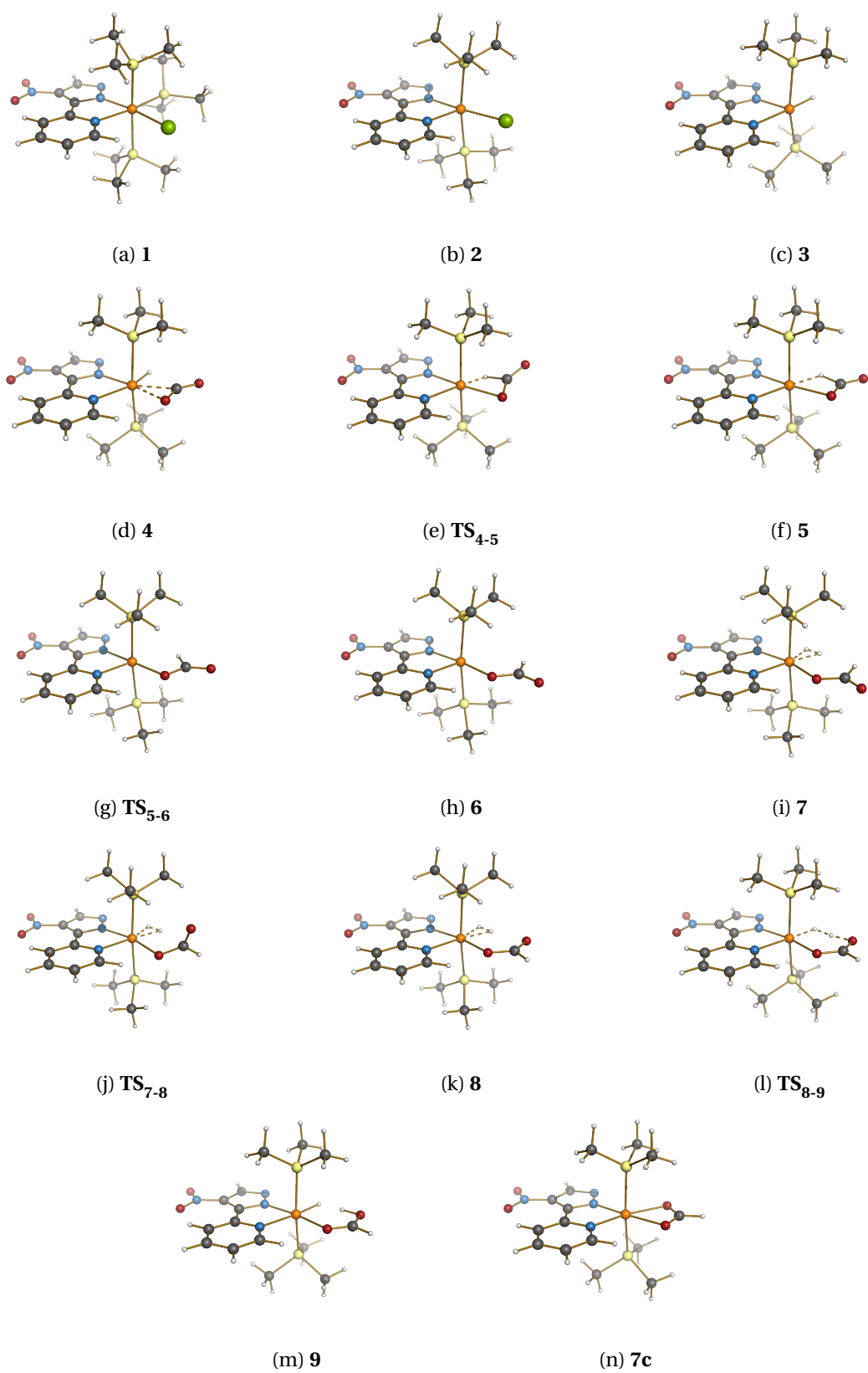


Abbildung 3.105: Berechnete Strukturen ausgehend von **36** als Präkatalysator.

Tabelle 3.34: Isomerisierung des Formiats bei **7** – **8**.

Torsionswinkel [°]	
RuO–CO	
7	177.49
TS₇₋₈	93.63
8	0.02

Die Metathese ist mit $\Delta G_R(\mathbf{8} - \mathbf{9}) = 40.8$ kJ/mol erwartungsgemäß endergonisch und ist aufgrund der Energiedifferenz von $\Delta G_R(\mathbf{8} - \mathbf{TS}_{\mathbf{8-9}}) = 38.2$ kJ/mol barrierefrei. In Tabelle 3.35 können die Veränderungen der Bindungslängen bei der Metathese beobachtet werden. Die Dissoziation der gebildeten Ameisensäure erfolgt mit $\Delta G_R(\mathbf{9} - \mathbf{3}) = 54.5$ kJ/mol endergonisch.

Tabelle 3.35: Metathese bei **8** – **9**.

Bindungslängen [Å]				
	H–H	O–H ¹	Ru–H ¹	Ru–H ²
8	0.857	2.174	1.736	1.715
TS₈₋₉	1.148	1.220	2.132	1.681
9	1.348	1.061	2.333	1.665

Analog zu dem für **35** berechneten $\eta^2(\text{O,O})$ -Formiato-Komplex konnte eine entsprechend stabile Spezies gefunden werden (Abbildung 3.105n). Auch hier ist die *trans* zum Pyridin angeordnete Ru–O-Bindung mit 2.263 Å länger als die *trans* zum Pyrazol angeordnete Ru–O-Bindung (2.232 Å). Relativ zum Katalysator **3** gesehen besitzt die Spezies **7c** eine energetische Lage von –37.2 kJ/mol und liegt damit höher als die stabilste Stufe **8**. Eine Aktivierungsbarriere für die Bildung von **7c** wurde nicht bestimmt.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 3.106 ist das Energieprofil des Reaktionspfades ausgehend von **36** als Präkatalysator abgebildet. Mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_R(9 - 3) = 54.5 \text{ kJ/mol}$ ist — unter Beachtung des Energiegewinns durch die Salzbildung — auch hier nicht die Dissoziation der Ameisensäure, sondern mit $\Delta G_R(8 - 9) = 40.8 \text{ kJ/mol}$ die Metathese der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Vergleich zwischen $\Delta G_R(9 - 3)$ und $\Delta E_0(9 - 3)$ zeigt, dass die Entropiezunahme bei der Abspaltung der Ameisensäure einen großen Einfluss auf die freie Energie der Gesamtreaktion besitzt. In Tabelle 3.36 sind die berechneten Energien des auf **36** basierenden Katalysezyklus zusammengefasst.

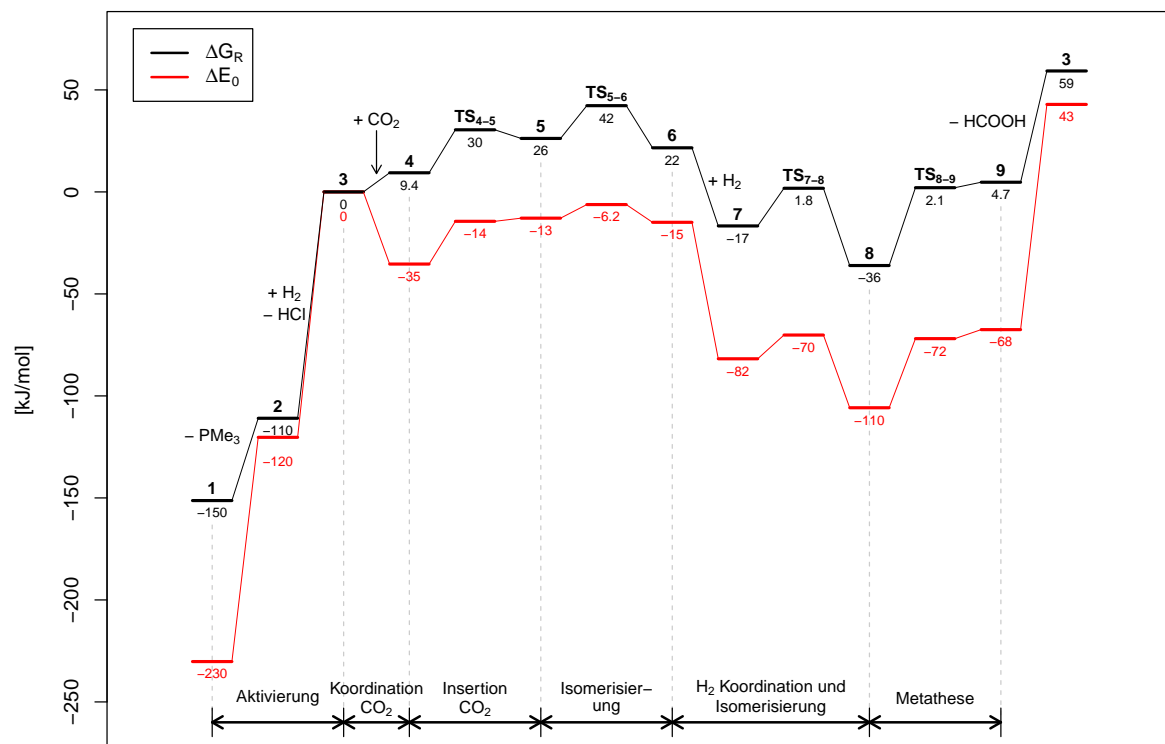


Abbildung 3.106: Energieprofil ausgehend von **36** als Präkatalysator.

Tabelle 3.36: Ergebnisse der Berechnungen von **36** als Präkatalysator.

	G_R [E _h]	E [E _h]	E_0 [E _h]
1	-2614.940961	-2614.791998	-2614.846015
2	-2153.991646	-2153.859683	-2153.903320
3	-1694.350094	-1694.223438	-1694.265186
4	-1882.932565	-1882.797800	-1882.843436
TS₄₋₅	-1882.924539	-1882.789907	-1882.835457
5	-1882.926151	-1882.788966	-1882.834866
TS₅₋₆	-1882.920032	-1882.787190	-1882.832328
6	-1882.927903	-1882.788940	-1882.835641
7	-1884.115640	-1883.976497	-1884.023987
TS₇₋₈	-1884.108607	-1883.973080	-1884.019553
8	-1884.123033	-1883.986138	-1884.033128
TS₈₋₉	-1884.108501	-1883.972768	-1884.020224
9	-1884.107481	-1883.972159	-1884.018541
7c	-1882.950775	-1882.815758	-1882.86145

G_R = freie Energie unter Reaktionsbedingungen (T = 373 K, p = 167 atm),

$$E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{transl}} \quad E_0 = E_{\text{elec}} + \text{ZPE}$$

3.4.5 Berechnung des Katalysezyklus ausgehend von **29** als Präkatalysator

In Analogie zu dem vorherigen Abschnitt wurden die Energien der einzelnen Stufen des Reaktionsmechanismus mit **29** als Präkatalysator berechnet. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 3.107 abgebildet. Die Bildung des Katalysators **3** benötigt eine Energie von $\Delta G_R(\mathbf{1} - \mathbf{3}) = 161.2$ kJ/mol. Anders als bei den Katalysezyklen von **35** und **36** ist hier die Koordination von CO₂ mit $\Delta G_R(\mathbf{3} - \mathbf{4}) = -3.1$ kJ/mol exergonisch. Die Insertion von CO₂ in die Ru–H-Bindung ist mit $\Delta G_R(\mathbf{4} - \mathbf{5}) = 20.8$ kJ/mol endergonisch und benötigt eine Aktivierungsenergie von $\Delta G_R(\mathbf{4} - \text{TS}_{4-5}) = 29.0$ kJ/mol. Mit einer Aktivierungsbarriere von nur $\Delta G_R(\mathbf{5} - \text{TS}_{5-6}) = 9.9$ kJ/mol ist die Isomerisierung des Formiatoliganden mit $\Delta G_R(\mathbf{5} - \mathbf{6}) = -2.4$ kJ/mol schwach exergonisch. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel der Reaktionen **4** – **6** sind in Tabelle 3.37 aufgelistet.

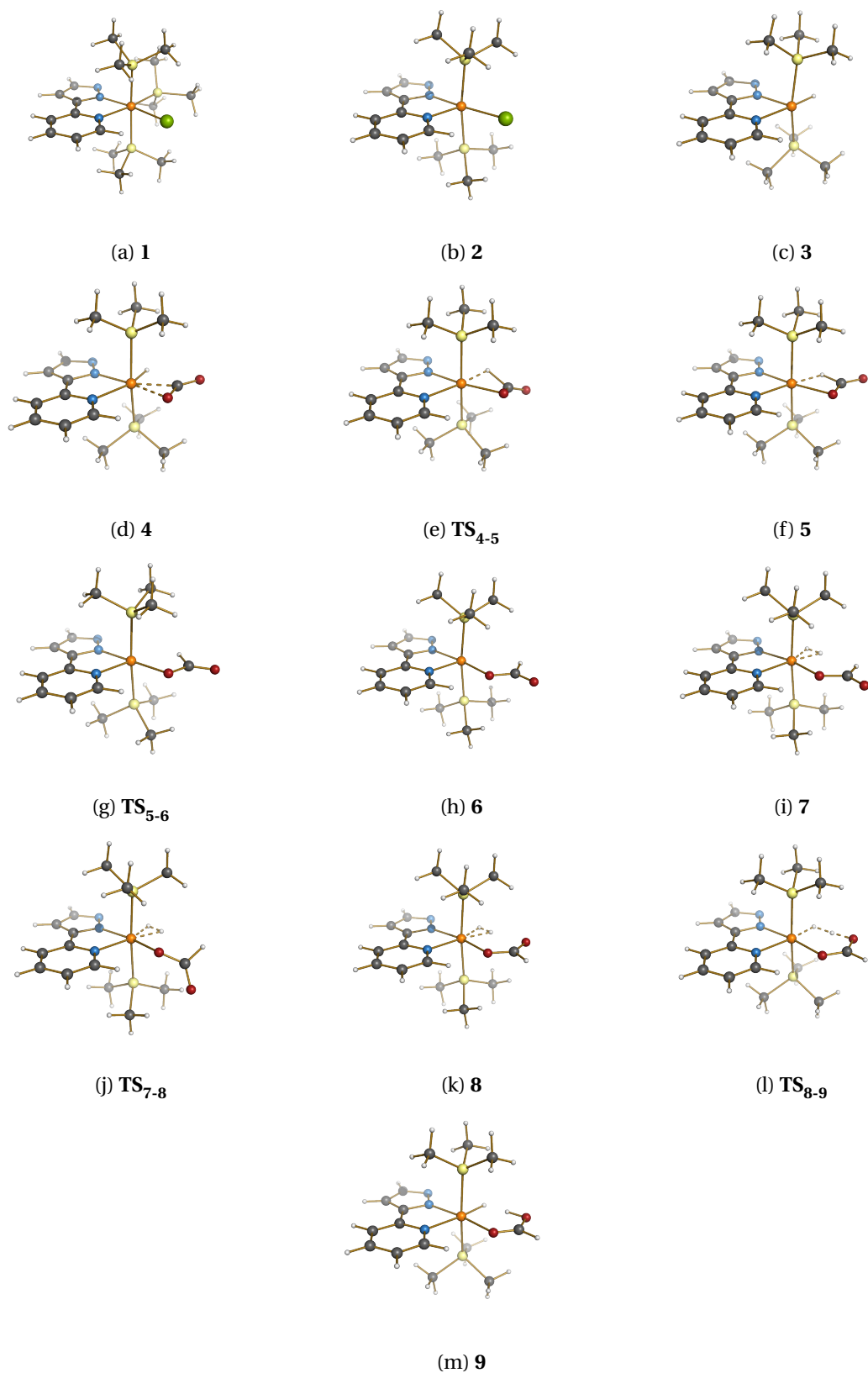


Abbildung 3.107: Berechnete Strukturen ausgehend von **29** als Präkatalysator.

Tabelle 3.37: Insertion von CO₂ und Isomerisierung des Formiats bei **4** – **6**.

	Bindungswinkel [°]		
	O–C–O	Bindungslängen [Å]	
		Ru–H	C–H
4	141.09	1.581	2.190
TS₄₋₅	138.69	1.685	1.440
5	136.73	1.798	1.272
TS₅₋₆	130.86	2.365	1.158
6	126.90	3.048	1.122

Die Koordination von H₂ an **6** ist mit $\Delta G_R(\mathbf{6} - \mathbf{7}) = -39.6$ kJ/mol stark exergonisch. Die Isomerisierung des Formiats benötigt eine Aktivierungsenergie von $\Delta G_R(\mathbf{7} - \mathbf{TS}_{7-8}) = 17.3$ kJ/mol und ist mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_R(\mathbf{7} - \mathbf{8}) = -18.3$ kJ/mol ebenfalls exergonisch. Die Veränderung des Torsionswinkels bei der Isomerisierung ist in Tabelle 3.38 aufgeführt.

Tabelle 3.38: Isomerisierung des Formiats bei **7** – **8**.

	Torsionswinkel [°]
	RuO–CO
7	179.73
TS₇₋₈	93.50
8	0.06

Auch hier ist die Metathese mit $\Delta G_R(\mathbf{8} - \mathbf{9}) = 40.6$ kJ/mol endergonisch. Die Reaktion benötigt eine Aktivierungsenergie von nur $\Delta G_R(\mathbf{8} - \mathbf{TS}_{8-9}) = 36.0$ kJ/mol und ist damit als barrierefrei anzusehen. Die Veränderungen der Bindungslängen bei der Metathese sind in Tabelle 3.39 zusammengeführt. Die Abspaltung der Ameisensäure erfolgt mit $\Delta G_R(\mathbf{9} - \mathbf{3}) = 61.3$ kJ/mol stark endergonisch.

Tabelle 3.39: Metathese bei **8** – **9**.

	Bindungslängen [Å]			
	H–H	O–H ¹	Ru–H ¹	Ru–H ²
8	0.863	2.198	1.727	1.709
TS₈₋₉	1.132	1.194	2.111	1.678
9	1.334	1.068	2.301	1.662

Für den hier eingesetzten Präkatalysator konnte keine stabile Struktur mit einem $\eta^2(O,O)$ -gebundenem Formiatoliganden gefunden werden. In Abbildung 3.108 ist das Energieprofil des besprochenen Reaktionspfades dargestellt. Bei **8** handelt es sich wiederum um die stabilste Zwischenstufe des gesamten Zyklus. Formal besitzt auch hier die Dissoziation der Ameisensäure mit $\Delta G_R(\mathbf{9} - \mathbf{3}) = 61.3 \text{ kJ/mol}$ die größte Energiedifferenz. Durch Einbezug des Energiegewinns durch die Säure-Base-Reaktion zwischen HCO_2H und DBU sollte aber die Metathesereaktion mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_R(\mathbf{8} - \mathbf{9}) = 40.6 \text{ kJ/mol}$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. In Tabelle 3.40 sind die berechneten Energien zusammengefasst.

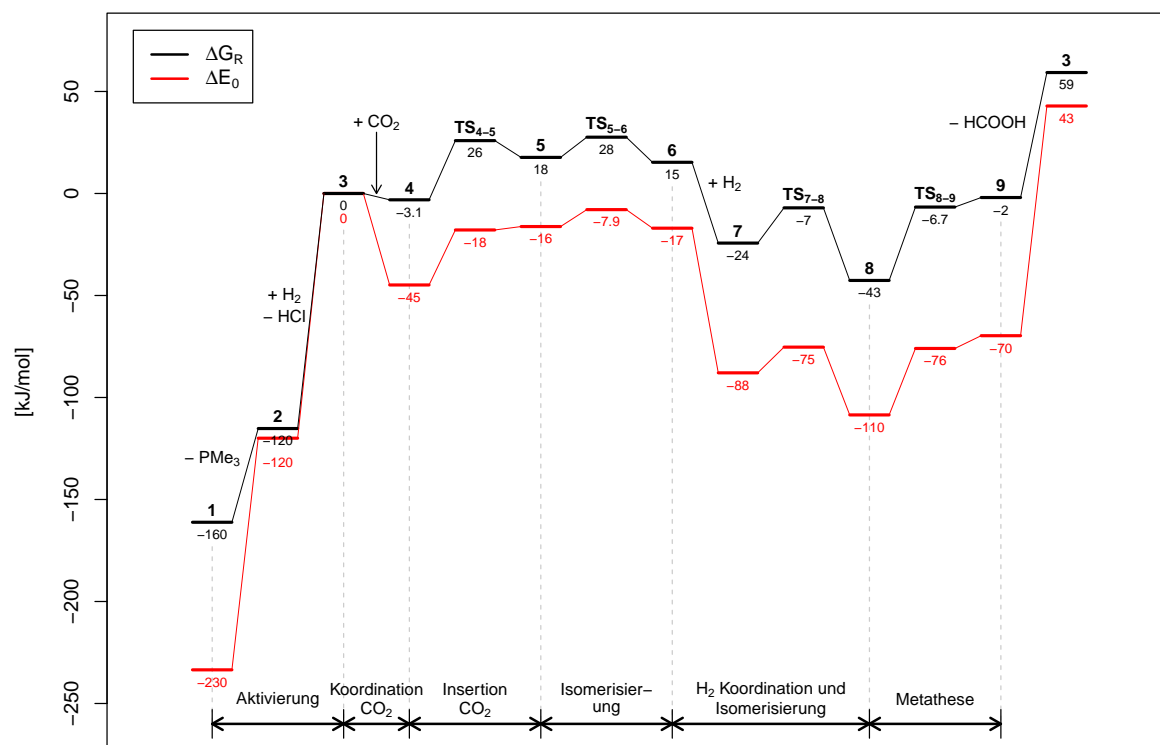
Abbildung 3.108: Energieprofil ausgehend von **29** als Präkatalysator.

Tabelle 3.40: Ergebnisse der Berechnungen von **29** als Präkatalysator.

	G_R [E _h]	E [E _h]	E_0 [E _h]
1	-2410.442442	-2410.302525	-2410.353066
2	-1949.490996	-1949.369135	-1949.408988
3	-1489.847818	-1489.733107	-1489.770985
4	-1678.435043	-1678.310892	-1678.352848
TS₄₋₅	-1678.423993	-1678.300998	-1678.342576
5	-1678.427122	-1678.299609	-1678.341941
TS₅₋₆	-1678.423349	-1678.297170	-1678.338781
6	-1678.428037	-1678.299323	-1678.342246
7	-1679.616274	-1679.488558	-1679.532116
TS₇₋₈	-1679.609694	-1679.484647	-1679.527316
8	-1679.623250	-1679.496899	-1679.539973
TS₈₋₉	-1679.609547	-1679.485144	-1679.527563
9	-1679.607768	-1679.482391	-1679.525181

G_R = freie Energie unter Reaktionsbedingungen ($T = 373$ K, $p = 167$ atm),

$$E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{transl}} \quad E_0 = E_{\text{elec}} + \text{ZPE}$$

3.4.6 Berechnung des Katalysezyklus ausgehend von **37** als Präkatalysator

Auch für den Komplex **37** wurden die Energien der einzelnen Stufen des Reaktionsmechanismus berechnet. Die erhaltenen Strukturen sind in Abbildung 3.109 abgebildet. Die Bildung des Hydrido-komplexes **3** benötigt eine Energie von $\Delta G_R(\mathbf{1} - \mathbf{3}) = 160.0$ kJ/mol. Wie bei dem Katalysezyklus von **29** ist auch hier die Koordination von CO_2 mit $\Delta G_R(\mathbf{3} - \mathbf{4}) = -3.2$ kJ/mol exergonisch. Die Insertion von CO_2 in die Ru–H-Bindung ist mit $\Delta G_R(\mathbf{4} - \mathbf{5}) = 19.3$ kJ/mol endergonisch und besitzt eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_R(\mathbf{4} - \text{TS}_{\mathbf{4-5}}) = 30.6$ kJ/mol. Die Isomerisierung des Formiatoliganden ist mit $\Delta G_R(\mathbf{5} - \mathbf{6}) = 5.5$ kJ/mol endergonisch. Die Reaktion besitzt eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_R(\mathbf{5} - \text{TS}_{\mathbf{5-6}}) = 19.9$ kJ/mol. Für die Reaktionen von **4** – **6** sind die wichtigsten Bindungslängen und -winkel in Tabelle 3.41 zusammengestellt.

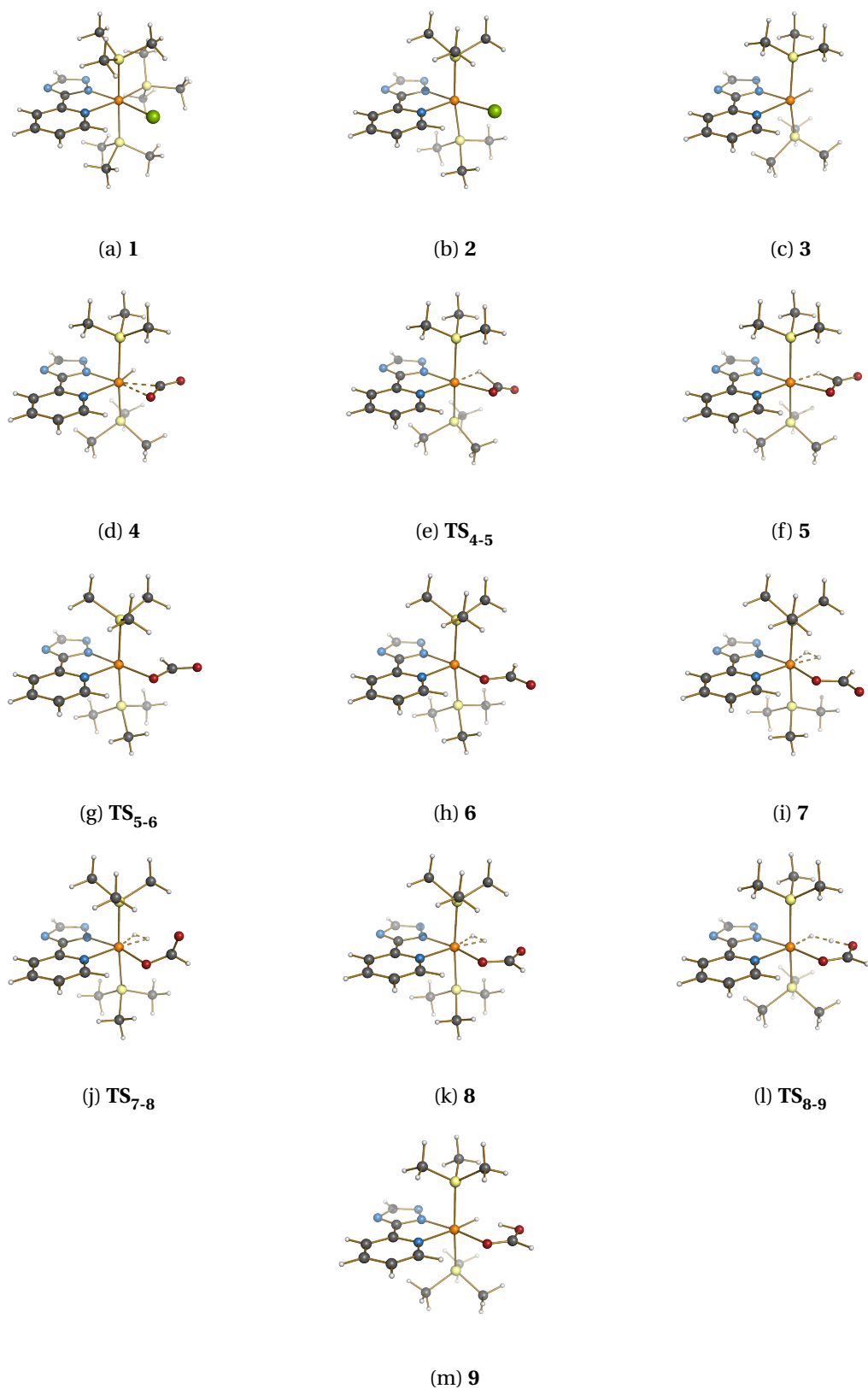


Abbildung 3.109: Berechnete Strukturen ausgehend von **37** als Präkatalysator.

Tabelle 3.41: Insertion von CO₂ und Isomerisierung des Formiats bei **4** – **6**.

	Bindungswinkel [°]		
	O–C–O	Bindungslängen [Å]	
		Ru–H	C–H
4	141.55	1.580	2.191
TS₄₋₅	138.86	1.688	1.424
5	137.06	1.784	1.282
TS₅₋₆	132.23	2.234	1.167
6	126.91	3.016	1.123

Die Koordination von H₂ an **6** ist mit $\Delta G_R(\mathbf{6} - \mathbf{7}) = -42.9$ kJ/mol stark exergonisch. Die nun folgende Isomerisierung des Formiatoliganden besitzt eine Aktivierungsenergie von $\Delta G_R(\mathbf{7} - \mathbf{TS}_{7-8}) = 17.7$ kJ/mol. Sie ist mit einer Energiedifferenz von $\Delta G_R(\mathbf{7} - \mathbf{8}) = -19.7$ kJ/mol exergonisch. Die hierbei beobachtete Veränderung des Torsionswinkels ist in Tabelle 3.42 aufgeführt.

Tabelle 3.42: Isomerisierung des Formiats bei **7** – **8**.

	Torsionswinkel [°]
	RuO–CO
7	179.64
TS₇₋₈	92.58
8	0.01

Die Metathese ist mit $\Delta G_R(\mathbf{8} - \mathbf{9}) = 38.5$ kJ/mol endergonisch. Sie besitzt eine Aktivierungsbarriere von $\Delta G_R(\mathbf{8} - \mathbf{TS}_{8-9}) = 36.2$ kJ/mol, so dass es sich auch hier wieder um einen barrierefreien Übergang handelt. Die entsprechenden Veränderungen der Bindungslängen sind in Tabelle 3.43 zusammengestellt. Die Dissoziation der Ameisensäure erfolgt mit $\Delta G_R(\mathbf{9} - \mathbf{3}) = 61.7$ kJ/mol stark endergonisch.

Tabelle 3.43: Metathese bei **8** – **9**.

	Bindungslängen [Å]			
	H–H	O–H ¹	Ru–H ¹	Ru–H ²
8	0.864	2.166	1.726	1.708
TS₈₋₉	1.146	1.188	2.135	1.674
9	1.349	1.062	2.312	1.660

Auch hier konnte keine stabile Struktur mit einem $\eta^2(\text{O,O})$ -gebundenem Formiatliganden gefunden werden. Das Energieprofil ausgehend von **37** ist in Abbildung 3.110 dargestellt. Mit einer relativen Energielage von -44.7 kJ/mol ist **8** erneut die stabilste Zwischenstufe des Reaktionszyklus. Ungeachtet des Energiegewinns durch Ausbildung des DBU-Formiat-Salzes stellt die Dissoziation der Ameisensäure mit $\Delta G_{\text{R}}(\mathbf{9} - \mathbf{3}) = 61.7 \text{ kJ/mol}$ die größte Energiedifferenz dar. In Tabelle 3.44 sind die berechneten Energien aufgelistet.

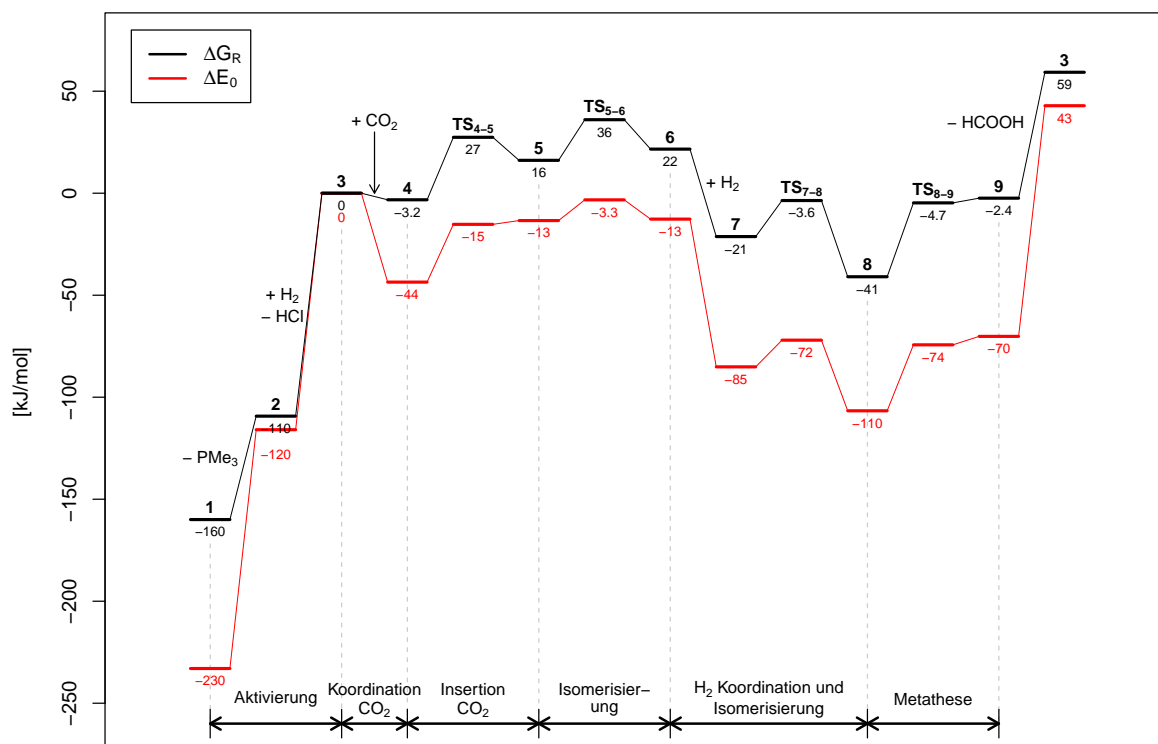
Abbildung 3.110: Energieprofil ausgehend von **37** als Präkatalysator.

Tabelle 3.44: Ergebnisse der Berechnungen von **37** als Präkatalysator.

	G_R [E _h]	E [E _h]	E_0 [E _h]
1	-2426.514017	-2426.374870	-2426.424989
2	-1965.560762	-1965.440189	-1965.479575
3	-1505.919847	-1505.805638	-1505.843105
4	-1694.507115	-1694.382855	-1694.424484
TS₄₋₅	-1694.495451	-1694.372458	-1694.413699
5	-1694.499753	-1694.370982	-1694.412993
TS₅₋₆	-1694.492165	-1694.368138	-1694.409128
6	-1694.497655	-1694.370304	-1694.412721
7	-1695.687139	-1695.560025	-1695.603168
TS₇₋₈	-1695.680409	-1695.555919	-1695.598186
8	-1695.694638	-1695.568722	-1695.611375
TS₈₋₉	-1695.680844	-1695.557083	-1695.599056
9	-1695.679967	-1695.555091	-1695.597478

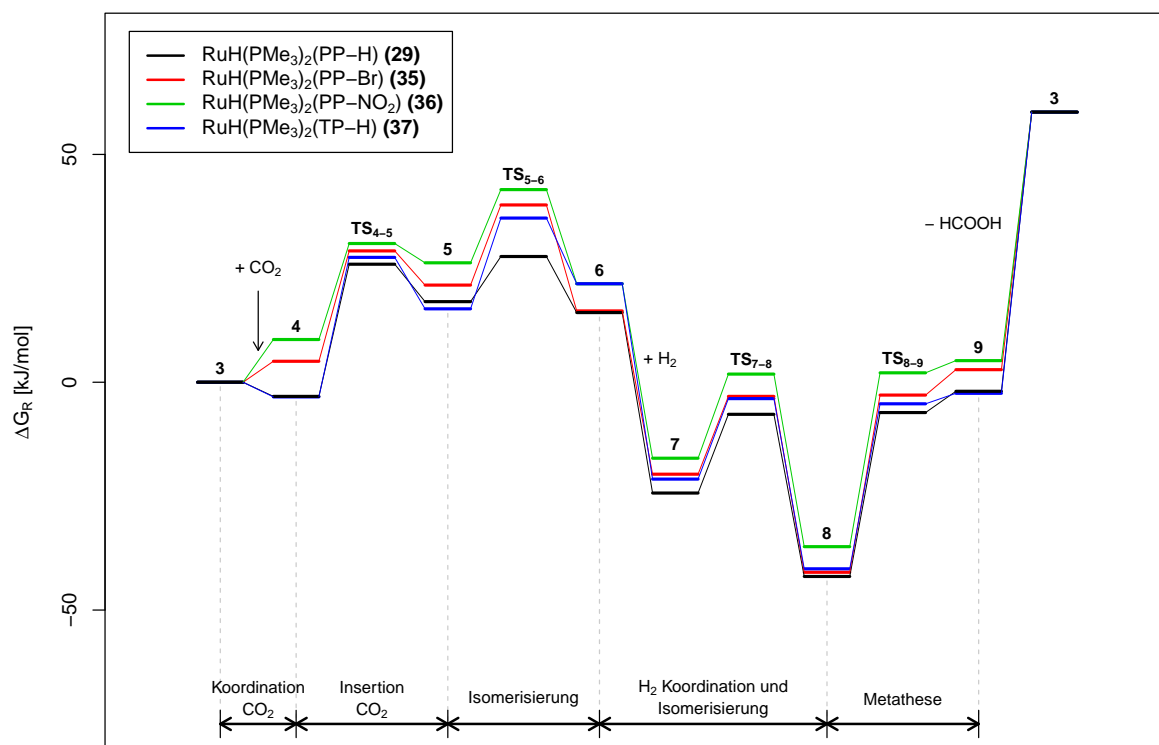
G_R = freie Energie unter Reaktionsbedingungen ($T = 373$ K, $p = 167$ atm),

$$E = E_0 + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{transl}} \quad E_0 = E_{\text{elec}} + \text{ZPE}$$

3.4.7 Vergleich der Energieprofile

In Abbildung 3.111 sind die Energieprofile der Katalysezyklen von **35**, **36**, **29** und **37** abgebildet. Die beiden Systeme **35** und **36** mit elektronenziehendem Substituenten besitzen bei fast allen Zwischenstufen eine im Vergleich zu **29** und **37** höhere energetische Lage. Die Koordination von CO₂ an die freie Koordinationsstelle des jeweiligen Katalysators verläuft bei **29** und **37** exergonisch und bei **35** und **36** endergonisch. Bei diesen Reaktionen kann die Entropieveränderung zueinander als annähernd konstant angesehen werden, sodass der hier gezeigte Unterschied alleine auf elektronische Effekte durch die unterschiedlichen Substitutionen am Pyrazolring zurückzuführen ist. Bei der Insertion von CO₂ in die Ru–H-Bindung besitzen die Systeme — je nach energetischem Niveau von **4** — deutlich unterschiedliche Aktivierungsbarrieren. Die größten Unterschiede zeigen sich bei der Isomerisierung des Formiats (**5** – **6**): Während die Systeme **35** und **36** beide deutlich exergonisch reagieren, so ist die gleiche Reaktion bei **29** nur noch schwach exergonisch und bei **37** bereits endergonisch. Bei allen Systemen handelt es sich bei **TS₅₋₆** um den energetisch höchstgelegendsten Übergangszu-

stand des gesamten Zyklus. Bei **29** ist dieser allerdings deutlich niedriger als bei den Vergleichssystemen. Die Koordination von H_2 an **6** ist bei allen Systemen trotz Entropieabnahme ähnlich stark exergonisch. Die Isomerisierung des Formiats (**7** – **8**) ist bei allen Systemen — inklusive der Aktivierungsbarriere — nahezu identisch. Bei der Spezies **8** handelt es sich bei allen Systemen um die energetisch stabilste Zwischenstufe. Die Metathesereaktion ist bei allen Systemen endergonisch und barrierefrei. Die Dissoziation der Ameisensäure ist bei den Systemen mit elektronenziehendem Substituenten (**35** und **36**) weniger endergonisch als bei den beiden anderen Systemen. In Anbetracht des Energiegewinns durch die Säure-Base-Reaktion zwischen HCO_2H und DBU kann wie bereits mehrfach besprochen die Metathesereaktion als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt angesehen werden. Durch den Vergleich der Energiedifferenzen $\Delta G_R(\mathbf{8} - \mathbf{9})$ der einzelnen Systeme untereinander kann daher folgende Reihenfolgen für die Geschwindigkeiten mit denen die Gesamtreaktionen ablaufen sollten aufgestellt werden: **35** < **36** < **29** < **37**. Diese Reihenfolge spiegelt die in Tabelle 3.22 (Abschnitt 3.3.1.2) aufgelisteten Ergebnisse der Katalysen genau wider. Der Vergleich der Energiedifferenzen zwischen niedrigstem stabilen Zustand und höchstgelegentem Übergangszustand als Maßstab für die Reaktionsgeschwindigkeit des postulierten Zyklus ergibt allerdings eine leicht andere Reihenfolge: Mit $|\Delta G_R(\mathbf{TS}_{5-6} - \mathbf{8})| = 70.2 \text{ kJ/mol}$ sollte **29** den höchsten TOF-Wert liefern.^[123] Entsprechend dieser Überlegungen würde sich eine leicht abweichende Reihenfolge für die Reaktionsgeschwindigkeiten der Systeme ergeben: **35** < **36** < **37** < **29**. Unabhängig davon welche der beiden Methoden zur Beurteilung der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen wird, zeigen sie in Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Daten, dass die Einführung elektronenziehender Substituenten einen negativen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Ausbeute hat.

Abbildung 3.111: Vergleich der Energieprofile ausgehend von **35**, **36**, **29** und **37** als Präkatalysatoren.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Im Rahmen der zunehmenden Konzentration von Kohlenstoffdioxid in der Atmosphäre und der damit verbundenen Klimaproblematik wird mit steigendem Interesse an Verwendungsmöglichkeiten dieses Rohstoffs als günstige C₁-Kohlenstoffquelle in der chemischen Industrie geforscht. Vor diesem Hintergrund wurden in den letzten Jahren auf dem Themengebiet der rutheniumkatalysierten Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure viele Ergebnisse unterschiedlicher Katalysatorsysteme publiziert. Auf dieser Basis werden in der vorliegenden Arbeit mittels Ruthenium(II)-Komplexen mit Azolylliganden, welche durch Variation der Substituenten unterschiedliche Donoreigenschaften aufweisen, in der Hydrierung von CO₂ untersucht und die damit verbundenen Struktur-Reaktivitäts-Eigenschaften herausgearbeitet.

Bei den hier verwendeten 2-(Pyrazol-5-yl)- oder 2-(Triazol-5-yl)pyridinliganden handelt es sich um *N,N*-Chelat-Liganden, welche durch Koordination an Ruthenium(II) stabile Komplexe ausbilden können. Die Einführung unterschiedlicher Alkyl- und Arylgruppen bzw. Brom- und Nitrogruppen erfolgt abgewandt von den chelatisierenden Stickstoffatomen, wodurch eine sterische Auswirkung auf das zu koordinierende Metall gering ist. In dieser Arbeit werden 23 verschiedene, sich durch unterschiedliche Substitutionen unterscheidende Modifikationen der Azolylliganden dargestellt und charakterisiert. Von ausgewählten Systemen werden erstmalig ¹⁵N-HMBC-NMR-Spektren aufgenommen und diskutiert.

Ausgehend von den deprotonierten Ligandensystemen werden verschiedene Ruthenium(II)-Komplexe mit Triphenyl- und Trimethylphosphanliganden bzw. mit Triphenyl- und Trialkylphosphitliganden dargestellt. Die Kristallstrukturen mehrerer RuCl(PMe₃)₃PP/TP-Komplexe mit einer meridionalen Anordnung der PMe₃-Liganden werden vorgestellt. Auch hier erfolgt die Charakterisierung der Systeme zusätzlich über ¹⁵N-HMBC-NMR-Spektren und die Unterschiede zu den freien Liganden werden diskutiert. Darüber hinaus wird das Fragmentierungsverhalten der Komplexe durch ESI- und CID-Messungen im Ionenzyklotron analysiert und eine Abspaltung der PMe₃- bzw. Chlorido-

Liganden abhängig von der Substitution besprochen.

Zur Untersuchung der katalytischen Aktivität der synthetisierten Komplexe werden Hydrierreaktionen mit elementarem Wasserstoff in überkritischem CO_2 als Lösungsmittel und Edukt in einem Hochdruckautoklaven durchgeführt. Die Stabilisierung der hierbei gebildeten Ameisensäure erfolgt durch Zugabe von DBU als Base. Zur Bestimmung der jeweiligen Aktivität werden die Ausbeute, TON- und TOF-Werte unter konstanten Reaktionsbedingungen ermittelt und miteinander verglichen. Als entscheidende aktivitätsbestimmende Faktoren können die Fähigkeit zur Erzeugung einer freien Koordinationsstelle und die Löslichkeit der Komplexe identifiziert werden. Für die hier untersuchten Rutheniumphosphit-Komplexe wird eine bisher unbekannte hohe katalytische Aktivität beobachtet. Zudem werden die Struktur-Reaktivitäts-Eigenschaften der $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3\text{PP/TP}$ -Komplexe analysiert und besprochen.

Zur Verifizierung der gefundenen Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität der Katalysatoren wird die vollständige quantenchemischen Berechnung aller mechanistischen Stufen mit unterschiedlich substituierten Liganden auf Basis der Dichtefunktionaltheorie und des in der Literatur postulierten Reaktionsmechanismus durchgeführt. Zudem werden alternative Reaktionspfade analysiert und miteinander verglichen. Unter den berechneten Reaktionsschritten kann jeweils die σ -Metathesereaktion als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt identifiziert werden. Die Berechnungen zeigen, dass die Energiebarriere dieses Teilschritts mit zunehmend elektronenziehendem Charakter der Substituenten steigt. Dieser theoretisch ermittelte Trend des Zusammenhangs zwischen Struktur und Reaktivität des Katalysators stimmt damit klar mit den experimentell erhaltenen Daten überein und bestätigt diese.

4.2 Ausblick

Anhand der in dieser Arbeit vorgestellten Azolylpyridin-Rutheniumkomplexen konnte gezeigt werden, welcher Einfluss die Substitution am Ligandenrückgrad auf die Aktivität der Systeme als Katalysatoren in der Hydrierung von CO_2 besitzen. Wie bereits in Abschnitt 1.7 diskutiert, erzielten die Rutheniumkomplexe, welche eine hohe Aktivität bei der Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure besitzen, meist auch hohe Umsetzungen bei der Bildung von Formamiden. Aus diesem Grund wäre es interessant, das hier vorgestellte Ensemble an Katalysatoren in der Reaktion mit Dimethylamin zu DMF zu untersuchen. Von besonderem Interesse wäre auch, die Aktivität der Rutheniumphosphitkomplexe bei dieser Reaktion zu untersuchen, da derartige Systeme bis dato noch nicht getestet wurden. Weiterhin könnten die Systeme auch in anderen katalytischen Reaktionen wie z. B. der Olefinmetathese oder C=O-, C=N- bzw. C=C-Hydrierreaktionen mit elementarem Wasserstoff untersucht werden.^[124–130]

Bei der Hydrierung von CO_2 zeigte sich, dass die Substitution des Chloridoliganden durch einen Acetatoliganden bei $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{NN-Br})$ (**35**) zu $\text{Ru}(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_3(\text{NN-Br})$ (**50**) nahezu eine Verdopplung der Aktivität bewirkt (Tabelle 3.19). Es würde sich daher anbieten einen derartigen Ligandenaustausch bei allen hier vorgestellten Azolylpyridinkomplexen durchzuführen, um die katalytische Aktivität der so erhaltenen Systeme zu untersuchen. Auch hier wurden bisher keine entsprechenden Versuche für Rutheniumphosphitkomplexe mit labil koordinierenden Anionen publiziert.

Eine weitere Modifizierung der Azolylpyridinkomplexe könnte durch Umsetzung mit einer Säure erzielt werden. Wie in Abschnitt 3.2.2.6 gezeigt, würde durch eine derartige Reaktion eine Protonierung am Pyrazolstickstoffatom N1 erzeugt werden. Da die Isolierung des gebildeten Komplexes bei der Umsetzung mit HBF_4 vermutlich aufgrund des beteiligten Wassers bzw. durch eine ungenaue Konzentration der Säure misslang, sollten andere Säuren wie z. B. wasserfreie Toluolsulfonsäure zur Protonierung getestet werden. Mit den so erzeugten Komplexen könnte z. B. in der Transferhydrierung die Möglichkeit einer Wasserstoffübertragung in der äußeren Koordinationssphäre und dem damit verbundenen Aktivitätszuwachs überprüft werden.

Da die hier vorgestellte Hydrierung von CO_2 bei hohen Drücken in überkritischem CO_2 durchgeführt wird, ist es notwendig einen Hochdruckautoklaven und das damit verbundene Zusatzequipment zu verwenden, sowie auf die besonderen Sicherheitsvorkehrungen zu achten. Der dadurch resultierende Kostenfaktor ist besonders bei einem großtechnischen, industriellen Einsatz nicht zu vernachlässigen. Aus diesem Grund könnte in zukünftigen Studien die Aktivität der Katalysatoren auch in anderen Lösungsmitteln untersucht werden. Neben organischen Lösungsmitteln wie THF, DMSO

oder Ethanol mit ihren typischen Nachteilen (Abtrennbarkeit, Entsorgung, Umwelteinfluss und Preis) sollte vor allem Wasser als attraktives Medium untersucht werden. Um die Löslichkeit in Wasser der hier vorgestellten Katalysatoren zu erhöhen könnten z. B. Sulfongruppen an das Ligandenrückgrad substituiert werden (Abbildung 4.1).^[131]

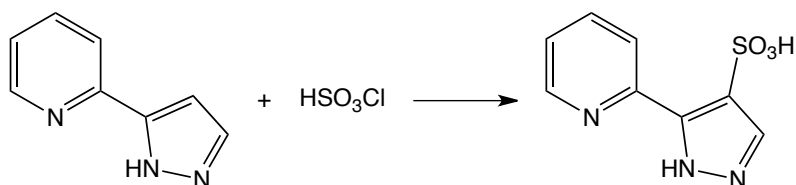


Abbildung 4.1: Substitution der 4-Position des Pyrazols mit einer wasserlöslichen Sulfongruppe.

Um die Wiederverwendbarkeit der homogen gelösten Komplexe zu erleichtern, könnten verschiedene Ansätze zur Heterogenisierung angewendet werden. Dies hätte im Vergleich zu heterogenen Katalysatoren den Vorteil, dass die hohe Aktivität der homogenen Komplexe erhalten bleiben würde. Zudem würde eine solches Verfahren auch die Selektivität der Katalysatoren aufgrund der klar definierten Koordinationsumgebung erhalten. In Abbildung 4.2 sind drei mögliche Wege zur Heterogenisierung der homogenen Rutheniumkomplexe dargestellt. In Syntheseweg (a) erfolgt die Immobilisierung durch Adsorption des Rutheniumkomplexes an eine auf dem Trägermaterial gebundene Linkergruppe $\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}(\text{CSCH}_3)$.^[29, 30, 63] Wie Tabelle 1.2 auf Seite 12 zeigt, besitzen diese Komplexe eine relativ hohe Aktivität im Vergleich zu $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$. Um die Aktivität der so erzeugten Komplexe zusätzlich zu erhöhen, könnte eine Substitution der PPh_3 - durch PMe_3 -Liganden untersucht werden. Zudem müsste der Effekt der veränderten Oxidationsstufe am Ruthenium untersucht werden. Eine andere Möglichkeit zur Heterogenisierung zeigt Syntheseweg (b): Die Anbindung des Rutheniumkomplexes erfolgt hier über die Koordination des Rutheniums an die Phosphan-Einheit einer oder mehrerer Linkergruppen $(\text{EtO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{PMe}_2$.^[68] Wie Tabelle 1.3 auf Seite 14 zeigt, besitzen diese Systeme eine hohe Aktivität bei der Bildung von Formamiden aus CO_2 und könnten möglicherweise durch Substitution der Chloridoliganden mit schwächer koordinierenden Anionen weiter verbessert werden. In Syntheseweg (c) ist die Möglichkeit einer Heterogenisierung des Rutheniumkomplexes durch Koordination an einen immobilisierten Azolylliganden dargestellt. Auf Basis der in dieser Arbeit gefundenen Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen könnten weitere Modifizierungen an dem Rückgrad des so gebundenen Liganden durchgeführt werden. Die drei hier vorgestellten Methoden müssten anschließend auf ihre jeweiligen Eigenschaften in Bezug auf das Auswaschen der katalytisch aktiven Komponente bei der Wiederverwendung untersucht und optimiert werden.

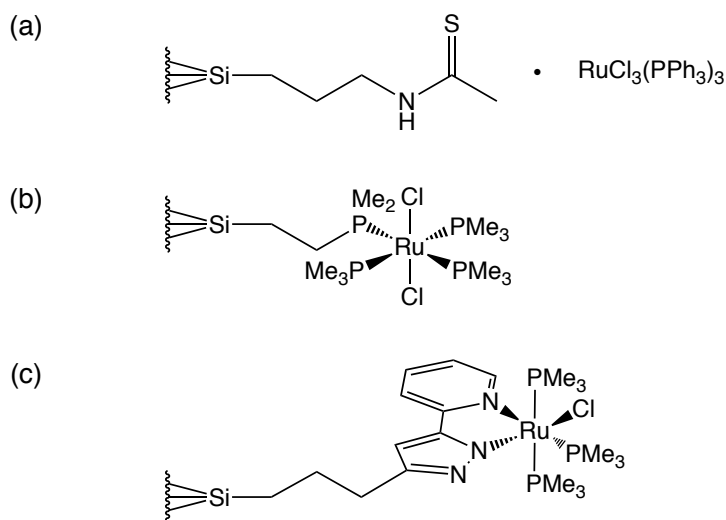


Abbildung 4.2: Möglichkeiten zur Heterogenisierung der homogenen Komplexe.

In zukünftigen Arbeiten könnten zudem das gewählte Übergangsmetall variiert werden. Wichtig hierbei wäre es z. B. Rhodium- oder Iridiumkomplexe mit den hier vorgestellten Liganden zu synthetisieren und auf ihre katalytische Aktivität hin zu untersuchen. Von besonderem Interesse wären auch Eisenkomplexe, da sie — aufgrund ihres deutlich geringeren Preises — nicht nur im großtechnischen Maßstab eine kostengünstige Alternative zu den Edelmetallen darstellen würden.

Aber auch auf dem Gebiet der quantenchemischen Berechnungen bestehen noch viele Anknüpfungspunkte für weitere Forschungen. So könnten zusätzliche, theoretische Berechnungen von Komplexen mit Substituenten am Ligandensystem, die synthetisch nicht hergestellt werden konnten, durchgeführt werden. Besonders aufschlussreich wären vor allem Substituenten mit einem deutlichen +I-Effekt wie z. B. *tert*-Butyleinheiten, die das hier gezeigte Spektrum noch erweitern könnten. Darüber hinaus könnten auch Systeme, welche andere *N,N*-Donorliganden wie z. B. bipy oder phen aufweisen bzw. als aktive Spezies unterschiedliche Übergangsmetalle besitzen, auf ihre jeweiligen Aktivitäten hin untersucht werden. Zudem sollten die hier gezeigten Berechnungen auch mit anderen quantenmechanischen Methoden wie z. B. Møller-Plesset oder Coupled Cluster verifiziert werden.^[132–135]

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines zur Durchführung

Alle Synthesen, die Sauerstoff- oder Feuchtigkeitsausschluss erforderten, wurden unter einer Argonatmosphäre mittels Schlenktechnik und unter Verwendung von Septen- und Kanülentechniken durchgeführt. Die hierbei verwendeten absoluten Lösungsmittel wie Dichlormethan, Diethylether, Pentan, THF und Toluol wurden aus der Lösungsmitteltrockenungsanlage *MBraun MB-SPS* der Firma *Braun* entnommen und nach anschließendem Entgasen verwendet. Das bei einigen Synthesen verwendete absolute Acetonitril wurde zum Trocknen entsprechend der Standardmethoden mehrmals über Calciumdihydrid und Diphosphorpentoxid refluxiert und abdestilliert. Alle weiteren verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

5.2 Verwendete Geräte

Zur Aufnahme der **Kernresonanzspektren** wurden folgende Geräte mit den entsprechenden Messfrequenzen verwendet:

- Bruker AVANCE 200 (^1H : 200.1 MHz, ^{13}C : 50.3 MHz, ^{31}P : 81.0 MHz)
- Bruker AVANCE 400 (^1H : 400.1 MHz, ^{13}C : 100.6 MHz, ^{31}P : 162.0 MHz, ^{15}N : 41.0 MHz)
- Bruker AVANCE 600 (^1H : 600.1 MHz, ^{13}C : 150.9 MHz, ^{31}P : 243.0 MHz)

Die Angaben der chemischen Verschiebungen erfolgen in δ -Werten [ppm]. Als interner Standard dienen bei ^1H -NMR-Spektren die Resonanzsignale der Restprotonen des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels bzw. bei ^{13}C -NMR-Spektren die entsprechenden Kohlenstoffresonanzen.^[136] Für die ^{31}P -NMR-Spektren wurde 85%ige Phosphorsäure und für die ^{15}N -NMR-Spektren Nitromethan als externe Standards verwendet. Bei der Angabe der Multiplizität wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, hept = Heptett, m = Multipllett. Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben.

Die **Infrarotspektren** der Substanzen wurden direkt als Feststoff im Bereich von $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ mit einem *Perkin Elmer Spectrum*TM FT-ATR-IR-Spektrometer ausgestattet mit einem Diamant/ZnSe-Fenster aufgenommen. Die Intensitäten charakteristischer Banden sind durch die Abkürzungen s, m und w gekennzeichnet.

Alle **Röntgenstrukturanalysen** der Substanzen wurden von Dr. Yu Sun als Einkristalle an einem Röntgen-Diffraktometer der Firma *Oxford Diffraction Gemini S Ultra* vermessen und anschließend mit den Software-Paketen SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 gelöst und verfeinert.

Die **Elementaranalysen** wurden von Frau Biehl, Frau Dusch und Frau Ellmer in den analytischen Laboren des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt. Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel erfolgte an den Geräten *Elemental Analyser 2400 CHN* von *Perkin Elmer* respektiv *vario Micro cube* (CHNS) der Firma *Elementar Analysetechnik*.

Die **gaschromatographischen Messungen** erfolgten an einem *Varian 3900* Gaschromatographen mit kombiniertem Massenspektrometer *Varian Saturn 2100T*. **HRMS-Messungen** erfolgten an einem *Waters GCT Premier* mit orthogonal-beschleunigendem-Flugzeit-(oa-TOF)-Massendetektor. Die Ionisierung erfolgte per EI-AGC. Es wird jeweils nur das intensivste Signal angegeben. Für Fragmente mit einer Isotopenverteilung ist jeweils nur der intensivste Peak eines Isotopomers aufgeführt.

Zur Aufnahme von **MALDI-TOF-Massenspektren** wurde ein *Bruker* MALDI-TOF-Massenspektrometer des Typs *Ultraflex TOF/TOF* verwendet. Hierbei wurde 4-Hydroxy- α -cyanozimtsäure als Matrix verwendet. Die Auftragung auf dem Probenträger erfolgte nach der *thin-layer*-Methode: Als erstes wurde eine Lösung aus Wasser und Acetonitril im Verhältnis 2:1 mit 0.1 % Trifluoressigsäure und 10 g/l Matrix-Substanz aufgetragen und getrocknet. Auf diese Schicht von Matrixkristallen wurde anschließend die in Dichlormethan gelöste Probe aufgetragen und vermessen.

Die **ESI-Massenspektren** (ESI-MS) wurden an einer *Bruker amazonX* Ionenfalle durchgeführt. Als Ionenquelle wurde eine positive Elektrospray-Ionisations Methode gewählt. Als Scangeschwindigkeit wurden $32500 \frac{m/z}{s}$ im "ultra scan" Modus ($0.3 \frac{FWHM}{m/z}$) in einem Bereich von 70 – 1000 m/z verwendet. Die Proben wurden als 0.001 M Lösungen in Acetonitril mit einem Volumenstrom von $2 \mu\text{l}/\text{min}$ mittels

einer Nadelpumpe in die ESI-Kammer geleitet. Hierzu wurde als Trocknungsgas ein Stickstoffstrom mit einer Flussrate von 3.0 l/min und 220 °C verwendet. Die Lösungen wurden mit einem Druck von 4 psi (275.8 mbar) durch die auf 4.5 kV geladene Elektrospraynadel gesprüht. Die Messung wurde mit dem Programm *Bruker Trapp Control 7.0* gesteuert und die Auswertung der Daten erfolgte mittels des Programms *Bruker Data Analysis 4.0*. Hierbei wurde die Amplitude zur CID-Fragmentierung in 0.02er Schritten von 0 auf 1.5 mit einer CID-Zeit von 40 ms erhöht. Jedes Segment hatte hierbei eine Dauer von 18 s. Die Intensitäten aller Ausgangsmoleküle (P) und Fragmente (F) wurden über jedes Segment gemittelt. Die Effizienz der Fragmentierung $I(rel)$ wurde anhand folgender Gleichung ermittelt:
$$I(rel) = \frac{I(\bar{F}_i)}{\sum_i \bar{F}_i + \bar{P}}$$

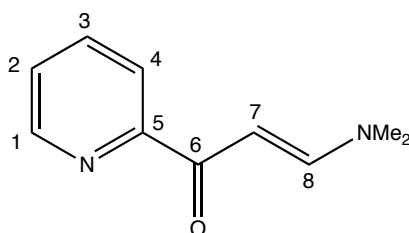
Die katalytischen Experimente wurden in einem aus V4A-Edelstahl (Werkstoff-Nr. 1.4571) gefertigten **Hochdruck-Laborreaktor BR-100** der Firma *Berghof* durchgeführt. Um Reaktionen mit dem Reaktorgefäß zu unterbinden wurde eine Innenauskleidung aus PTFE mit einem Innenvolumen von 100 ml verwendet. Zur Einstellung der gewünschten Reaktionstemperatur wurde der Reaktor in einen temperierbaren Aluminiumblock eingeführt. Hierbei wurde die Reaktorinnentemperatur mittels eines digitalen Temperaturfühlers über ein Tauchrohr ermittelt. Die Druckmessungen wurden über ein Edelstahl-Manometer mit entsprechendem Druckbereich durchgeführt. Die Durchmischung des Reaktorinhalts erfolgte über ein Magnetrührstäbchen mit doppeltem Kreuzkopf, welches über einen Magnetrührer konstant auf 300 U/min angetrieben wurde.

5.3 Synthesevorschriften für die Pyrazolyipyridine

5.3.1 Synthese von 3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)propenon (1)

2-Acetylpyridin (18.70 g, 151.3 mmol) und *N,N*-Dimethylformamiddimethylacetal (18.62 g, 151.6 mmol) wurden zusammengegeben und für 6 h zum Rückfluss erhitzt, wobei sich die zunächst hellgelbe Reaktionslösung nach ca. 45 min dunkelbraun färbte. Aus dem auf Raumtemperatur abgekühlten Gemisch fiel nach mehreren Stunden ein gelber kristalliner Feststoff aus. Dieser wurde abfiltriert und mit Pentan (50 ml) gewaschen. Zur vollständigen Entfernung der in den Kristallen eingelagerten braunen Verunreinigungen wurde der so erhaltene Feststoff in einem Gemisch aus Pentan (80 ml) und Diethylether (20 ml) suspendiert und für 15 min langsam gerührt. Der Feststoff wurde erneut abfiltriert, mit wenig Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 20.88 g (118.5 mmol, 78 %) gelbe Kristalle.



¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 8.63 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1H, H1), 7.99 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, H4), 7.90 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H3), 7.81 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 12.7$ Hz, 1H, H7), 7.49 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.3$ Hz, 1H, H2), 6.39 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 12.4$ Hz, 1H, H8), 3.16 (s, 3H, CH₃), 2.90 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 184.68 (C6), 155.77 (C8), 154.32 (C5), 148.39 (C1), 136.97 (C2), 125.65 (C3), 121.11 (C4), 90.07 (C7), 44.57 (CH₃), 37.13 (CH₃).

Schmelzpunkt: 80 °C

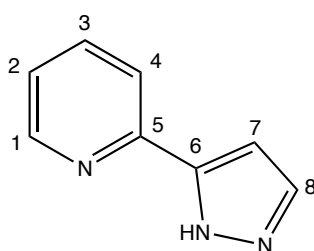
Elementaranalyse: C₁₀H₁₂N₂O (176.22 g/mol)

theor.:	C: 68.16 %	H: 6.86 %	N: 15.90 %
exp.:	C: 68.20 %	H: 6.89 %	N: 15.94 %

5.3.2 Synthese von 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin (2)

1 (15.00 g, 85.1 mmol) wurde in Ethanol (70 ml) suspendiert, mit Hydrazinhydrat (11 ml) versetzt und für 5 h bis zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und im Vakuum aufkonzentriert. In der Kühle kristallisierte ein weißer Feststoff aus, welcher abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Der so erhaltene Feststoff wurde durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 100 °C gereinigt.

Ausbeute: 10.00 g (68.9 mmol, 81 %) weißer Feststoff.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.88 (s, 1H, NH), 8.69 (dt, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1H, H1), 7.84 – 7.62 (m, 3H, H3, H4, H8), 7.21 (ddd, ³J_{H,H} = 7.2 Hz, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1H, H2), 6.81 (d, ³J_{H,H} = 1.5 Hz, 1H, H7).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.47 (C1), 137.11 (C3, C8), 122.83 (C2), 120.40 (C4), 103.60 (C7).

¹⁵N-NMR (41 MHz, CDCl₃, HMBC): δ [ppm] = -102.17 (s, N_{py}, Tautomer B), -109.29 (s, N_{py}, Tautomer A), -112.71 (s, N1, Tautomer A), -114.13 (s, N2, Tautomer B), -194.44 (s, N2, Tautomer A), -200.04 (s, N1, Tautomer B).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3138 (w), 3122 (w), 3056 (w), 3023 (w), 2971 (w), 2938 (w), 2898 (w), 2838 (w), 2803 (w), 2773 (w), 2762 (w), 2733 (w), 2700 (w), 1740 (w), 1598 (m), 1590 (m), 1565 (w), 1502 (m), 1473 (w), 1465 (w), 1453 (m), 1418 (m), 1382 (w), 1356 (m), 1302 (w), 1271 (w), 1230 (w), 1192 (m), 1127 (w), 1088 (w), 1060 (w), 1048 (w), 1036 (w), 1000 (m), 992 (m), 958 (m), 949 (m), 925 (w), 877 (m), 852 (m), 843 (m), 796 (w), 774 (s), 758 (s), 704 (m), 696 (m).

Schmelzpunkt: 130 °C

HRMS (EI): m/z 145.0632 ($C_8H_7N_3$ theor. 145.0632)

Elementaranalyse: $C_8H_7N_3$ (145.16 g/mol)

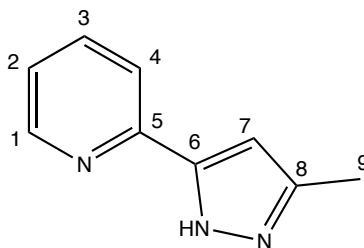
theor.: C: 66.19 % H: 4.86 % N: 28.95 %

exp.: C: 65.96 % H: 4.78 % N: 28.99 %

5.3.3 Synthese von 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (3)

Zu einer Suspension aus Natriumhydrid (5.2 g, 130.0 mmol) in THF (50 ml) wurde bei 0 °C langsam Aceton (9.5 ml, 130.0 mmol) hinzutropft und 20 min gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf 60 °C erhitzt und 2-Pyridincarbonsäureethylester (13.5 ml, 100.0 mmol) portionsweise hinzugegeben. Daraufhin wurde das Gemisch für 20 min bei 70 °C gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit Wasser (50 ml) versetzt und mit Salzsäure ein pH-Wert von 8 – 9 eingestellt. Das Gemisch wurde dreimal mit Ethylacetat (10 ml) ausgeschüttelt, die vereinten organischen Phasen mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Zwischenprodukt konnte durch Aufkonzentration im Vakuum als gelber Feststoff erhalten werden. Dieses wurde ohne weitere Aufarbeitung in Ethanol (180 ml) gelöst, langsam mit einer Mischung aus Hydrazinhydrat (10 ml) und Ethanol (20 ml) versetzt und für 4 h zum Refluxieren erhitzt. Daraufhin wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt konnte nach Aufkonzentration im Vakuum als beigefarbener Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 10.42 g (65.5 mmol, 66 %) beigefarbener Feststoff.



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.67 – 8.60 (m, 1H, H1), 7.80 – 7.63 (m, 2H, H3, H4), 7.18 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.1$ Hz, $^3J_{H,H} = 4.9$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.7$ Hz, 1H, H2), 6.56 (s, 1H, H7), 2.33 (s, 3H, H9).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 149.87, 149.39 (C1), 136.98 (C3), 122.67 (C2), 120.20 (C4), 103.13 (C7), 12.79 (C9).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3234 (w), 3168 (w), 3144 (w), 3128 (w), 3098 (w), 3070 (w), 3033 (w), 2970 (w), 2956 (w), 2922 (w), 2866 (w), 2843 (w), 2812 (w), 1597 (m), 1582 (w), 1570 (w), 1512 (w), 1488 (m), 1477 (m), 1454 (w), 1440 (m), 1430 (m), 1376 (w), 1306 (w), 1224 (w), 1208 (w), 1164 (w), 1146 (m), 1104 (w), 1054 (m), 1022 (w), 999 (m), 960 (m), 898 (w), 879 (w), 866 (w), 852 (w), 845 (w), 809 (w), 781 (s), 752 (m), 737 (m), 728 (m), 696 (m), 663 (w).

Schmelzpunkt: 118 °C

HRMS (EI): m/z 159.0793 ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ theor. 159.0796)

Elementaranalyse: $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3$ (159.19 g/mol)

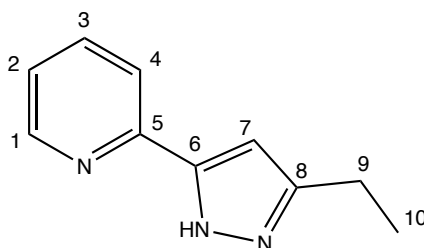
theor.: C: 67.90 % H: 5.70 % N: 26.40 %

exp.: C: 67.89 % H: 5.90 % N: 26.25 %

5.3.4 Synthese von 2-(5-Ethylpyrazol-5-yl)pyridin (**4**)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (**3**) aus 2-Butanon (5.0 ml, 55.9 mmol), 2-Pyridincarbonsäureethylester (7.4 ml, 55.0 mmol), Natriumhydrid (1.4 g, 58.3 mmol) und Hydrazinhydrat (7 ml). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Ethanol als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.11 g (35.2 mmol, 63 %) weißer Feststoff.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.61 (ddd, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ³J_{H,H} = 1.5 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 1H, H1), 7.75 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, H4), 7.68 (dd, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H3), 7.18 (ddd, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1H, H2), 6.61 (s, 1H, H7), 2.71 (q, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, H9), 1.28 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 3H, H10).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.39 (C1), 136.94 (C3), 122.65 (C2), 120.15 (C4), 101.59 (C7), 20.61 (C9), 13.69 (C10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3193 (w), 3187 (w), 3137 (w), 3112 (w), 3052 (w), 2966 (m), 2927 (m), 2872 (w), 1635 (w), 1592 (s), 1565 (m), 1505 (w), 1465 (s), 1432 (m), 1413 (m), 1373 (m), 1362 (m), 1329 (m), 1312 (m), 1284 (m), 1274 (m), 1248 (m), 1204 (w), 1150 (m), 1090 (m), 1050 (m), 1030 (m), 994 (m), 970 (m), 962 (m), 892 (w), 820 (m), 786 (s), 741 (s), 723 (s), 696 (m), 675 (m), 668 (m).

Schmelzpunkt: 80 °C

HRMS (EI): m/z 172.0874 (C₁₀H₁₀N₃ theor. 172.0874)

Elementaranalyse: C₁₀H₁₁N₃ (173.21 g/mol)

theor.: C: 69.34 % H: 6.40 % N: 24.26 %

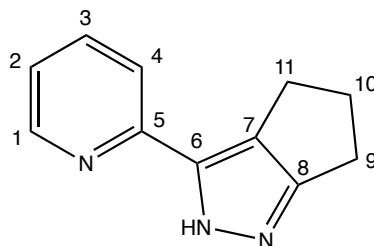
exp.: C: 69.19 % H: 6.44 % N: 23.96 %

5.3.5 Synthese von 3-(Pyridin-2-yl)cyclopentapyrazol (5)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (**3**) aus Cyclopentanon (5.3 ml, 60.0 mmol), 2-Pyridincarbonsäureethylester (8.2 ml, 61.0 mmol), Natriumhydrid (1.5 g, 62.5 mmol) und Hydrazinhydrat (8 ml). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Ethanol als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.22 g (28.2 mmol, 47 %) weißer Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.64 (ddd, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.9 Hz, ⁵J_{H,H} = 1.0 Hz, 1H, H1), 7.73 (td, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, ³J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H3), 7.47 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, H4), 7.19 (ddd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ³J_{H,H} = 1.0 Hz, 1H, H2), 2.93 – 2.84 (m, 2H, H11), 2.84 – 2.75 (m, 2H, H9), 2.60 – 2.48 (m, 2H, H10).



$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 163.13, 149.66 (C1), 148.91, 136.98 (C3), 135.26, 123.20, 122.35 (C2), 120.41 (C4), 30.48 (C10), 24.64 (C9), 24.22 (C11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3146 (w), 3123 (w), 3098 (w), 3042 (w), 3016 (w), 3002 (w), 2985 (w), 2970 (w), 2954 (w), 2886 (w), 2859 (w), 2844 (w), 2806 (w), 2756 (w), 1604 (w), 1588 (w), 1577 (w), 1506 (w), 1488 (m), 1468 (w), 1458 (m), 1436 (w), 1414 (m), 1362 (w), 1328 (w), 1289 (m), 1260 (s), 1254 (s), 1209 (w), 1168 (s), 1148 (s), 1128 (m), 1103 (s), 1064 (m), 1006 (s), 977 (s), 967 (s), 900 (w), 890 (w), 814 (w), 778 (s), 744 (s), 720 (w), 710 (m), 675 (w).

Schmelzpunkt: 187 °C

HRMS (EI): m/z 185.0951 ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_3$ theor. 185.0953)

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3$ (185.23 g/mol)

theor.: C: 71.33 % H: 5.99 % N: 22.69 %

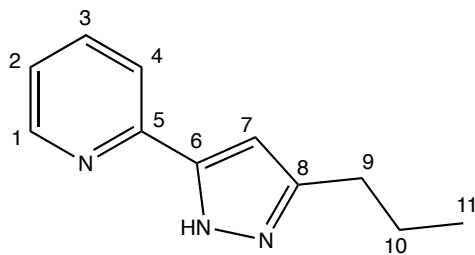
exp.: C: 70.93 % H: 6.12 % N: 22.25 %

5.3.6 Synthese von 2-(5-Propylpyrazol-5-yl)pyridin (6)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (3) aus 2-Pentanon (5.3 ml, 50.0 mmol), 2-Pyridincarbonsäureethylester (6.9 ml, 51.0 mmol), Natriumhydrid (1.3 g, 52.5 mmol) und Hydrazinhydrat (8 ml). Das Produkt wurde als braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 6.76 g (36.5 mmol, 73 %) braunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.61 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1H, H1), 7.76 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H4), 7.69 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H3), 7.18 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, H2), 6.60 (s, 1H, H7), 2.65 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2H, H9), 1.77 – 1.62 (m, 2H, H10), 0.96 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 3H, H11).



$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 150.89, 150.20, 149.41 (C1), 146.57, 136.94 (C3), 122.66 (C2), 120.15 (C4), 102.14 (C7), 29.34 (C9), 22.75 (C10), 13.95 (C11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3192 (w), 3187 (w), 3137 (w), 3112 (w), 3080 (w), 3001 (w), 2959 (m), 2930 (m), 2872 (m), 1595 (m), 1580 (w), 1566 (m), 1505 (w), 1478 (m), 1465 (m), 1434 (m), 1414 (m), 1379 (w), 1312 (w), 1278 (w), 1207 (w), 1150 (m), 1088 (w), 1049 (w), 998 (m), 993 (m), 970 (m), 963 (m), 891 (w), 820 (m), 781 (s), 742 (s), 720 (m), 704 (m), 665 (m).

Schmelzpunkt: $< 25^\circ\text{C}$

HRMS (EI): m/z 187.1105 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$ theor. 187.1109)

Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (187.24 g/mol)

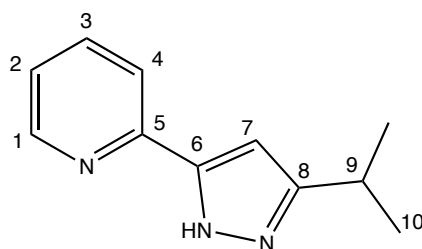
theor.:	C: 70.56 %	H: 7.00 %	N: 22.44 %
theor. + 1/3 EtOH:	C: 69.16 %	H: 7.46 %	N: 20.74 %
exp.:	C: 69.67 %	H: 7.52 %	N: 20.31 %

5.3.7 Synthese von 2-(5-Isopropylpyrazol-5-yl)pyridin (7)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (**3**) aus 3-Methyl-2-butanon (8.6 ml, 80.0 mmol), 2-Pyridincarbonsäureethylester (10.9 ml, 81.0 mmol), Natriumhydrid (2.0 g, 82.5 mmol) und Hydrazinhydrat (8 ml). Das Produkt wurde als braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 10.08 g (54.5 mmol, 68 %) braunes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.59 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1H, H1), 7.78 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, H4), 7.67 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H3), 7.16 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 1H, H2), 6.62 (s, 1H, H7), 3.03 (hept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 1H, H9), 1.29 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, H10).



$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 156.51, 150.38, 149.33 (C1), 146.77, 136.88 (C3), 122.58 (C2), 120.14 (C4), 100.30 (C7), 27.03 (C9), 22.71 (C10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3186 (m), 3144 (w), 3112 (w), 3106 (w), 3080 (w), 2962 (m), 2927 (m), 2872 (m), 1685 (w), 1594 (m), 1567 (m), 1505 (m), 1483 (m), 1458 (m), 1412 (m), 1385 (m), 1365 (m), 1346 (m), 1324 (w), 1284 (m), 1271 (w), 1245 (w), 1208 (m), 1175 (m), 1149 (m), 1140 (m), 1105 (w), 1100 (w), 1088 (m), 1068 (m), 1050 (w), 997 (m), 965 (m), 924 (w), 880 (m), 822 (m), 783 (s), 744 (s), 719 (m), 702 (m), 668 (m).

Schmelzpunkt: $< 25^\circ\text{C}$

HRMS (EI): m/z 187.1106 ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$ theor. 187.1109)

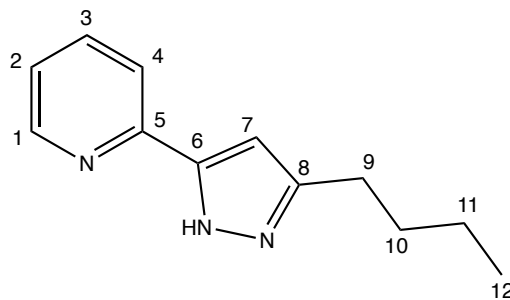
Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (187.24 g/mol)

theor.:	C: 70.56 %	H: 7.00 %	N: 22.44 %
theor. + 1/3 EtOH:	C: 69.16 %	H: 7.46 %	N: 20.74 %
exp.:	C: 69.56 %	H: 7.92 %	N: 19.32 %

5.3.8 Synthese von 2-(5-Butylpyrazol-5-yl)pyridin (8)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (**3**) aus 2-Hexanon (9.2 ml, 74.0 mmol), 2-Pyridincarbonsäureethylester (10.1 ml, 75.0 mmol), Natriumhydrid (1.8 g, 76.5 mmol) und Hydrazinhydrat (9 ml). Das Produkt wurde als braunes Öl erhalten.

Ausbeute: 7.60 g (37.7 mmol, 51 %) braunes Öl.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, 1H, H1), 7.76 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H4), 7.67 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H3), 7.21 – 7.12 (m, 1H, H2), 6.60 (s, 1H, H7), 2.72 – 2.61 (m, 2H, H9), 1.64 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 15.3$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2H, H10), 1.36 (dq, $^3J_{\text{H,H}} = 14.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2H, H11), 0.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 3H, H12).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 150.80, 150.28, 149.35 (C1), 146.73, 136.92 (C3), 122.61 (C2), 120.14 (C4), 102.08 (C7), 31.56 (C10), 26.91 (C9), 22.42 (C11), 13.91 (C12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3196 (w), 3186 (w), 3137 (w), 3106 (w), 3080 (w), 2956 (m), 2929 (m), 2871 (m), 2859 (m), 1595 (m), 1578 (m), 1566 (m), 1505 (m), 1477 (m), 1466 (m), 1435 (m), 1413 (m), 1378 (w), 1274 (w), 1209 (w), 1150 (m), 1088 (w), 1020 (w), 999 (m), 993 (m), 963 (m), 885 (w), 819 (m), 782 (s), 742 (s), 698 (m), 671 (m), 663 (m).

Schmelzpunkt: $< 25^\circ\text{C}$

HRMS (EI): m/z 201.1266 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$ theor. 201.1266)

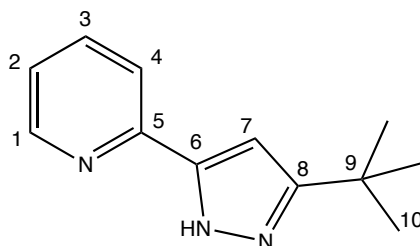
Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (201.27 g/mol)

theor.:	C: 71.61 %	H: 7.51 %	N: 20.88 %
theor. + 1/4 EtOH:	C: 70.56 %	H: 7.82 %	N: 19.75 %
exp.:	C: 70.88 %	H: 7.80 %	N: 19.60 %

5.3.9 Synthese von 2-(3-*tert*-Butylpyrazol-5-yl)pyridin (9)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (**3**) aus 3,3-Dimethyl-2-butanon (10.0 ml, 80.0 mmol), 2-Pyridincarbonsäureethylester (10.9 ml, 81.0 mmol), Natriumhydrid (2.0 g, 82.5 mmol) und Hydrazinhydrat (10 ml). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Ethanol als beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.65 g (47.9 mmol, 60 %) beigefarbener Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.42 (s, 1H, NH), 8.61 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1H, H1), 7.83 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, H4), 7.69 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H3), 7.18 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 1H, H2), 6.67 (s, 1H, H7), 1.37 (s, 9H, H10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 150.49, 149.39 (C1), 136.83 (C3), 128.80, 122.57 (C2), 120.08 (C4), 99.94 (C7), 31.74 (C9), 30.51 (C10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3172 (w), 3160 (w), 3136 (m), 3104 (m), 3084 (w), 3046 (m), 2963 (m), 2936 (m), 2912 (m), 2864 (m), 1739 (w), 1598 (m), 1567 (m), 1488 (m), 1480 (m), 1458 (m), 1446 (m), 1412 (m), 1388 (w), 1362 (m), 1304 (m), 1278 (m), 1246 (m), 1218 (w), 1208 (w), 1180 (m), 1152 (w), 1131 (m), 1093 (w), 1076 (w), 1004 (s), 997 (s), 988 (s), 974 (m), 901 (w), 894 (w), 833 (m), 804 (m), 784 (s), 746 (s), 714 (m), 688 (w), 671 (m).

Schmelzpunkt: 110 °C

HRMS (EI): m/z 201.1266 ($\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$ theor. 201.1266)

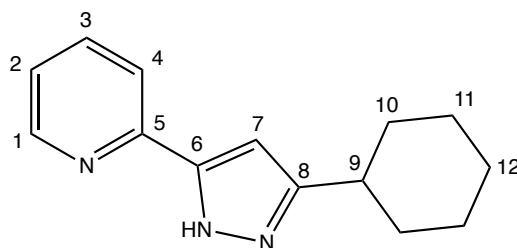
Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (201.27 g/mol)

theor.:	C: 71.61 %	H: 5.51 %	N: 20.88 %
exp.:	C: 71.12 %	H: 5.16 %	N: 20.73 %

5.3.10 Synthese von 2-(3-Cyclohexylpyrazol-5-yl)pyridin (10)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (3) aus Cyclohexylmethylketon (9.6 ml, 70.0 mmol), 2-Pyridincarbonsäureethylester (9.6 ml, 71.0 mmol), Natriumhydrid (1.7 g, 72.5 mmol) und Hydrazinhydrat (9 ml). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Ethanol als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 8.43 g (37.1 mmol, 53 %) weißer Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.87 (s, 1H, NH), 8.60 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, 1H, H1), 7.77 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, H4), 7.70 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H3), 7.19 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, H2), 6.62 (s, 1H, H7), 2.71 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 11.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 3.5$ Hz, 1H, H9), 2.09 – 2.00 (m, 2H, H10), 1.86 – 1.77 (m, 2H, H11), 1.76 – 1.68 (m, 1H, H12), 1.54 – 1.19 (m, 5H, H10, H11, H12).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 150.31, 149.46 (C1), 137.48, 136.88 (C3), 122.65 (C2), 120.04 (C4), 100.41 (C7), 36.70 (C9), 33.14 (C10), 26.24 (C11), 26.16 (C12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3186 (w), 3137 (w), 3107 (w), 3071 (w), 2993 (w), 2930 (m), 2899 (m), 2850 (m), 1596 (m), 1564 (m), 1502 (m), 1464 (m), 1450 (m), 1406 (m), 1367 (w), 1353 (w), 1280 (w), 1264 (w), 1247 (w), 1204 (w), 1180 (w), 1158 (w), 1141 (w), 1092 (m), 1079 (w), 1054 (w), 998 (s), 988 (m), 962 (m), 896 (w), 886 (w), 857 (w), 827 (m), 818 (m), 804 (m), 782 (s), 756 (m), 748 (m), 706 (m), 690 (m), 669 (w).

Schmelzpunkt: 138 °C

HRMS (EI): m/z 227.1426 ($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3$ theor. 227.1422)

Elementaranalyse: C₁₄H₁₇N₃ (227.30 g/mol)

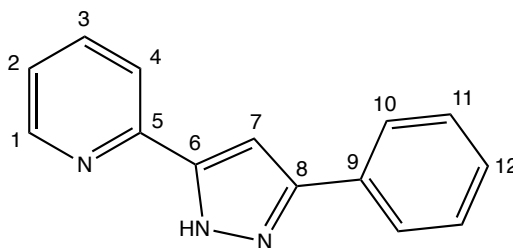
theor.: C: 73.98 % H: 7.54 % N: 18.49 %

exp.: C: 73.46 % H: 7.71 % N: 18.54 %

5.3.11 Synthese von 2-(3-Phenylpyrazol-5-yl)pyridin (11)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (**3**) aus Acetophenon (5.8 ml, 50.0 mmol), 2-Pyridincarbonsäureethylester (6.9 ml, 51.0 mmol), Natriumhydrid (1.3 g, 52.5 mmol) und Hydrazinhydrat (6 ml). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Ethanol als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 6.08 g (27.5 mmol, 55 %) weißer Feststoff.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 11.93 (s, 1H, NH), 8.71 (dt, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, 1H, H1), 7.89 (d, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, H11), 7.82 – 7.71 (m, 2H, H4, H12), 7.44 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 2H, H10), 7.39 – 7.31 (m, 1H, H3), 7.26 (dd, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, 1H, H2), 7.08 (s, 1H, H7).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.62 (C1), 148.75, 137.23 (C12), 132.82, 128.88 (C10), 128.14 (C3), 125.82 (C11), 123.09 (C2), 120.29 (C4), 100.55 (C7).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3235 (m), 3137 (w), 3078 (w), 3064 (w), 3040 (w), 3024 (w), 3006 (w), 2970 (w), 2946 (w), 1740 (w), 1598 (m), 1585 (w), 1565 (m), 1470 (m), 1449 (s), 1432 (m), 1418 (w), 1384 (w), 1366 (w), 1333 (w), 1314 (m), 1297 (m), 1270 (w), 1226 (w), 1218 (w), 1206 (w), 1174 (m), 1161 (m), 1148 (m), 1108 (w), 1092 (w), 1076 (m), 1048 (m), 1026 (w), 995 (s), 972 (s), 956 (s), 912 (m), 802 (m), 779 (m), 756 (s), 734 (s), 720 (s), 690 (s), 682 (s).

Schmelzpunkt: 173 °C

HRMS (EI): m/z 221.0950 ($C_{14}H_{11}N_3$ theor. 221.0953)

Elementaranalyse: $C_{14}H_{11}N_3$ (221.26 g/mol)

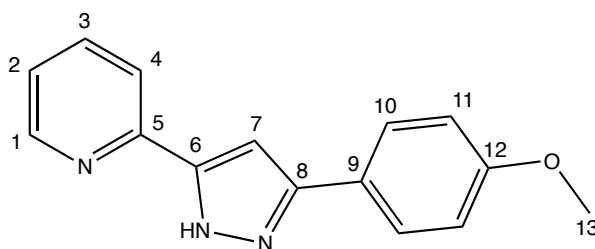
theor.: C: 76.00 % H: 5.01 % N: 18.99 %

exp.: C: 75.96 % H: 5.17 % N: 19.07 %

5.3.12 Synthese von 2-(3-(4-Methoxyphenyl)pyrazol-5-yl)pyridin (**12**)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (**3**) aus 4-Methoxyacetophenon (7.5 g, 50.0 mmol), 2-Pyridincarbonsäureethylester (6.8 ml, 50.0 mmol), Natriumhydrid (1.3 g, 55.0 mmol) und Hydrazinhydrat (6 ml). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Dichlormethan als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 9.67 g (38.5 mmol, 77 %) weißer Feststoff.



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.66 (dt, $^3J_{H,H} = 4.9$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.3$ Hz, 1H, H1), 7.82 – 7.73 (m, 4H, H3, H4, H10), 7.29 – 7.21 (m, 1H, H2), 7.02 – 6.92 (m, 3H, H11, H7), 3.85 (s, 3H, H13).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 159.73, 151.47, 149.59 (C1), 148.87, 144.92, 137.16 (C3), 127.08 (C10), 125.47, 123.05 (C2), 120.19 (C4), 114.31 (C11), 100.00 (C7), 55.48 (C13).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3253 (m), 3134 (w), 3087 (w), 3064 (w), 3004 (w), 2959 (w), 2938 (w), 2916 (w), 2857 (w), 2837 (w), 1614 (m), 1600 (m), 1582 (w), 1566 (m), 1530 (m), 1482 (m), 1454 (s), 1440 (s), 1428 (m), 1384 (w), 1314 (m), 1305 (m), 1296 (m), 1270 (w), 1246 (s), 1183 (m), 1172 (s), 1156 (m), 1112 (m), 1053 (m), 1032 (s), 1009 (w), 999 (s), 972 (m), 952 (s), 934 (w), 889 (w), 840 (s), 820 (s), 804 (s), 775 (s), 724 (m), 712 (s), 685 (m).

Schmelzpunkt: 179 °C

HRMS (EI): m/z 251.1062 ($C_{15}H_{13}N_3O$ theor. 251.1059)

Elementaranalyse: $C_{15}H_{13}N_3O$ (251.28 g/mol)

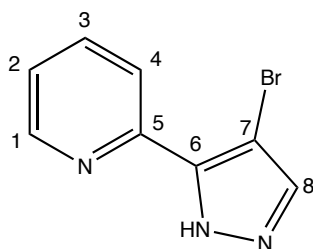
theor.: C: 71.70 % H: 5.21 % N: 16.72 %

exp.: C: 71.57 % H: 5.35 % N: 16.46 %

5.3.13 Synthese von 2-(4-Brompyrazol-5-yl)pyridin (13)

Zu einer Lösung aus 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin (**2**) (10.0 g, 68.9 mmol) und 20 %iger Essigsäure (650 ml) wurde eine Gemisch aus Brom (3.5 ml, 11.01 g, 68.9 mmol) und Eisessig (70 ml) über einen Zeitraum von 15 min zugetropft. Anschließend wurde die klare Lösung mit Kaliumhydroxid-Lösung neutralisiert. Der dabei entstandene, weiße, flockige Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte nach Umkristallisation aus Ethylacetat als weiß-bläuliche Nadeln erhalten werden.

Ausbeute: 12.13 g (54.1 mmol, 79 %) weiß-bläuliche Nadeln.



1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 12.37 (s, 1H, NH), 8.68 (ddd, $^3J_{H,H} = 4.9$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.6$ Hz, $^5J_{H,H} = 0.9$ Hz, 1H, H1), 8.30 (dt, $^3J_{H,H} = 8.0$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.1$ Hz, 1H, H4), 7.82 (td, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 1.8$ Hz, 1H, H3), 7.65 (s, 1H, H8), 7.31 (ddd, $^3J_{H,H} = 7.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 4.9$ Hz, $^4J_{H,H} = 1.0$ Hz, 1H, H2).

^{13}C -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 149.65 (C1), 147.09 (C8), 142.28, 138.20, 137.28 (C3), 123.60 (C2), 120.83 (C4), 92.45 (C7).

^{15}N -NMR (41 MHz, $CDCl_3$, HMBC): δ [ppm] = -101.73 (s, N_{py}), -108.03 (s, N1), -195.20 (s, N2).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3148 (m), 3110 (m), 3100 (m), 3088 (m), 3030 (m), 3007 (w), 2971 (w), 2943 (w), 2908 (w), 2898 (w), 2874 (w), 2849 (w), 2828 (w), 2804 (w), 2790 (w), 2743 (w), 1610 (w), 1594 (m), 1572 (m), 1553 (m), 1477 (m), 1460 (m), 1404 (m), 1316 (m), 1280 (w), 1238 (w), 1214 (m), 1150 (m), 1104 (m), 1091 (m), 1057 (m), 1005 (m), 983 (s), 924 (s), 896 (m), 841 (s), 811 (m), 786 (s), 742 (s), 708 (m), 670 (s).

Schmelzpunkt: 149 °C

HRMS (EI): m/z 222.9745 (C₈H₆BrN₃ theor. 222.9745)

Elementaranalyse: C₈H₆BrN₃ (224.06 g/mol)

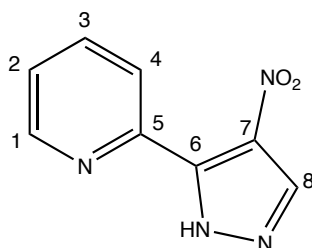
theor.: C: 42.88 % H: 2.70 % N: 18.75 %

exp.: C: 42.86 % H: 2.67 % N: 18.70 %

5.3.14 Synthese von 2-(4-Nitropirazol-5-yl)pyridin (14)

Zu einer Lösung aus 2-(Pirazol-5-yl)pyridin (**2**) (10.0 g, 68.9 mmol) und 80 %iger Schwefelsäure (70 ml) wurde bei 0 °C über 45 min ein Gemisch aus 80 %iger Schwefelsäure (70 ml) und 65 %iger Salpetersäure zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h vorsichtig auf 90 °C erhitzt um anschließend auf Eis (500 g) gegeben und mit Kaliumcarbonat-Lösung neutralisiert zu werden. Der dabei ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser (1.5 l) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte nach Umkristallisation aus Aceton als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 9.43 g (49.6 mmol, 72 %) weißer Feststoff.



¹H-NMR (400 MHz, Aceton-d₆): δ [ppm] = 8.71 (d, ³J_{H,H} = 4.6 Hz, 1H, H), 8.44 (s, 1H, H8), 8.09 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, H4), 7.99 (td, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,H} = 1.8 Hz, 1H, H3), 7.52 (ddd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.2 Hz, 1H, H2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, Aceton- d_6): δ [ppm] = 150.48 (C1), 150.13, 137.76 (C3), 137.19, 125.48 (C2), 125.32 (C4), 124.51 (C8).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3168 (w), 3073 (w), 3047 (w), 3004 (w), 2968 (w), 2917 (m), 2885 (m), 2862 (m), 2840 (w), 2802 (m), 2778 (m), 2756 (w), 2649 (w), 2574 (w), 2530 (w), 2498 (w), 1592 (w), 1572 (w), 1544 (m), 1506 (m), 1485 (s), 1472 (m), 1464 (m), 1453 (m), 1430 (s), 1383 (s), 1352 (s), 1326 (s), 1298 (m), 1282 (m), 1252 (m), 1229 (m), 1216 (m), 1178 (w), 1159 (m), 1143 (m), 1094 (m), 1064 (m), 1030 (m), 1013 (w), 991 (m), 934 (m), 902 (m), 878 (m), 848 (m), 824 (s), 790 (s), 756 (s), 714 (m), 700 (m), 680 (m).

Schmelzpunkt: 172 °C

HRMS (EI): m/z 190.0490 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ theor. 190.0491)

Elementaranalyse: $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ (190.16 g/mol)

theor.: C: 50.53 % H: 3.18 % N: 29.46 %

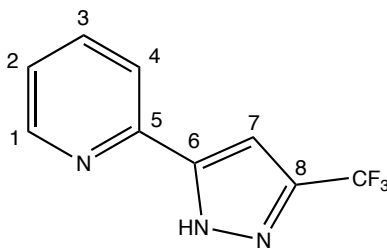
exp.: C: 50.53 % H: 3.41 % N: 29.71 %

5.3.15 Synthese von 2-(3-(Trifluormethyl)pyrazol-5-yl)pyridin (15)

Zu einem Gemisch aus Natriummethanolat (8.1 g, 150.0 mmol) in THF (250 ml) wurde erst eine Lösung aus Trifluoressigsäureethylester (8.9 ml, 75.0 mmol) und THF (50 ml) und dann eine Mischung aus Acetylpyridin (8.4 ml, 75.0 ml) und THF (50 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 1 h zum Sieden erhitzt und im Vakuum aufkonzentriert. Der verbleibende Rückstand wurde in Ethanol (250 ml) suspendiert, mit Hydrazinhydrat (10 ml) versetzt und für 4 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt durch Sublimation im Ölpumpenvakuum bei 100 °C gereinigt. Das Produkt konnte als gelber, stark hygroskopischer Feststoff gewonnen werden.

Ausbeute: 3.73 g (17.5 mmol, 35 %) gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 13.36 (s, 1H, NH), 8.74 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1H, H1), 7.83 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H3), 7.68 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H4), 7.35 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 1H, H2), 6.97 (s, 1H, H7).



¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.76 (C1), 146.90, 144.35 (q, $^2J_{C,F}$ = 38.2 Hz, C8), 143.12, 137.95 (C3), 124.08 (C2), 121.34 (q, $^1J_{C,F}$ = 268.7 Hz, CF₃), 120.80 (C4), 101.80 (C7).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3146 (w), 3123 (w), 3098 (w), 3042 (w), 3016 (w), 3002 (w), 2985 (w), 2970 (w), 2954 (w), 2886 (w), 2859 (w), 2844 (w), 2806 (w), 2756 (w), 1604 (w), 1588 (w), 1577 (w), 1506 (w), 1488 (m), 1468 (w), 1458 (m), 1436 (w), 1414 (m), 1362 (w), 1328 (w), 1289 (m), 1260 (s), 1254 (s), 1209 (w), 1168 (s), 1148 (s), 1128 (m), 1103 (s), 1064 (m), 1006 (s), 977 (s), 967 (s), 900 (w), 890 (w), 814 (w), 778 (s), 744 (s), 720 (w), 710 (m), 675 (w).

Schmelzpunkt: 130 °C

HRMS (EI): m/z 213.0515 (C₉H₆F₃N₃ theor. 213.0514)

Elementaranalyse: C₉H₆F₃N₃ (213.16 g/mol)

theor.: C: 50.71 % H: 2.84 % N: 19.71 %

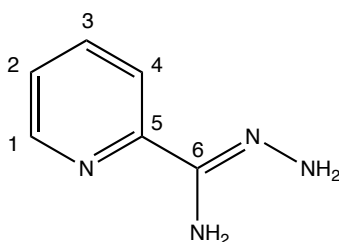
exp.: C: 49.40 % H: 3.07 % N: 19.06 %

5.4 Synthesevorschriften für die Triazolylpyridine

5.4.1 Synthese von (Pyridin-2-yl)amidrazon (16)

2-Cyanopyridin (10.0 g, 96.1 mmol) wurde durch leichtes Erhitzen verflüssigt und mit Hydrazinhydrat (8 ml) versetzt. Nach Zugabe von Ethanol (5 ml) wurde das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gelartige Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und aus Petrolether umkristallisiert.

Ausbeute: 8.03 g (58.98 mmol, 61 %) gelbe Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.49 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.9$ Hz, 1H, H1), 7.99 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1H, H4), 7.66 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz, 1H, H2), 7.23 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, H3), 5.31 (s, 2H, NH_2), 4.60 (s, 2H, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 150.93 (C6), 148.70 (C5), 148.01 (C1), 136.44 (C3), 123.85 (C2), 119.75 (C4).

$^{15}\text{N-NMR}$ (41 MHz, CDCl_3 , HMBC): δ [ppm] = -102.78 (s, N_{py}), 59.10 (s, NH_2). Es sind keine weiteren Signale beobachtbar.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3444 (w), 3374 (w), 3278 (m), 3231 (m), 3172 (m), 3061 (w), 3052 (w), 3024 (w), 3005 (w), 2970 (w), 2955 (w), 2872 (w), 2816 (w), 2644 (w), 1739 (m), 1636 (m), 1618 (m), 1588 (s), 1561 (s), 1466 (s), 1438 (m), 1380 (s), 1326 (m), 1288 (m), 1254 (m), 1230 (m), 1218 (m), 1206 (m), 1153 (m), 1140 (m), 1092 (w), 1058 (m), 1047 (m), 1025 (m), 996 (m), 962 (w), 894 (m), 820 (m), 786 (s), 740 (s), 714 (m), 692 (m), 678 (s), 672 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_4$ (136.15 g/mol)

theor.: C: 52.93 % H: 5.92 % N: 41.15 %

exp.: C: 54.51 % H: 5.87 % N: 39.19 %

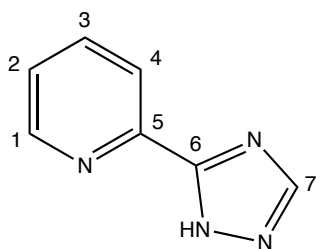
5.4.2 Synthese von 2-(1,2,4-Triazol-5-yl)pyridin (17)

(Pyridin-2-yl)amidrazon (**16**) (2.0 g, 14.7 mmol) wurde portionsweise in eisgekühlte 98 %-ige Ameisensäure (50 ml) gegeben und für 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch für 4 h zum Sieden erhitzt wurde, wurde die überschüssige Säure am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wurde mit einer 10 %-igen Natriumcarbonat-Lösung neutralisiert und das Produkt zweimal mit Ethylacetat (100 ml) extrahiert. Die vereinten organischen Phasen

5. Experimenteller Teil

wurden mit Wasser (100 ml) und gesättigter Natriumchlorid-Lösung (100 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und im Vakuum aufkonzentriert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde aus Chloroform umkristallisiert und durch Sublimation gereinigt.

Ausbeute: 0.82 g (5.58 mmol, 38 %) weißer Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.81 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1H, H1), 8.29 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1H, H4), 8.21 (s, 1H, H7), 7.91 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H3), 7.44 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 1H, H2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 154.96, 151.62 (C7), 149.57 (C1), 146.60, 138.03 (C3), 125.19 (C2), 122.10 (C4).

$^{15}\text{N-NMR}$ (41 MHz, CDCl_3 , HMBC): δ [ppm] = -102.78 (s, N_{py}), -121.93 (s, N1), -157.45 (s, N2). N4 wurde nicht beobachtet.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3162 (w), 3140 (w), 3105 (w), 3084 (w), 3070 (w), 3032 (w), 3009 (w), 2984 (w), 2970 (w), 2943 (w), 2864 (w), 2828 (w), 2794 (w), 2754 (w), 2722 (w), 2684 (w), 2652 (w), 1802 (w), 1739 (m), 1600 (w), 1574 (w), 1558 (w), 1478 (m), 1436 (m), 1396 (m), 1377 (m), 1366 (m), 1334 (w), 1324 (w), 1285 (w), 1270 (m), 1247 (w), 1230 (m), 1218 (m), 1202 (m), 1157 (w), 1130 (m), 1106 (m), 1096 (m), 1050 (w), 1008 (s), 984 (m), 970 (m), 903 (m), 866 (w), 800 (s), 747 (s), 714 (s), 665 (m).

Schmelzpunkt: 162 °C

HRMS (EI): m/z 146.0592 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4$ theor. 146.0592)

Elementaranalyse: C₇H₆N₄ (146.15 g/mol)

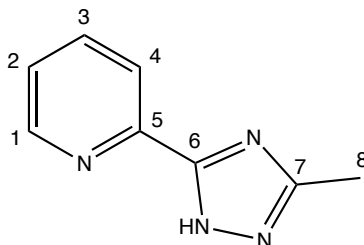
theor.: C: 57.53 % H: 4.14 % N: 38.34 %

exp.: C: 57.66 % H: 4.48 % N: 38.76 %

5.4.3 Synthese von 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**18**)

Zu einem Gemisch aus (Pyridin-2-yl)amidrazon (**16**) (8.0 g, 58.8 mmol) und Natriumhydroxid (16.0 g, 400.0 mmol) in Dimethylformamid (DMF) (60 ml) wurde bei 0 °C eine Mischung aus Acetylchlorid (4.2 ml, 59.0 mmol) in DMF (40 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Zu dem intensiv orangefarbenen Gemisch wurde vorsichtig so lange verdünnte Salzsäure gegeben, bis sich ein nahezu weißer Feststoff bildete. Dieser wurde abfiltriert, im Vakuum getrocknet und für wenige Minuten unter Schutzgasatmosphäre bis zum Schmelzpunkt erhitzt (ca. 200 °C). Nach Abklingen der Reaktion wurde das Produkt durch Sublimation gereinigt und konnte als weißer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 5.59 g (34.9 mmol, 59 %) weißer Feststoff.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.75 (s, 1H, NH), 8.74 (d, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, 1H, H1), 8.19 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, H4), 7.82 (td, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.6 Hz, 1H, H3), 7.35 (ddd, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, ³J_{H,H} = 5.0 Hz, ⁴J_{H,H} = 0.7 Hz, 1H, H2), 2.52 (s, 3H, H8).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.54 (C1), 147.20, 137.68 (C3), 124.72 (C4), 121.87 (C2), 13.56 (C8).

¹⁵N-NMR (41 MHz, CDCl₃, HMBC): δ [ppm] = -102.82 (s, N_{py}), -123.15 (s, N1, N4), -163.31 (s, N4), -189.84 (s, N2).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2970 (w), 2714 (w), 2690 (w), 2658 (w), 2608 (w), 2587 (w), 2568 (w), 2552 (w), 2541 (w), 2480 (w), 1739 (m), 1594 (m), 1575 (w), 1566 (w), 1444 (m), 1432 (m), 1390 (m), 1366 (s), 1316 (w), 1278 (m), 1230 (m), 1218 (m), 1206 (m), 1171 (m), 1116 (w), 1088 (m), 1060 (m), 1047 (m), 990 (m), 980 (m), 956 (m), 799 (s), 744 (s), 735 (m), 726 (s), 683 (w).

Schmelzpunkt: 172 °C

HRMS (EI): m/z 160.0744 (C₈H₈N₄ theor. 160.0749)

Elementaranalyse: C₈H₈N₄ (160.18 g/mol)

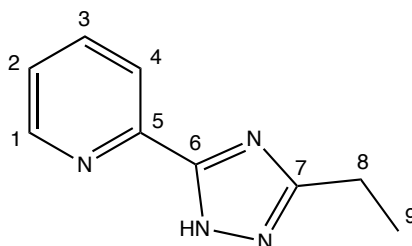
theor.: C: 59.99 % H: 5.03 % N: 34.98 %

exp.: C: 59.92 % H: 5.14 % N: 34.72 %

5.4.4 Synthese von 2-(3-Ethyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**19**)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**18**) aus (Pyridin-2-yl)amidrazon (**16**) (4.0 g, 29.4 mmol), Natriumhydroxid (8.0 g, 200.0 mmol) und Propionylchlorid (2.6 ml, 30.0 mmol). Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus Aceton als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.10 g (12.1 mmol, 41 %) weißer Feststoff.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.76 (ddd, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, ⁵J_{H,H} = 0.8 Hz, 1H, H1), 8.22 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, H4), 7.84 (td, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H3), 7.37 (ddd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 1H, H2), 2.88 (q, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 2H, H8), 1.39 (t, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, 3H, H9).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 155.70, 149.57 (C1), 147.16, 137.68 (C3), 124.78 (C4), 121.92 (C2), 21.62 (C8), 12.78 (C9).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3030 (w), 2983 (m), 2971 (m), 2912 (w), 2880 (w), 2842 (w), 2761 (w), 2724 (w), 2672 (w), 2648 (w), 1739 (m), 1593 (m), 1570 (w), 1560 (m), 1466 (m), 1455 (m), 1434 (m), 1412 (m), 1395 (m), 1377 (m), 1366 (m), 1348 (s), 1288 (w), 1230 (m), 1218 (m), 1206 (w), 1170 (m), 1149 (m), 1118 (m), 1093 (w), 1067 (m), 1044 (m), 998 (m), 980 (m), 966 (w), 911 (m), 804 (s), 792 (s), 754 (s), 740 (s), 670 (w).

Schmelzpunkt: 165 °C

HRMS (EI): m/z 174.0901 (C₉H₁₀N₄ theor. 174.0905)

Elementaranalyse: C₉H₁₀N₄ (174.20 g/mol)

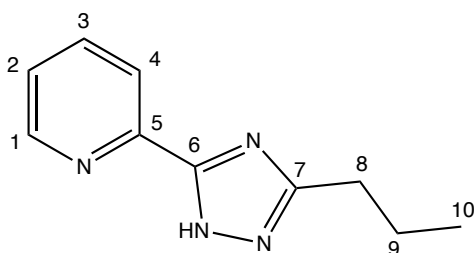
theor.: C: 62.05 % H: 5.79 % N: 32.16 %

exp.: C: 61.83 % H: 5.72 % N: 31.91 %

5.4.5 Synthese von 2-(3-Propyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (20)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**18**) aus (Pyridin-2-yl)amidrazon (**16**) (4.0 g, 29.4 mmol), Natriumhydroxid (8.0 g, 200.0 mmol) und Butyrylchlorid (3.1 ml, 30.0 mmol). Das Produkt wurde durch Umkristallisation aus Aceton als beigefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.50 g (13.3 mmol, 45 %) beigefarbener Feststoff.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.72 (s, 1H, NH), 8.75 (s, 1H, H1), 8.20 (d, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1H, H4), 7.82 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, H3), 7.53 – 7.29 (m, 1H, H2), 2.82 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 2H, H8), 1.82 (dd, ³J_{H,H} = 14.6 Hz, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, 2H, H9), 0.97 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, H10).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 149.50 (C1), 147.51, 137.62 (C3), 124.64 (C4), 121.94 (C2), 29.95 (C8), 21.87 (C9), 13.93 (C10).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3100 (w), 3075 (w), 3048 (w), 3022 (w), 2955 (m), 2930 (m), 2906 (m), 2870 (m), 2801 (w), 2758 (w), 2692 (w), 1608 (w), 1593 (s), 1570 (m), 1540 (w), 1518 (w), 1456 (s), 1420 (m), 1384 (m), 1374 (m), 1342 (m), 1299 (w), 1280 (m), 1265 (w), 1248 (w), 1215 (w), 1176 (m), 1148 (m), 1127 (m), 1116 (m), 1092 (w), 1079 (w), 1050 (s), 1030 (m), 996 (s), 982 (m), 958 (w), 904 (m), 888 (m), 860 (m), 820 (m), 798 (s), 737 (s), 725 (s), 706 (s).

Schmelzpunkt: 99 °C

HRMS (EI): m/z 188.1054 ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4$ theor. 188.1062)

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (188.23 g/mol)

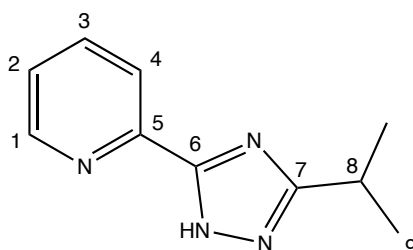
theor.: C: 63.81 % H: 6.43 % N: 29.77 %

exp.: C: 63.50 % H: 6.36 % N: 29.17 %

5.4.6 Synthese von 2-(3-Isopropyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (21)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**18**) aus (Pyridin-2-yl)amidrazon (**16**) (4.0 g, 29.4 mmol), Natriumhydroxid (8.0 g, 200.0 mmol) und Isobutyrylchlorid (3.1 ml, 30.0 mmol). Das Produkt wurde nach Sublimation als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.74 g (14.6 mmol, 50 %) weißer Feststoff.



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, 1H, H1), 8.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H4), 7.83 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1H, H3), 7.36 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1H, H2), 3.20 (hept, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 1H, H8), 1.41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 6H, H9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 149.55 (C1), 147.32, 137.59 (C3), 124.69 (C4), 121.99 (C2), 28.21 (C8), 21.75 (C9).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3112 (w), 3026 (w), 3017 (w), 2970 (m), 2940 (m), 2897 (m), 2870 (m), 2780 (m), 2766 (m), 2724 (m), 2669 (w), 2636 (w), 2540 (w), 2518 (w), 1739 (m), 1593 (s), 1574 (m), 1550 (m), 1514 (w), 1467 (m), 1454 (s), 1440 (m), 1416 (s), 1393 (m), 1380 (s), 1366 (m), 1350 (m), 1338 (m), 1326 (m), 1306 (w), 1286 (w), 1272 (w), 1256 (w), 1248 (w), 1230 (m), 1218 (m), 1206 (w), 1184 (w), 1164 (m), 1149 (w), 1120 (m), 1111 (m), 1100 (m), 1091 (m), 1049 (m), 1030 (s), 998 (s), 988 (m), 970 (m), 927 (w), 893 (m), 884 (m), 802 (s), 749 (s), 724 (m), 714 (m), 674 (w), 660 (w).

Schmelzpunkt: 141 °C

HRMS (EI): m/z 188.1061 ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4$ theor. 188.1062)

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (188.23 g/mol)

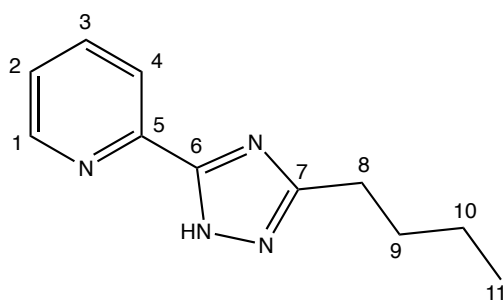
theor.: C: 63.81 % H: 6.43 % N: 29.77 %

exp.: C: 63.51 % H: 6.51 % N: 29.05 %

5.4.7 Synthese von 2-(3-Butyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**22**)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**18**) aus (Pyridin-2-yl)amidrazon (**16**) (4.0 g, 29.4 mmol), Natriumhydroxid (8.0 g, 200.0 mmol) und Valerylchlorid (3.6 ml, 30.0 mmol). Das Produkt wurde durch Umfällen aus Aceton als beigefarbenes Harz erhalten.

Ausbeute: 3.02 g (14.9 mmol, 51 %) beigefarbenes Harz.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.53 (s, 1H, NH), 8.74 (d, ³J_{H,H} = 4.4 Hz, 1H, H1), 8.21 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, H4), 7.82 (td, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 1H, H3), 7.36 (dd, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, ³J_{H,H} = 5.2 Hz, 1H, H2), 2.92 – 2.78 (m, 2H, H8), 1.90 – 1.70 (m, 2H, H9), 1.54 – 1.29 (m, 2H, H10), 0.91 (t, ³J_{H,H} = 7.4 Hz, 3H, H11).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.53 (C1), 147.41, 137.63 (C3), 124.68 (C4), 121.93 (C2), 30.62 (C9), 27.83 (C8), 22.56 (C10), 13.90 (C11).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3005 (w), 2962 (m), 2926 (m), 2900 (w), 2877 (m), 2859 (m), 2825 (w), 2797 (w), 2762 (w), 2748 (w), 2713 (w), 2675 (m), 2659 (m), 2643 (m), 2622 (m), 2590 (w), 2570 (w), 2554 (w), 2543 (w), 1594 (s), 1572 (m), 1560 (m), 1516 (w), 1462 (s), 1452 (m), 1444 (s), 1423 (m), 1401 (m), 1384 (m), 1347 (m), 1334 (m), 1321 (w), 1298 (m), 1278 (m), 1175 (m), 1156 (m), 1122 (m), 1088 (m), 1068 (m), 1048 (s), 1000 (s), 982 (w), 960 (m), 932 (m), 889 (m), 813 (w), 800 (s), 771 (s), 746 (s), 728 (s), 708 (s), 688 (w).

Schmelzpunkt: 82 °C

HRMS (EI): m/z 202.1206 (C₁₁H₁₄N₄ theor. 202.1218)

Elementaranalyse: C₁₁H₁₄N₄ (202.26 g/mol)

theor.: C: 65.32 % H: 6.98 % N: 27.70 %

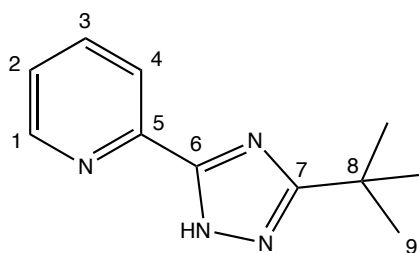
exp.: C: 65.34 % H: 7.06 % N: 27.65 %

5.4.8 Synthese von 2-(3-*tert*-Butyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (23)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**18**) aus (Pyridin-2-yl)amidrazon (**16**) (4.0 g, 29.4 mmol), Natriumhydroxid (8.0 g, 200.0 mmol) und Trimethylacetylchlorid (3.7 ml, 30.0 mmol). Das Produkt wurde nach Sublimation als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 3.86 g (19.1 mmol, 65 %) weißer Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.97 (s, 1H, NH), 8.76 (d, ³J_{H,H} = 4.3 Hz, 1H, H1), 8.25 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, H4), 7.84 (td, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.7 Hz, 1H, H3), 7.37 (ddd, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.0 Hz, 1H, H2), 1.47 (s, 9H, H9).



$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 149.50 (C1), 137.48 (C3), 124.52 (C4), 122.11 (C2), 32.90 (C8), 29.65 (C9).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3401 (w), 3127 (w), 3112 (w), 3050 (w), 3016 (w), 2986 (m), 2970 (m), 2947 (m), 2911 (w), 2870 (w), 2842 (w), 2820 (w), 2786 (w), 2744 (w), 2717 (w), 1739 (s), 1670 (w), 1634 (m), 1611 (w), 1596 (m), 1571 (m), 1543 (m), 1532 (m), 1474 (m), 1443 (s), 1416 (m), 1400 (s), 1366 (s), 1304 (m), 1281 (m), 1226 (s), 1218 (s), 1200 (s), 1171 (m), 1158 (m), 1122 (m), 1091 (m), 1051 (m), 1030 (s), 998 (s), 960 (w), 936 (w), 888 (w), 877 (w), 852 (w), 835 (m), 804 (s), 795 (m), 759 (s), 744 (s), 722 (m), 714 (s), 674 (w).

Schmelzpunkt: 197 °C

HRMS (EI): m/z 202.1219 ($\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4$ theor. 202.1218)

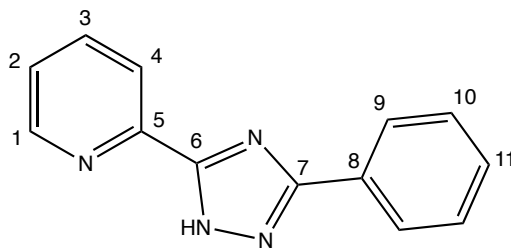
Elementaranalyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (202.26 g/mol)

theor.:	C: 65.32 %	H: 6.98 %	N: 27.70 %
exp.:	C: 64.69 %	H: 6.92 %	N: 27.35 %

5.4.9 Synthese von 2-(3-Phenyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (24)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**18**) aus (Pyridin-2-yl)amidrazon (**16**) (4.0 g, 29.4 mmol), Natriumhydroxid (8.0 g, 200.0 mmol) und Benzoylchlorid (3.5 ml, 30.0 mmol). Das Produkt wurde nach Sublimation als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.93 g (14.5 mmol, 49 %) weißer Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOD): δ [ppm] = 8.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, 1H, H1), 8.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H4), 8.17 – 8.07 (m, 2H, H9), 7.98 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, 1H, H3), 7.60 – 7.36 (m, 4H, H2, H10, H11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, MeOD): δ [ppm] = 150.82 (C1), 138.75 (C3), 131.03 (C2), 129.94 (C10), 127.60 (C9), 125.99 (C11), 122.78 (C4).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3122 (w), 3064 (w), 3053 (w), 3028 (w), 3004 (w), 2992 (w), 2970 (w), 2942 (w), 2918 (w), 2888 (w), 2838 (w), 2821 (w), 2791 (w), 2742 (w), 2712 (w), 2690 (w), 2642 (w), 2583 (w), 2576 (w), 2536 (w), 2528 (w), 1739 (w), 1600 (m), 1571 (w), 1554 (w), 1480 (m), 1466 (s), 1443 (s), 1425 (m), 1376 (m), 1328 (w), 1317 (w), 1290 (w), 1268 (w), 1252 (w), 1230 (w), 1218 (w), 1207 (w), 1175 (m), 1144 (m), 1100 (w), 1090 (w), 1069 (w), 1044 (w), 1026 (w), 1010 (m), 991 (w), 976 (w), 918 (w), 903 (w), 896 (w), 848 (w), 837 (w), 802 (s), 782 (w), 748 (m), 724 (s), 686 (s).

Schmelzpunkt: 219 °C

HRMS (EI): m/z 222.0905 ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4$ theor. 222.0905)

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_4$ (222.25 g/mol)

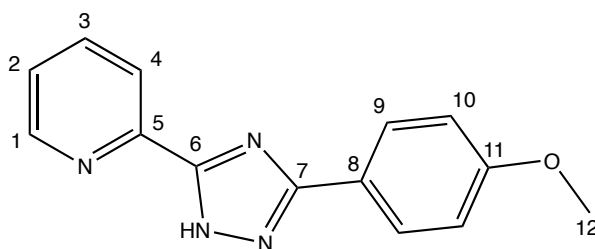
theor.: C: 70.26 % H: 4.54 % N: 25.21 %

exp.: C: 70.13 % H: 4.70 % N: 24.85 %

5.4.10 Synthese von 2-(3-(4-Methoxyphenyl)-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (25)

Die Synthese erfolgte analog zu 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**18**) aus (Pyridin-2-yl)amidrazon (**16**) (4.0 g, 29.4 mmol), Natriumhydroxid (8.0 g, 200.0 mmol) und *p*-Anisoylchlorid (4.1 ml, 30.0 mmol). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Methanol als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.33 g (11.5 mmol, 39 %) weißer Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO): δ [ppm] = 8.71 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$ Hz, 1H, H1), 8.16 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, H4), 8.10 – 7.88 (m, 3H, H3, H9), 7.64 – 7.43 (m, 1H, H2), 7.07 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$ Hz, 2H, H10), 3.82 (s, 3H, H12).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, DMSO): δ [ppm] = 160.18, 149.57 (C1), 147.22, 137.63 (C3), 134.60, 127.45 (C9), 124.73 (C2), 122.83, 121.38 (C4), 114.22 (C10), 55.25 (C12).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3163 (w), 3124 (w), 3072 (w), 3062 (w), 3030 (w), 3016 (w), 2998 (w), 2970 (m), 2944 (w), 2924 (w), 2838 (w), 2790 (w), 2744 (w), 2712 (w), 2690 (w), 2643 (w), 2594 (w), 2584 (w), 2575 (w), 2548 (w), 2541 (w), 2534 (w), 1739 (m), 1618 (m), 1602 (m), 1585 (w), 1573 (w), 1556 (w), 1535 (w), 1482 (w), 1464 (s), 1426 (m), 1418 (m), 1374 (m), 1313 (w), 1302 (m), 1295 (w), 1248 (s), 1231 (m), 1218 (m), 1183 (m), 1174 (m), 1152 (m), 1100 (m), 1036 (m), 1010 (s), 992 (m), 976 (m), 957 (w), 931 (w), 916 (w), 896 (w), 881 (w), 835 (s), 802 (m), 795 (m), 753 (s), 744 (s), 722 (m), 713 (s), 692 (m), 660 (w).

Schmelzpunkt: 189 °C

HRMS (EI): m/z 252.1021 ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ theor. 252.1011)

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}$ (252.27 g/mol)

theor.: C: 66.65 % H: 4.79 % N: 22.21 %

exp.: C: 66.41 % H: 4.82 % N: 22.30 %

5.5 Synthese von Trimethylphosphan (26)



Unter Schutzgasatmosphäre wurden in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler Magnesiumspähne (6.1 g, 250.0 mmol) in Dibutylether (50 ml) gegeben und vorsichtig eine Lösung aus Methyljodid (15.6 ml, 250.0 mmol) in Dibutylether (25 ml) hinzuge tropft. Nach dem Abklingen der Reaktion wurde das grau-schwarze Reaktionsgemisch mittels eines Eisbades auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung aus Triphenylphosphit (22.0 ml, 84.0 mmol) in Dibutylether (25 ml) über einen Zeitraum von 3 h bei 0 °C zugetropft. Das gewünschte Produkt (**26**) konnte anschließend durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne als farblose Flüssigkeit erhalten werden.

Ausbeute: 5.75 g (7.8 ml; 75.6 mmol, 90 %) farblose Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.00 (d, ²J_{H,P} = 1.6 Hz).

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -61.16 (s).

5.6 Synthese von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (27)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde Rutheniumtrichloridhydrat ($\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) (1.404 g, 5.0 mmol) in entgastem Methanol (100 ml) gelöst und Triphenylphosphan (47.2 g, 30.0 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h zum Sieden erhitzt, abgekühlt und über eine P4-Fritte abfiltriert. Der so erhaltene braune Feststoff wurde dreimal mit entgastem Methanol (40 ml) und Ether (10 ml) gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3.98 g (4.2 mmol, 83 %) brauner Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.23 – 7.09 (m, 3H), 6.90 (t, $J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 135.33 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 3.1$ Hz), 129.36, 128.56, 127.44.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 41.12 (s, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$), 29.06 (s, Oxid), -5.47 (s, freies PPh_3).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3060 (w), 3049 (w), 3038 (w), 3023 (w), 3003 (w), 2986 (w), 2970 (w), 2954 (w), 2193 (w), 2184 (w), 2162 (w), 2148 (w), 2030 (w), 1980 (w), 1966 (w), 1954 (w), 1946 (w), 1895 (w), 1739 (m), 1570 (w), 1480 (m), 1432 (s), 1366 (m), 1329 (w), 1318 (w), 1268 (w), 1230 (w), 1218 (m), 1206 (w), 1186 (w), 1158 (w), 1087 (m), 1028 (w), 998 (w), 986 (w), 973 (w), 926 (w), 740 (s), 692 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{54}\text{H}_{45}\text{Cl}_2\text{P}_3\text{Ru}$ (958.83 g/mol)

theor.: C: 67.60 % H: 4.73 %

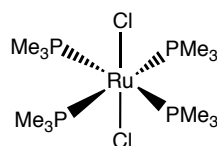
exp.: C: 67.63 % H: 4.87 %

5.7 Synthesevorschriften für die Trimethylphosphankomplexe

5.7.1 Synthese von *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] (28)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde RuCl₂(PPh₃)₃ (**27**) (442.8 mg, 0.36 mmol) in entgastem Pentan (15 ml) suspendiert und PMe₃ (**26**) (0.5 ml, 368 mg, 4.8 mmol) über eine Kanüle hinzugegeben. Die Suspension wurde für 16 h bei Raumtemperatur stark gerührt, auf 0 °C abgekühlt und die überstehende Lösung abdekantiert. Der gelbe Rückstand wurde im Vakuum getrocknet und anschließend in entgastem Methanol umkristallisiert. Nach ca. 1 h Stunde bildeten sich aus der rötlichen Lösung orangefarbene Kristalle, welche durch Abdekantieren der Mutterlösung und Trocknung im Vakuum als Feststoff erhalten werden konnten. Aus der Mutterlösung konnte an Hand dieses Verfahrens durch wiederholtes Einengen, Lösen und Auskristallisieren bis zum Auftreten farbloser Kristalle (PPh₃) mehrmals das gewünschte Produkt erhalten werden.

Ausbeute: 162.9 mg (0.34 mmol, 95 %) orangefarbene Kristalle.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 1.51 (t, ²J_{H,P} = 2.5 Hz).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 17.52 (s).

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -6.51 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2971 (w), 2912 (w), 1739 (w), 1435 (w), 1414 (m), 1372 (w), 1366 (w), 1298 (m), 1280 (m), 1269 (m), 1230 (w), 1218 (w), 926 (s), 853 (s), 792 (w), 722 (s), 706 (s), 661 (s).

MS (MALDI): m/z = 766.8 (C₁₈H₅₅Cl₃P₆Ru₂⁺ theor. 766.0).

Elementaranalyse: C₁₂H₃₆Cl₂P₄Ru (476.29 g/mol)

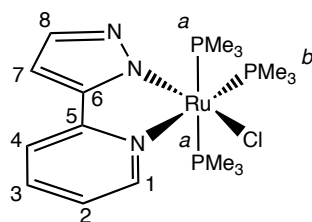
theor.: C: 30.26 % H: 7.62 %

exp.: C: 30.49 % H: 7.55 %

5.7.2 Synthese von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-H})$ (**29**)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer Lösung aus 2-(Pyrazol-5-yl)pyridin (**2**) (58.1 mg, 0.4 mmol) in absolutem Acetonitril (10 ml) Natriumhydrid (10.8 mg, 0.45 mmol) hinzugegeben und für 15 min unter Rückfluss erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung wurde *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (190.4 mg, 0.4 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch erneut für 90 min unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung verändert hierbei ihre Farbe von gelb nach orange und es bildete sich ein feiner Niederschlag. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch über einen Whatman-Filter abfiltriert und das Filtrat um ca. 25% im Vakuum aufkonzentriert und über Nacht im Kühlfach gelagert. Die gebildeten Kristalle wurden abdekantiert, aus Acetonitril umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 46.8 mg (0.09 mmol, 23 %) gelbe Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.35 – 9.28 (m, 1H, H1), 7.67 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H3), 7.56 – 7.48 (m, 2H, H4, H8), 7.06 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$ Hz, 1H, H2), 6.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.1$ Hz, 1H, H7), 1.68 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 8.6$ Hz, 9H, $^b\text{PMe}_3$), 0.84 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 3.0$ Hz, 18H, $^a\text{PMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 155.30, 151.55 (C1), 147.35, 139.72 (C8), 135.77 (C3), 119.19 (C2), 117.88 (C4), 102.18 (C7), 20.65 (dt, $^1J_{\text{C,P}} = 27.8$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 2.5$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 14.55 (t, $^1J_{\text{C,P}} = 12.3$ Hz, $^b\text{PMe}_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 12.79 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 37.6$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -2.69 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 37.7$ Hz, $^a\text{PMe}_3$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (41 MHz, CDCl_3 , HMBC): δ [ppm] = -69.19 (s, N1), -152.85 (s, N_{py}), -159.38 (s, N2).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2971 (w), 2910 (w), 1738 (w), 1602 (m), 1554 (w), 1528 (m), 1444 (m), 1421 (m), 1377 (w), 1366 (w), 1342 (m), 1321 (w), 1296 (m), 1278 (m), 1250 (w), 1230 (w), 1218 (w), 1195 (m), 1152 (m), 1126 (w), 1094 (w), 1054 (w), 1015 (w), 934 (s), 851 (m), 783 (m), 752 (s), 732 (m), 720 (s), 666 (s).

MS (MALDI): $m/z = 473.8$ (C₁₇H₃₃N₃P₃Ru⁺ theor. 474.1).

Elementaranalyse: C₁₇H₃₃ClN₃P₃Ru (508.91 g/mol)

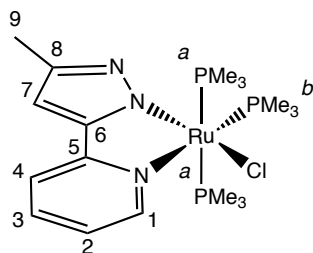
theor.: C: 40.12 % H: 6.54 % N: 8.26 %

exp.: C: 40.02 % H: 6.43 % N: 8.30 %

5.7.3 Synthese von RuCl(PMe₃)₃(PP-Me) (30)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer Lösung aus 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (**3**) (63.7 mg, 0.4 mmol) in absolutem Acetonitril (10 ml) DBU (0.14 ml, 0.94 mmol) hinzugegeben und für 15 min unter Rückfluss erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung wurde *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] (**28**) (190.4 mg, 0.4 mmol) hinzugegeben und das Reaktionsgemisch erneut für 90 min unter Rückfluss erhitzt. Die Lösung verändert hierbei ihre Farbe von gelb nach orange. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch um ca. 25% im Vakuum aufkonzentriert und über Nacht im Kühlfach gelagert. Die gebildeten Kristalle wurden abdekantiert, aus Acetonitril umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 46.0 mg (0.09 mmol, 22 %) gelbe Kristalle.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.25 (d, ³J_{H,H} = 4.8 Hz, 1H, H1), 7.61 (t, ³J_{H,H} = 7.5 Hz, 1H, H3), 7.41 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H, H4), 6.98 (t, ³J_{H,H} = 6.4 Hz, 1H, H2), 6.33 (s, 1H, H7), 2.26 (s, 3H, H9), 1.67 (d, ²J_{H,P} = 8.6 Hz, 9H, ^bPMe₃), 0.84 (t, ²J_{H,P} = 2.9 Hz, 18H, ^aPMe₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 151.53, 149.65 (C1), 148.77, 147.69, 135.54 (C3), 118.50 (C2), 117.42 (C4), 100.63 (C7), 20.56 (dt, $^1J_{\text{C,P}} = 27.0$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 2.6$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 14.67 – 14.42 (m, $^b\text{PMe}_3$, C9).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 13.16 (t, $^2J_{\text{PP}} = 38.1$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -2.75 (d, $^2J_{\text{PP}} = 38.3$ Hz, $^a\text{PMe}_3$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2974 (w), 2907 (w), 2856 (w), 1602 (m), 1557 (w), 1535 (m), 1489 (w), 1444 (m), 1421 (m), 1360 (m), 1319 (w), 1298 (w), 1281 (m), 1215 (w), 1154 (m), 1116 (w), 1080 (w), 1022 (w), 1007 (w), 934 (s), 855 (m), 797 (m), 775 (s), 747 (m), 717 (s).

MS (MALDI): $m/z = 494.9, 447.8$ ($\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{ClN}_3\text{P}_2\text{Ru}^+$ theor. 448.0).

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{Ru}$ (+ 1 Molekül CH_3CN) (522.93 g/mol)

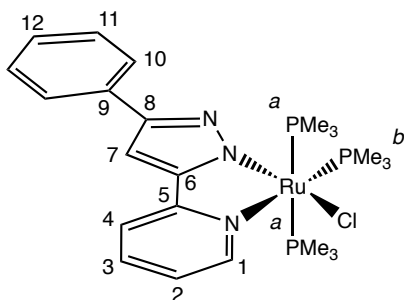
theor.: C: 42.59 % H: 6.79 % N: 9.93 %

exp.: C: 42.95 % H: 6.67 % N: 9.15 %

5.7.4 Synthese von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Ph})$ (**31**)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-H})$ (**29**) aus 2-(3-Phenylpyrazol-5-yl)pyridin (**11**) (88.9 mg, 0.4 mmol), Natriumhydrid (11.3 mg, 0.47 mmol) und *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (190.4 mg, 0.4 mmol). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 74.9 mg (0.13 mmol, 32 %) gelbe Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, 1H, H1), 7.86 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H, H10), 7.72 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1H, H3), 7.59 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H4), 7.38 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2H, H11), 7.25 – 7.19 (m, 2H, H2, H10), 6.99 (s, 1H, H7), 1.71 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 7.2$ Hz, 9H, $^b\text{PMe}_3$), 0.94 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 2.9$ Hz, 18H, $^a\text{PMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 156.0, 154.08 (C1), 148.41, 136.95 (C3), 135.52, 128.68 (C11), 126.61 (C2), 126.33, 125.36 (C10), 122.27 (C12), 119.58 (C4), 100.43 (C7), 20.21 (d, $^3J_{\text{C,P}} = 26.4$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 14.52 (t, $^1J_{\text{C,P}} = 13.4$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), 5.41 (CH_3CN).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -1.73 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 37.3$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -2.42 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 30.4$ Hz, $^a\text{PMe}_3$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (41 MHz, CDCl_3 , HMBC): δ [ppm] = -77.37 (s, N1), -145.09 (s, N2), -172.48 (s, N_{py}), -220.07 (s, CH_3CN).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3458 (w), 3382 (w), 3254 (w), 3248 (w), 3018 (w), 2970 (w), 2909 (w), 1739 (m), 1600 (m), 1528 (m), 1444 (m), 1424 (m), 1365 (m), 1306 (w), 1287 (m), 1230 (m), 1218 (m), 1206 (m), 1154 (w), 1128 (w), 1073 (w), 1051 (w), 990 (m), 970 (w), 942 (s), 910 (m), 856 (m), 788 (w), 774 (w), 748 (m), 742 (s), 725 (s), 705 (m), 693 (m), 669 (s).

MS (MALDI): $m/z = 539.1, 509.2$ ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{Ru}^+$ theor. 508.9), 473.3 ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{P}_3\text{Ru}^+$ theor. 473.5).

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{Ru}$ (+ 1 Molekül CH_3CN) (585.00 g/mol)

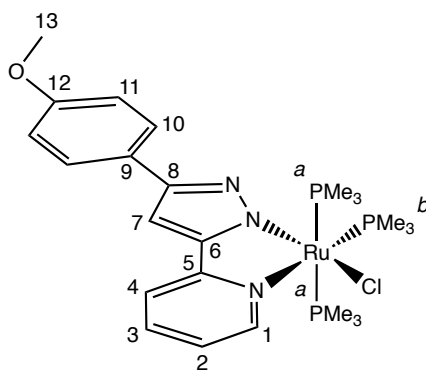
theor.: C: 47.96 % H: 6.44 % N: 8.95 %

exp.: C: 48.05 % H: 6.60 % N: 9.08 %

5.7.5 Synthese von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-PhOMe})$ (**32**)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Me})$ (**30**) aus 2-(3-(4-Methoxyphenyl)pyrazol-5-yl)-pyridin (**12**) (100.4 mg, 0.4 mmol), DBU (0.10 ml, 0.67 mmol) und *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (190.4 mg, 0.4 mmol). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 73.8 mg (0.12 mmol, 32 %) gelbe Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.29 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz, 1H, H1), 7.81 – 7.73 (m, 2H, H10), 7.67 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1H, H3), 7.52 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H4), 7.05 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 1H, H2), 6.93 – 6.88 (m, 2H, H11), 6.83 (s, 1H, H7), 3.82 (s, 3H, CH_3), 1.72 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 8.6$ Hz, 9H, $^b\text{PMe}_3$, 0.90 – 0.85 (m, 18H, $^a\text{PMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 157.93, 155.09, 152.06, 151.63 (C1), 148.66, 135.71 (C3), 129.44, 125.50 (C10), 119.01 (C2), 117.73 (C4), 114.03 (C11), 97.98 (C7), 55.53 (C13), 20.49 (dt, $^1J_{\text{C,P}} = 27.7$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 2.4$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 14.52 (t, $^1J_{\text{C,P}} = 12.4$ Hz, $^b\text{PMe}_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 13.46 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 38.2$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -2.94 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 36.6$ Hz, $^a\text{PMe}_3$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2972 (w), 2954 (w), 2908 (w), 1602 (m), 1531 (s), 1463 (m), 1438 (m), 1428 (m), 1356 (w), 1300 (m), 1280 (m), 1238 (m), 1198 (w), 1184 (w), 1173 (m), 1152 (w), 1126 (w), 1104 (w), 1056 (w), 1035 (m), 988 (m), 966 (m), 937 (s), 884 (w), 853 (m), 834 (s), 820 (m), 788 (m), 766 (s), 722 (s), 667 (s).

MS (MALDI): $m/z = 538.1$ ($\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{ClN}_3\text{OP}_2\text{Ru}^+$ theor. 539.1), 463.2 ($\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ClN}_3\text{OPRu}^+$ theor. 463.0).

Elementaranalyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{ClN}_3\text{OP}_3\text{Ru}$ (615.03 g/mol)

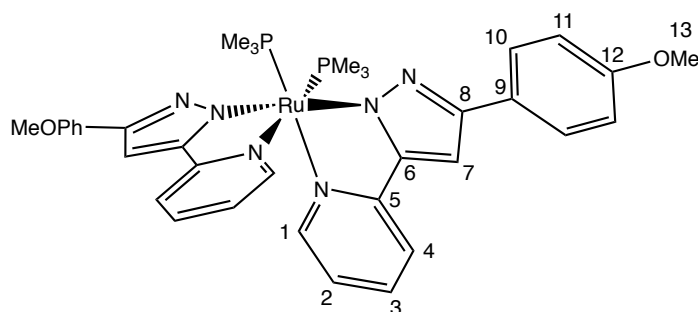
theor.: C: 46.87 % H: 6.39 % N: 6.83 %

exp.: C: 46.70 % H: 6.28 % N: 6.73 %

5.7.6 Synthese von $\text{Ru}(\text{PMe}_3)_2(\text{PP-PhOMe})_2$ (**33**)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-PhOMe})$ (**32**) aus 2-(3-(4-Methoxyphenyl)pyrazol-5-yl)pyridin (**12**) (100.4 mg, 0.4 mmol), DBU (0.10 ml, 0.67 mmol) und *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (190.4 mg, 0.4 mmol). Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch abweichend zur Synthesevorschrift von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-PhOMe})$ (**32**) nicht weiter eingeeignet. Nach ca. 30 Tagen bildete sich ein gelber Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Aufgrund der geringen Menge des gebildeten Stoffs musste auf eine vollständige Charakterisierung verzichtet werden.

Ausbeute: Die Ausbeute wurde nicht näher bestimmt. Gelber Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.96 – 7.90 (m, 1H, H10), 7.48 – 7.46 (m, 2H, H3, H4), 7.29 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.1$ Hz, 1H, H1), 7.01 – 6.92 (m, 2H, H7, H11), 6.66 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, 1H, H2), 3.85 (s, 3H, H13), 1.19 – 1.14 (m, 9H, PMe_3).

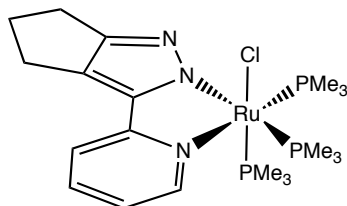
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 158.06 (C12), 155.16 (C5), 152.71 (C6), 150.40 (C8), 149.81 (C1), 135.63 (C3), 129.71 (C9), 125.80 (C10), 119.88 (C2), 117.88 (C4), 114.15 (C11), 98.34 (C7), 55.59 (C13), 17.51 – 16.90 (m, PMe_3).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 18.82 (PMe_3).

5.7.7 Synthese von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Cyclopent})$ (**34**)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Me})$ (**30**) aus 3-(Pyridin-2-yl)cyclopentapyrazol (**5**) (74.1 mg, 0.4 mmol), DBU (0.10 ml, 0.67 mmol) und *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (190.4 mg, 0.4 mmol). Nach ca. 4 Wochen bildeten sich kleinste Mengen eines kristallinen Feststoffs dessen Struktur durch eine kristallographische Untersuchung geklärt wurde.

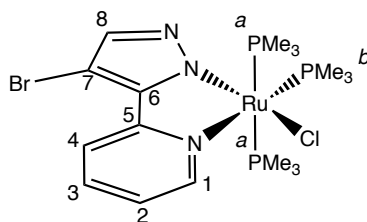
Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit und geringen Mengen des gebildeten Stoffs musste auf eine vollständige Charakterisierung verzichtet werden.



5.7.8 Synthese von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP}-\text{Br})$ (**35**)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP}-\text{Me})$ (**30**) aus 2-(4-Bromopyrazol-5-yl)pyridin (**13**) (89.6 mg, 0.4 mmol), DBU (0.10 ml, 0.67 mmol) und *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (190.4 mg, 0.4 mmol). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als orangefarbene Kristalle erhalten.

Ausbeute: 152.8 mg (0.26 mmol, 65 %) orangefarbene Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.38 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, $^5J_{\text{H,H}} = 0.8$ Hz, 1H, H1), 8.30 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, H4), 7.79 – 7.70 (m, 1H, H3), 7.43 (s, 1H, H8), 7.15 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 1H, H2), 1.65 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 8.6$ Hz, 9H, $^b\text{PMe}_3$), 0.84 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 3.0$ Hz, 18H, $^a\text{PMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 154.39, 151.80 (C1), 142.20, 141.24 (C8), 135.85 (C3), 120.04 (C2), 118.35 (C4), 88.56 (C7), 20.44 (dt, $^1J_{\text{C,P}} = 27.7$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 2.7$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 14.45 (t, $^1J_{\text{C,P}} = 12.5$ Hz, $^b\text{PMe}_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 12.22 (t, $^2J_{\text{PP}} = 37.6$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -3.21 (d, $^2J_{\text{PP}} = 37.4$ Hz, $^a\text{PMe}_3$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (41 MHz, CDCl_3 , HMBC): δ [ppm] = -69.13 (s, N1), -151.47 (s, N_{py}), -156.54 (s, N2).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3387 (w), 2964 (w), 2908 (w), 1647 (w), 1600 (w), 1523 (w), 1447 (w), 1415 (w), 1329 (w), 1295 (w), 1259 (m), 1203 (w), 1174 (w), 1156 (w), 1083 (m), 1015 (s), 981 (m), 932 (s), 849 (m), 784 (s), 755 (m), 720 (m), 707 (m).

MS (MALDI): m/z = 588.9 (C₁₇H₃₃BrClN₃P₃Ru⁺ theor. 588.0), 553.9 (C₁₇H₃₃BrN₃P₃Ru⁺ theor. 553.0), 512.8 (C₁₄H₂₄BrClN₃P₂Ru⁺ theor. 511.9), 477.8 (C₁₄H₂₄BrN₃P₂Ru⁺ theor. 477.0).

Elementaranalyse: C₁₇H₃₂BrClN₃P₃Ru (587.80 g/mol)

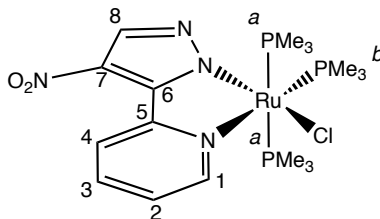
theor.: C: 34.74 % H: 5.49 % N: 7.15 %

exp.: C: 34.89 % H: 5.64 % N: 7.40 %

5.7.9 Synthese von RuCl(PMe₃)₃(PP–NO₂) (36)

Die Synthese erfolgte analog zu RuCl(PMe₃)₃(PP–Me) (30) aus 2-(4-Nitropirazol-5-yl)pyridin (14) (76.1 mg, 0.4 mmol), DBU (0.10 ml, 0.67 mmol) und *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] (28) (190.4 mg, 0.4 mmol). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als dunkelrote Kristalle erhalten.

Ausbeute: 117.4 mg (0.21 mmol, 53 %) dunkelrote Kristalle.



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.54 – 9.47 (m, 1H, H1), 9.14 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1H, H4), 8.24 (s, 1H, H8), 7.88 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, 1H, H3), 7.34 (t, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 1H, H2), 1.65 (d, ²J_{H,P} = 8.6 Hz, 9H, ^bPMe₃), 0.86 (t, ²J_{H,P} = 3.0 Hz, 18H, ^aPMe₃).

¹³C-NMR (151 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152.44, 151.98 (C1), 143.25, 142.06 (C8), 136.56 (C3), 133.14 (C7), 123.13 (C2), 122.36 (C4), 20.24 (d, ³J_{C,P} = 2.6 Hz, ^aPMe₃), 14.18 (t, ¹J_{C,P} = 12.7 Hz, ^bPMe₃).

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.70 (t, $^2J_{\text{PP}} = 37.3$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -4.77 (d, $^2J_{\text{PP}} = 37.6$ Hz, $^a\text{PMe}_3$).

^{15}N -NMR (41 MHz, CDCl_3 , HMBC): δ [ppm] = -72.04 (s, N1), -137.02 (s, N_{py}), -149.09 (s, N2).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2975 (w), 2910 (w), 1648 (w), 1598 (w), 1515 (w), 1468 (m), 1444 (m), 1425 (m), 1380 (s), 1339 (m), 1299 (m), 1282 (m), 1250 (m), 1226 (w), 1207 (m), 1152 (s), 1114 (m), 1092 (m), 1055 (w), 1030 (w), 1000 (w), 932 (s), 848 (m), 821 (m), 783 (m), 755 (m), 720 (s).

MS (MALDI): $m/z = 477.9$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}^+$ theor. 478.0).

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{P}_3\text{Ru}$ (553.91 g/mol)

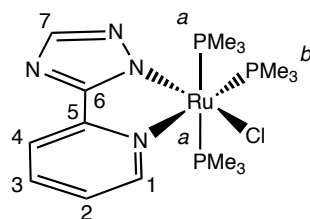
theor.: C: 36.86 % H: 5.82 % N: 10.11 %

exp.: C: 36.87 % H: 5.95 % N: 10.22 %

5.7.10 Synthese von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-H})$ (**37**)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Me})$ (**30**) aus 2-(1,2,4-Triazol-5-yl)pyridin (**17**) (58.5 mg, 0.4 mmol), DBU (0.10 ml, 0.67 mmol) und *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (190.4 mg, 0.4 mmol). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 75.3 mg (0.15 mmol, 37 %) gelbe Kristalle.



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.37 (s, 1H, H1), 8.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.8$ Hz, 2H, H4, H7), 7.83 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1H, H3), 7.38 – 7.22 (m, 1H, H2), 1.68 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 8.7$ Hz, 9H, $^b\text{PMe}_3$), 0.84 (s, 18H, $^a\text{PMe}_3$).

^{13}C -NMR (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 159.74, 153.43 (C1), 151.74 (C7), 151.47, 136.57 (C4), 121.74 (C3), 119.65 (C2), 20.57 (dt, $^1J_{\text{C,P}} = 27.9$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 2.7$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 14.38 (t, $^1J_{\text{C,P}} = 12.7$ Hz, $^b\text{PMe}_3$).

^{31}P -NMR (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 13.63 (t, $^2J_{\text{PP}} = 37.5$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -4.62 (d, $^2J_{\text{PP}} = 37.5$ Hz, $^a\text{PMe}_3$).

^{15}N -NMR (41 MHz, CDCl_3 , HMBC): δ [ppm] = -83.14 (s, N1), -150.40 (s, N_{py}), -158.13 (s, N2).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2980 (w), 2910 (w), 1608 (w), 1511 (w), 1443 (m), 1296 (w), 1280 (m), 1245 (w), 1152 (w), 1129 (w), 1093 (w), 1003 (w), 936 (s), 851 (m), 790 (m), 756 (m), 723 (s), 681 (m).

MS (MALDI): $m/z = 434.8$ ($\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{ClN}_4\text{P}_2\text{Ru}^+$ theor. 434.1).

Elementaranalyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{ClN}_4\text{P}_3\text{Ru}$ (509.90 g/mol)

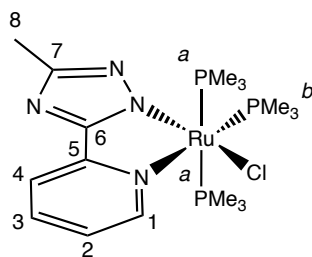
theor.: C: 37.69 % H: 6.33 % N: 10.99 %

exp.: C: 37.60 % H: 6.20 % N: 11.10 %

5.7.11 Synthese von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-Me})$ (**38**)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Me})$ (**30**) aus 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)-pyridin (**18**) (64.1 mg, 0.4 mmol), DBU (0.10 ml, 0.67 mmol) und *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (190.4 mg, 0.4 mmol). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 81.6 mg (0.16 mmol, 39 %) gelbe Kristalle.



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.33 – 9.31 (m, 1H, H1), 7.94 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H4), 7.78 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1H, H3), 7.21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 1H, H2), 2.41 (s, 3H, CH_3), 1.67 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 8.7$ Hz, 9H, $^b\text{PMe}_3$), 0.84 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 3.0$ Hz, 18H, $^a\text{PMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 162.35, 159.85, 151.69 (C1), 151.35, 136.37 (C4), 121.15 (C3), 119.16 (C2), 20.52 (dt, $^1J_{\text{C,P}}=28.0$ Hz, $^3J_{\text{C,P}}=2.8$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 14.91 (C8), 14.34 (t, $^1J_{\text{C,P}}=12.9$ Hz, $^b\text{PMe}_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 13.88 (t, $^2J_{\text{PP}}=37.6$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -4.71 (d, $^2J_{\text{PP}}=37.5$ Hz, $^a\text{PMe}_3$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (41 MHz, CDCl_3 , HMBC): δ [ppm] = -84.56 (s, N1), -151.35 (s, N_{py}), -160.17 (s, N2). Spuren von DBUH^+ bei -25.74 ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3035 (w), 2988 (w), 2974 (w), 2958 (w), 2911 (m), 2854 (w), 2804 (w), 1645 (m), 1604 (m), 1558 (w), 1521 (m), 1487 (w), 1456 (m), 1436 (m), 1424 (m), 1383 (w), 1360 (w), 1325 (m), 1296 (m), 1282 (m), 1234 (w), 1206 (w), 1184 (w), 1154 (w), 1137 (m), 1113 (w), 1100 (m), 1063 (w), 1028 (w), 1018 (w), 1002 (w), 966 (m), 933 (s), 852 (m), 842 (m), 803 (w), 790 (s), 758 (s), 719 (s), 708 (s), 696 (m), 676 (m), 664 (s).

MS (MALDI): $m/z = 448.9$ ($\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{ClN}_4\text{P}_2\text{Ru}^+$ theor. 448.0).

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{ClN}_4\text{P}_3\text{Ru}$ (523.92 g/mol)

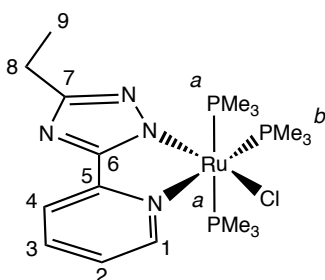
theor.: C: 38.97 % H: 6.54 % N: 10.69 %

exp.: C: 38.54 % H: 6.79 % N: 10.81 %

5.7.12 Synthese von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-Et})$ (**39**)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Me})$ (**30**) aus 2-(3-Ethyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (**19**) (69.7 mg, 0.4 mmol), DBU (0.10 ml, 0.67 mmol) und *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (190.4 mg, 0.4 mmol). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 88.0 mg (0.16 mmol, 41 %) gelbe Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.32 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.5$ Hz, 1H, H1), 7.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H4), 7.78 (ddd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz, 1H, H3), 7.23 – 7.18 (m, 1H, H2), 2.76 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 2H, CH_2), 1.67 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 8.7$ Hz, 9H, $^b\text{PMe}_3$), 1.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 3H, CH_3), 0.84 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 3.0$ Hz, 18H, $^a\text{PMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 167.97, 159.47, 151.67 (C1), 151.46, 136.32 (C3), 121.11 (C2), 119.27 (C4), 22.69 (C8), 20.49 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 28.0$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 14.33 (t, $^1J_{\text{C,P}} = 12.5$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), 14.13 (C9).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.02 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 38.1$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -4.34 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 38.3$ Hz, $^a\text{PMe}_3$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3384 (w), 3369 (w), 3241 (w), 3205 (w), 2967 (m), 2911 (m), 2857 (m), 2805 (w), 1645 (s), 1607 (s), 1518 (m), 1434 (m), 1385 (m), 1367 (m), 1354 (m), 1323 (m), 1284 (m), 1243 (w), 1206 (m), 1158 (w), 1136 (w), 1107 (m), 1061 (w), 1024 (w), 1001 (w), 943 (s), 857 (m), 794 (m), 761 (m), 719 (s), 693 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{ClN}_4\text{P}_3\text{Ru}$ (537.95 g/mol)

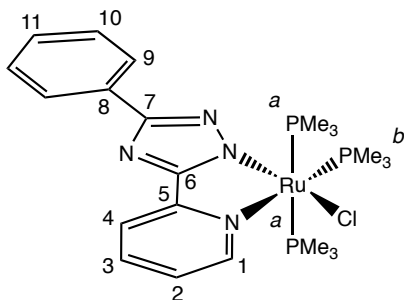
theor.:	C: 40.19 %	H: 6.75 %	N: 10.41 %
exp.:	C: 40.08 %	H: 6.66 %	N: 10.34 %

5.7.13 Synthese von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-Ph})$ (40)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-H})$ (29) aus 2-(3-Phenyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (24) (90.2 mg, 0.4 mmol), Natriumhydrid (10.8 mg, 0.45 mmol) und *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (28) (190.4 mg, 0.4 mmol). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als gelbe Kristalle erhalten.

Ausbeute: 60.5 mg (0.10 mmol, 24 %) gelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.43 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 1H, H1), 8.20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2H, H9), 8.13 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, H4), 7.84 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, 1H, H3), 7.47 – 7.40 (m, 3H, H10, H11), 7.33 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, H2), 2.83 (s, 3H, CH_3CN), 1.75 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 7.5$ Hz, 9H, $^b\text{PMe}_3$), 0.95 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 3.0$ Hz, 18H, $^a\text{PMe}_3$).



$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 165.75, 160.32, 154.59, 152.43 (C1), 137.40 (C3), 133.15 (C11), 128.61 (C10), 128.25 (C4), 126.84, 126.14 (C9), 124.58 (C2), 121.35 (CH_3CN), 20.30 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 27.9$ Hz, $^{\text{a}}\text{PMe}_3$), 14.49 (t, $^1J_{\text{C,P}} = 13.7$ Hz, $^{\text{b}}\text{PMe}_3$), 5.49 (CH_3CN).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -0.96 (t, $^2J_{\text{PP}} = 31.4$ Hz, $^{\text{b}}\text{PMe}_3$), -4.02 (d, $^2J_{\text{PP}} = 31.5$ Hz, $^{\text{a}}\text{PMe}_3$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3396 (w), 3375 (w), 3245 (w), 3207 (w), 3109 (w), 3088 (w), 3060 (w), 2975 (w), 2910 (w), 2807 (w), 1647 (w), 1603 (m), 1559 (w), 1528 (w), 1504 (m), 1459 (m), 1414 (m), 1324 (w), 1299 (m), 1280 (m), 1234 (w), 1206 (w), 1186 (w), 1169 (w), 1139 (w), 1109 (w), 1092 (w), 1068 (w), 1026 (w), 1003 (w), 964 (m), 938 (s), 850 (m), 800 (m), 762 (m), 721 (s), 697 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{ClN}_4\text{P}_3\text{Ru}$ (+ 1 Molekül CH_3CN) (627.04 g/mol)

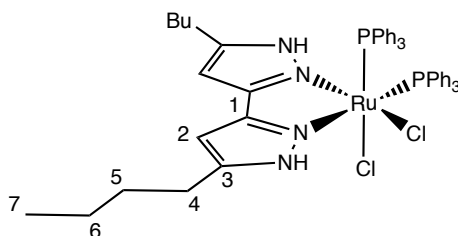
theor.: C: 45.97 % H: 6.27 % N: 11.17 %

exp.: C: 46.10 % H: 6.20 % N: 11.30 %

5.8 Synthese von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{BP-Bu})$ (41)

Zu einer Lösung aus 5,5'-Dibutyl-3,3'-bipyrazol (28.5 mg, 0.12 mmol) in THF (10 ml) wurde $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (27) (101.7 mg, 0.11 mmol) gegeben und für wenige Minuten zum Sieden erhitzt. Die abgekühlte Lösung wurde vorsichtig mit Pentan (50 ml) überschichtet und der sich dabei bildende Niederschlag abdekantiert, mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit und geringen Mengen des gebildeten Stoffs musste auf eine vollständige Charakterisierung verzichtet werden.

Ausbeute: Die Ausbeute wurde nicht näher bestimmt. Gelber Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.65 (s, 1H, NH), 7.81 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$ Hz, 6H, Ph), 7.57 (s, 1H, NH), 7.25 – 7.21 (m, 3H, Ph), 7.14 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 9H, Ph), 7.03 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 6H, Ph), 6.95 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, Ph), 6.18 (s, 1H, H2), 6.12 (s, 1H, H2'), 2.48 – 2.29 (m, 2H, H4), 2.16 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 2H, H4'), 1.55 – 1.45 (m, 2H, H5), 1.40 – 1.22 (m, 6H, H5', H6, H6'), 0.98 – 0.82 (m, 6H, H7, H7').

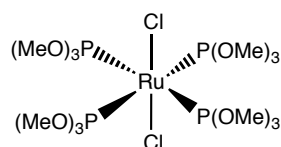
$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 44.56 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 31.8$ Hz, PPh_3), 41.12 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 30.6$ Hz, PPh_3).

5.9 Synthesevorschriften für die Trialkylphosphitkomplexe

5.9.1 Synthese von *trans*-{RuCl₂[P(OMe)₃]₄} (42)

Die Synthese erfolgte durch die direkte Umsetzung von RuCl₃·xH₂O (1.3 g, 4.6 mmol) in Trimethylphosphit P(OMe)₃ (12.5 ml, 0.106 mol) ohne Lösungsmittel. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wurde zu dem grün-gelben Reaktionsgemisch Natriumborhydrid (0.5 g, 13.2 mmol) hinzugegeben und für weitere 5 min gerührt. Das nun gelbe Reaktionsgemisch wurde abfiltriert, auf 60 % im Vakuum reduziert und das Filtrat über Nacht im Kühlfach aufbewahrt. Die dabei gebildeten gelben Kristalle wurden abdekantiert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte durch Umkristallisation aus Hexan als gelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 1.79 g (2.68 mmol, 58 %) gelbe Kristalle.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 3.84 (t, ³J_{P,H} = 4.7 Hz).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 53.30.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 129.49 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2948 (w), 2848 (w), 1461 (w), 1436 (w), 1177 (w), 1054 (s), 1040 (s), 1009 (s), 777 (s), 761 (s), 720 (s).

Elementaranalyse: C₁₂H₃₆Cl₂O₁₂P₄Ru (668.28 g/mol)

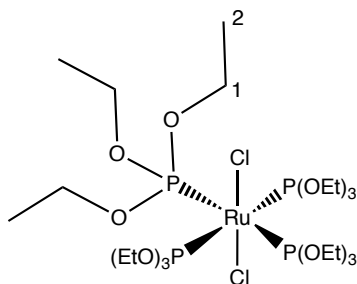
theor.: C: 21.57 % H: 5.43 %

exp.: C: 21.68 % H: 5.42 %

5.9.2 Synthese von *trans*-{RuCl₂[P(OEt)₃]₄} (43)

Die Synthese erfolgte analog zu *trans*-{RuCl₂[P(OMe)₃]₄} (42) aus RuCl₃·xH₂O (1.3 g, 4.6 mmol), P(OEt)₃ (12.5 ml, 74.4 mmol) und NaBH₄ (0.5 g, 13.2 mmol). Das Produkt konnte durch Umkristallisation aus Hexan als gelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 2.33 g (2.79 mmol, 61 %) gelbe Kristalle.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.21 (q, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 2H, H1), 1.22 (t, ³J_{H,H} = 7.1 Hz, 3H, H2).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 61.13 (C1), 16.34 (C2).

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 127.75 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2979 (w), 2928 (w), 2900 (w), 2866 (w), 1739 (w), 1728 (w), 1477 (w), 1440 (w), 1386 (w), 1362 (w), 1230 (w), 1218 (w), 1207 (w), 1157 (w), 1096 (w), 1022 (s), 932 (s), 806 (w), 767 (s), 727 (s).

Elementaranalyse: C₂₄H₆₀Cl₂O₁₂P₄Ru (836.60 g/mol)

theor.: C: 34.46 % H: 7.23 %

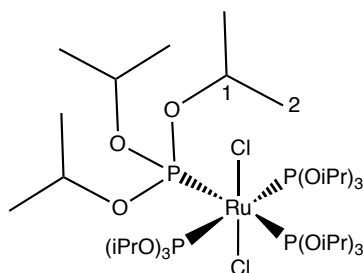
exp.: C: 34.63 % H: 6.78 %

5.9.3 Synthese von *trans*-{RuCl₂[P(OiPr)₃]₄} (44)

Die Synthese erfolgte leicht abgewandelt zur Synthese von *trans*-{RuCl₂[P(OMe)₃]₄} (42). RuCl₃·xH₂O (280.8 mg, 1.0 mmol) wurde in 10 ml entgastem Isopropanol gelöst und für 45 min gerührt. Anschließend wurde P(OiPr)₃ (3.2 ml, 14.0 mmol) hinzugegeben und für 24 h unter Schutzgasatmosphäre und Lichtausschluß gerührt. Bei 0 °C wurde NaBH₄ (264.8 mg, 7.0 mmol) aufgeteilt

auf 5 Portionen hinzugegeben und für weitere 5 h gerührt. Nach der Filtration wurde das Filtrat im Vakuum aufkonzentriert und kühl gestellt. Die dabei entstandenen Kristalle wurden abdekantiert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte durch Umkristallisation aus Hexan als gelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 421.3 mg (0.42 mmol, 42 %) gelbe Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.93 (m, 12H, H1), 1.57 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.4$ Hz, 72H, H2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 71.02 (C1), 25.18 (C2).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 126.63 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2986 (w), 2919 (w), 2904 (w), 1638 (w), 1410 (w), 1379 (m), 1296 (w), 1283 (w), 1276 (w), 1170 (w), 1135 (w), 1097 (m), 1003 (m), 973 (m), 940 (s), 876 (s), 862 (s), 820 (w), 806 (w), 793 (w), 784 (w), 722 (s), 693 (m), 672 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{Cl}_2\text{O}_{12}\text{P}_4\text{Ru}$ (1004.92 g/mol)

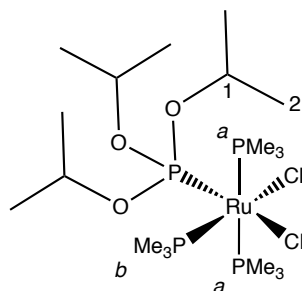
theor.: C: 43.03 % H: 8.43 %

exp.: C: 42.87 % H: 8.67 %

5.9.4 Synthese von $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_3\text{P}(\text{OiPr})_3$ (45)

Zu einer Lösung aus *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (189.9 mg, 0.25 mmol) in Dichlormethan (15 ml) wurde $\text{P}(\text{OiPr})_3$ (1.42 ml, 6.21 mmol) hinzugegeben und für 20 min auf 50 °C erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde im Vakuum auf ca. 5 ml aufkonzentriert. Die dabei entstandenen, orangefarbenen Kristalle wurden abdekantiert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: Die Ausbeute wurde nicht näher bestimmt. Orangefarbene Kristalle (mit *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] (**28**) verunreinigt).



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.98 – 4.90 (m, 3H, H1), 1.57 (t, ³J_{H,H} = 3.4 Hz, 21H, PMe₃), 1.48 (s, 6H, PMe₃), 1.36 (d, ³J_{H,H} = 6.1 Hz, 18H, H2). Verunreinigt mit *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] bei 1.50 ppm.

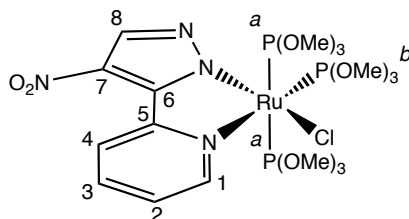
¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 70.93 (d, ²J_{C,P} = 11.4 Hz, C1), 25.28 (d, ³J_{C,P} = 3.4 Hz, C2), 22.33 (d, ³J_{C,P} = 31.7 Hz, ^aPMe₃), 18.36 (t, ³J_{C,P} = 14.4 Hz, ^bPMe₃). Keine Verunreinigung beobachtet.

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 129.90 (dt, ²J_{PP} = 55.7 Hz, ²J_{PP} = 44.1 Hz, P(OiPr)₃), 10.02 (dt, ²J_{PP} = 55.9 Hz, ²J_{PP} = 32.1 Hz, ^bPMe₃); -9.17 (dd, ²J_{PP} = 43.9 Hz, ²J_{PP} = 32.1 Hz, ^aPMe₃). Verunreinigt mit *trans*-[RuCl₂(PMe₃)₄] bei -6.52 ppm.

5.9.5 Synthese von RuCl[P(OMe)₃]₃(PP–NO₂) (**46**)

Die Synthese erfolgte analog zu RuCl(PMe₃)₃(PP–Me) (**30**) aus 2-(4-Nitropyrazol-5-yl)pyridin (**14**) (38.0 mg, 0.2 mmol), DBU (0.05 ml, 0.34 mmol) und *trans*-{RuCl₂[P(OMe)₃]₄} (**42**) (133.7 mg, 0.2 mmol) als Ausgangskomplex. Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 20.7 mg (0.03 mmol, 15 %) orangefarbener Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.64 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Hz, 1H, H1), 9.09 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 0.7$ Hz, 1H, H4), 8.25 (s, 1H, H8), 7.90 (td, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1H, H3), 7.36 (ddt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz, 1H, H2), 3.92 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.4$ Hz, 9H, $^b\text{P}(\text{OMe})_3$), 3.35 (t, $^3J_{\text{H,P}} = 5.2$ Hz, 18H, $^a\text{P}(\text{OMe})_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 152.63 (C5), 152.06 (C1), 144.93 (C6), 141.72 (C8), 137.36 (C3), 133.44 (C7), 122.57 (C2), 122.16 (C4), 53.28 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 8.1$ Hz, $^a\text{P}(\text{OMe})_3$), 52.34 (t, $^2J_{\text{C,P}} = 2.7$ Hz, $^b\text{P}(\text{OMe})_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 145.83 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 63.9$ Hz, $^b\text{P}(\text{OMe})_3$), 125.53 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 63.6$ Hz, $^a\text{P}(\text{OMe})_3$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (41 MHz, CDCl_3 , HMBC): δ [ppm] = -65.77 (s, N1), -154.47 (s, N_{py}), -157.38 (s, N2).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2975 (w), 2910 (w), 1648 (w), 1598 (w), 1515 (w), 1468 (m), 1444 (m), 1425 (m), 1380 (s), 1339 (m), 1299 (m), 1282 (m), 1250 (m), 1226 (w), 1207 (m), 1152 (s), 1114 (m), 1092 (m), 1055 (w), 1030 (w), 1000 (w), 932 (s), 848 (m), 821 (m), 783 (m), 755 (m), 720 (s).

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{ClN}_4\text{O}_{11}\text{P}_3\text{Ru}$ (687.90 g/mol)

theor.: C: 29.26 % H: 4.62 % N: 8.03 %

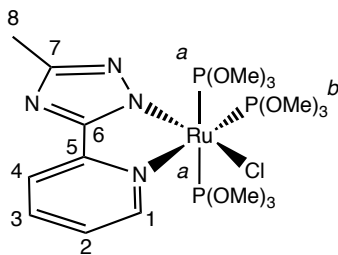
exp.: C: 28.98 % H: 4.50 % N: 8.01 %

5.9.6 Synthese von $\text{RuCl}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{TP-Me})$ (47)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{PP-NO}_2)$ (46) aus 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (18) (32.0 mg, 0.2 mmol), DBU (0.05 ml, 0.34 mmol) und *trans*- $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\}$ (42) (133.7 mg, 0.2 mmol). Das Produkt wurde nach Umkristallisation aus Acetonitril als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 28.9 mg (0.04 mmol, 21 %) gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$ Hz, 1H, H1), 8.91 (s, 1H, H4), 8.01 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H, H3), 7.52 – 7.43 (m, 1H, H2), 3.91 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.6$ Hz, 9H, $^b\text{P}(\text{OMe})_3$), 3.40 (t, $^3J_{\text{P,H}} = 5.2$ Hz, 18H, $^a\text{P}(\text{OMe})_3$), 2.61 (s, 3H, H8).



$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 151.62 (C1), 138.33 (C3), 123.85 (C4), 53.22 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 7.5$ Hz, $^a\text{P}(\text{OMe})_3$), 52.64 (t, $^2J_{\text{C,P}} = 3.0$ Hz, $^b\text{P}(\text{OMe})_3$), 29.84 (C8).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): 145.85 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 64.9$ Hz, $^b\text{P}(\text{OMe})_3$), 123.71 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 64.5$ Hz, $^a\text{P}(\text{OMe})_3$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2961 (w), 2848 (w), 1616 (w), 1522 (w), 1514 (w), 1448 (w), 1260 (m), 1179 (w), 1148 (w), 1072 (m), 1007 (s), 924 (w), 906 (w), 864 (w), 780 (s), 718 (s), 678 (m)

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{ClN}_4\text{O}_9\text{P}_3\text{Ru}$ (667.92 g/mol)

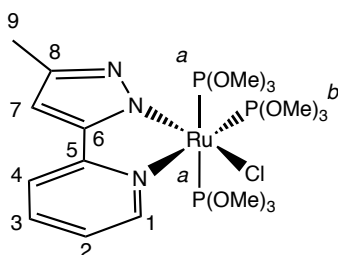
theor.: C: 30.64 % H: 5.08 % N: 8.50 %

exp.: C: 30.57 % H: 5.13 % N: 8.39 %

5.9.7 Synthese von $\text{RuCl}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{PP-Me})$ (**48**)

Die Synthese erfolgte analog zu $\text{RuCl}[\text{P}(\text{OMe})_3]_3(\text{PP-NO}_2)$ (**46**) aus 2-(5-Methylpyrazol-5-yl)pyridin (**3**) (34.6 mg, 0.4 mmol), DBU (0.10 ml, 0.68 mmol) und $\text{trans-}\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\}$ (**42**) (267.3 mg, 0.4 mmol). Das Produkt konnte trotz mehrfacher Umkristallisation aus Acetonitril nicht vollständig gereinigt werden, weshalb auf eine vollständige Charakterisierung verzichtet werden musste.

Ausbeute: Die Ausbeute wurde nicht näher bestimmt. Gelber Feststoff (zu ca. 5 % mit $\text{trans-}\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\}$ (**42**) verunreinigt).



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.49 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, 1H, H1), 7.91 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H, H3), 7.74 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1H, H4), 7.41 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 1H, H2), 6.58 (s, 1H, H7), 4.11 (d, $^3J_{\text{P,H}} = 10.6$ Hz, 9H, $^b\text{P}(\text{OMe})_3$), 3.39 (t, $^3J_{\text{H,P}} = 5.2$ Hz, 18H, $^a\text{P}(\text{OMe})_3$), 2.75 (s, 3H, H9).

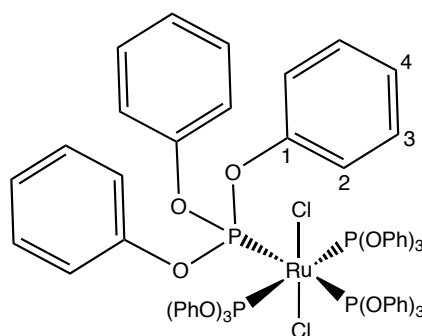
$^{13}\text{C-NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 152.04, 151.52 (C1), 146.51, 137.47 (C3), 122.76 (C2), 120.12 (C4), 103.65 (C7), 54.50 (d, $^2J_{\text{C,P}} = 9.2$ Hz, $^a\text{P}(\text{OMe})_3$), 52.59 (t, $^2J_{\text{C,P}} = 2.8$ Hz, $^b\text{P}(\text{OMe})_3$), 29.83 (C9), 12.88.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 140.05 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 62.2$ Hz, $^b\text{P}(\text{OMe})_3$), 129.46 (s, *trans*- $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\}$), 123.67 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 62.4$ Hz, $^a\text{P}(\text{OMe})_3$).

5.10 Synthese von *trans*-{RuCl₂[P(OPh)₃]₄} (49)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde RuCl₂(PPh₃)₃ (**27**) (750 mg, 0.61 mmol) in Dichlormethan (15 ml) suspendiert und mit Triphenylphosphit P(OPh)₃ (1.5 ml, 5.74 mmol) versetzt. Die braune Suspension wurde unter Rühren für 20 min auf 50 °C erhitzt, auf ca. 5 ml eingengt und mit Pentan (20 ml) überschichtet. An der Grenzschicht zwischen Pentan und Dichlormethan bildeten sich nach kurzer Zeit hellgelbe Kristalle. Nach Abschluss der Kristallisation wurden die so erhaltenen Kristalle entnommen, die Lösung erneut eingengt und mit Pentan überschichtet. Nach beendeter Kristallisation wurden die aus den verschiedenen Fraktionen erhaltenen Kristalle im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte durch Umkristallisation aus Hexan als hellgelbe Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: 413.8 mg (0.29 mmol, 48 %) hellgelbe Kristalle.



¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.08 – 6.81 (m).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 152.38 (C1), 128.83 (C3), 123.87 (C4), 122.13 (C2).

³¹P-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 110.93 (s).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3051 (w), 1588 (m), 1488 (s), 1454 (m), 1259 (w), 1210 (s), 1187 (s), 1180 (s), 1157 (s), 1094 (m), 1072 (m), 1024 (s), 1006 (m), 980 (w), 967 (w), 920 (s), 900 (s), 884 (s), 830 (m), 798 (m), 766 (s), 755 (s), 738 (s), 726 (s), 703 (s), 688 (s).

Elementaranalyse: C₇₂H₆₀Cl₂O₁₂P₄Ru (1413.11 g/mol)

theor.: C: 61.20 % H: 4.28 %

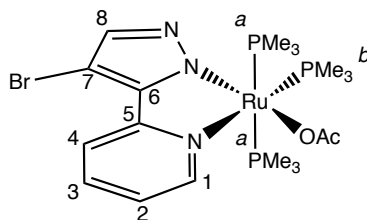
exp.: C: 61.00 % H: 4.34 %

5.11 Synthesevorschriften für die Ionenaustauschreaktionen

5.11.1 Synthese von $\text{Ru}(\text{OAc})(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Br})$ (**50**)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer Lösung aus $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Br})$ (**35**) (100.3 mg, 0.17 mmol) in Dichlormethan (15 ml) Silberacetat (28.8 mg, 0.17 mmol) hinzugegeben und für 15 min unter Rückfluss erhitzt. Der hierbei entstandene Feststoff wurde über einen Whatmann-Filter abfiltriert, das Filtrat auf ca. 25% im Vakuum aufkonzentriert und über Nacht im Kühlfach gelagert. Die gebildeten Kristalle wurden abdekantiert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist stark luftempfindlich.

Ausbeute: 33.0 mg (0.05 mmol, 32 %) orangefarbene Kristalle.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.7$ Hz, 1H, H1), 8.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz, 1H, H4), 7.73 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 1H, H3), 7.40 (s, 1H, H8), 7.13 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1H, H2), 1.93 (s, 3H, OAc), 1.56 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 8.5$ Hz, 9H, $^b\text{PMe}_3$), 0.83 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 3.0$ Hz, 18H, $^a\text{PMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 178.55, 154.36, 153.29 (C1), 142.46, 141.33 (C8), 135.75 (C3), 120.36 (C2), 118.26 (C4), 88.51 (C7), 24.87 (OAc), 19.97 (dt, $^1J_{\text{C,P}} = 26.6$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 2.5$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 15.20 (t, $^1J_{\text{C,P}} = 12.4$ Hz, $^b\text{PMe}_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 14.65 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 38.2$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -2.07 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 38.1$ Hz, $^a\text{PMe}_3$). Sowie Spuren von Zersetzungsprodukten.

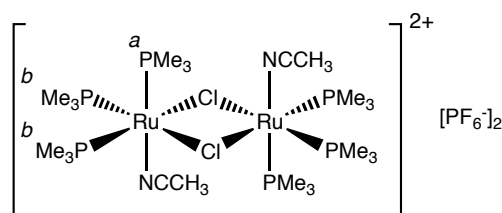
Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{35}\text{BrN}_3\text{O}_2\text{P}_3\text{Ru}$ (611.40 g/mol)

theor.:	C: 37.32 %	H: 5.77 %	N: 6.87 %
exp.:	C: 36.89 %	H: 5.35 %	N: 6.89 %

5.11.2 Synthese von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_2$ (51)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer Lösung aus *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (95.2 mg, 0.20 mmol) in Acetonitril (10 ml) Silberhexafluorophosphat (111.2 mg, 0.45 mmol) hinzugegeben und für 1 h zum Sieden erhitzt. Der hierbei entstandene Feststoff wurde über einen Whatmann-Filter abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats vollständig im Vakuum entfernt. Der hierbei zurückgebliebene Rückstand wurde mit wenig Chloroform gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: Die Ausbeute wurde nicht näher bestimmt. Hellgrauer Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 2.35 (s, 6H, CH_3), 1.52 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 3.4$ Hz, 36H, $^a\text{PMe}_3$), 1.44 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 9.5$ Hz, 18H, $^b\text{PMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 127.44 (CH_3CN), 18.27 (d, $^1J_{\text{C,P}} = 32.8$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), 15.27 (t, $^1J_{\text{C,P}} = 14.7$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 4.53 (CH_3N).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 9.35 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 32.6$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), -8.27 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 32.6$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), -134.14 – -154.95 (m, PF_6).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1429 (w), 1322 (w), 1298 (w), 1290 (w), 1136 (w), 950 (m), 876 (w), 865 (m), 828 (s), 742 (m), 731 (m), 686 (w), 672 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_8\text{Ru}_2$ (1101.99 g/mol)

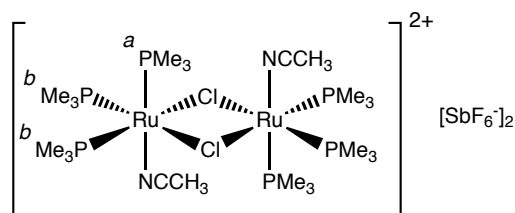
theor.: C: 23.99 % H: 5.49 % N: 2.54 %

exp.: C: 23.56 % H: 5.76 % N: 2.83 %

5.11.3 Synthese von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})_2(\text{SbF}_6)_2]$ (**52**)

Die Synthese erfolgte analog zu $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})_2(\text{PF}_6)_2]$ (**51**) aus *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (95.2 mg, 0.20 mmol) und Silberhexafluoroantimonat (151.2 mg, 0.44 mmol). Das Produkt konnte als hellgrauer Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: Die Ausbeute wurde nicht näher bestimmt. Hellgrauer Feststoff.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 2.35 (s, 6H, CH_3), 1.57 – 1.48 (m, 36H, $^a\text{PMe}_3$), 1.44 (d, $^2J_{\text{H,P}}$ = 9.5 Hz, 18H, $^b\text{PMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 127.41 (CH_3CN), 18.26 (d, $^1J_{\text{C,P}}$ = 33.0 Hz, $^b\text{PMe}_3$), 15.26 (t, $^1J_{\text{C,P}}$ = 14.7 Hz, $^a\text{PMe}_3$), 4.50 (CH_3N).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 9.30 ($^a\text{PMe}_3$), -8.28 (d, $^2J_{\text{P,P}}$ = 31.4 Hz, $^b\text{PMe}_3$).

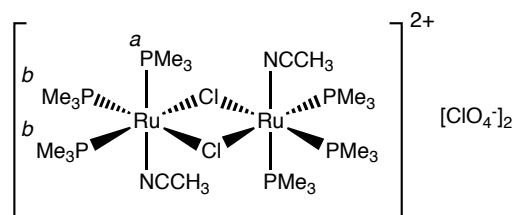
IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 1427 (w), 1298 (w), 948 (m), 860 (w), 732 (w).

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{P}_6\text{Ru}_2\text{Sb}_2$ (1281.85 g/mol)

theor.:	C: 20.59 %	H: 4.71 %	N: 2.18 %
exp.:	C: 20.23 %	H: 4.65 %	N: 3.01 %

5.11.4 Synthese von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})_2(\text{ClO}_4)_2]$ (**53**)

Die Synthese erfolgte analog zu $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{CH}_3\text{CN})(\mu\text{-Cl})_2(\text{PF}_6)_2]$ (**51**) aus *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_4]$ (**28**) (95.2 mg, 0.20 mmol) und Silberperchlorat (54.6 mg, 0.24 mmol). Das Produkt konnte als hellgrauer Feststoff erhalten werden.



Ausbeute: Die Ausbeute wurde nicht näher bestimmt. Hellgrauer Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 2.42 (s, 6H, CH_3), 1.55 (t, $^2J_{\text{H,P}} = 3.0$ Hz, 36H, $^a\text{PMe}_3$), 1.42 (d, $^2J_{\text{H,P}} = 8.0$ Hz, 18H, $^b\text{PMe}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 18.31 (dt, $^1J_{\text{C,P}} = 33.1$ Hz, $^3J_{\text{C,P}} = 2.6$ Hz, $^b\text{PMe}_3$), 15.31 (t, $^1J_{\text{C,P}} = 14.7$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), 4.60 (CH_3N).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 9.38 (t, $^2J_{\text{P,P}} = 32.5$ Hz, $^a\text{PMe}_3$), -8.23 (d, $^2J_{\text{P,P}} = 32.6$ Hz, $^b\text{PMe}_3$).

IR: $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2994 (w), 2965 (w), 2918 (w), 1426 (w), 1312 (w), 1292 (w), 1261 (w), 1076 (s), 1033 (m), 978 (w), 947 (s), 860 (m), 798 (m), 730 (m), 720 (m), 672 (m).

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{60}\text{Cl}_4\text{N}_2\text{O}_8\text{P}_6\text{Ru}_2$ (1009.96 g/mol)

theor.: C: 26.15 % H: 5.98 % N: 2.77 %

exp.: C: 25.87 % H: 5.63 % N: 2.89 %

5.11.5 Synthese von $\{\text{RuCl}[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\}(\text{PF}_6)$ (54)

Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer Lösung aus *trans*- $\{\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{OMe})_3]_4\}$ (**42**) (133.4 mg, 0.20 mmol) in Acetonitril (15 ml) Silberhexafluorophosphat (51.2 mg, 0.20 mmol) hinzugegeben und für 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Der hierbei entstandene Feststoff wurde über einen Whatmann-Filter abfiltriert, das Filtrat auf ca. 25% im Vakuum aufkonzentriert und über Nacht kühl gelagert. Der gebildete kristalline Feststoff wurde abdekantiert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt ist auch unter Schutzgasatmosphäre nur kurzzeitig stabil.

Ausbeute: 15.6 mg (0.02 mmol, 10 %) gelber Feststoff.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 3.82 – 3.74 ($\text{P}(\text{OCH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (101 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 53.73 ($\text{P}(\text{OCH}_3)_3$).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 127.87 (s, $\text{P}(\text{OMe})_3$), -144.65 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 706.4$ Hz, PF_6).

Elementaranalyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{ClF}_6\text{O}_{12}\text{P}_5\text{Ru}$ (777.79 g/mol)

theor.: C: 18.53 % H: 4.67 %

exp.: C: 17.98 % H: 4.97 %

5.12 Vorschriften der Katalyseexperimente

5.12.1 Hydrierung von CO₂

Die Hydrierungen wurden in dem oben beschriebenen Hochdruckautoklaven durchgeführt. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Sets an Reaktionsparametern verwendet (Tabelle 5.1). Die Arbeitsabläufe waren bei beiden Methoden identisch.

Tabelle 5.1: Reaktionsparameter der Hydrierung von CO₂.

	Parameterset 1	Parameterset 2
$n(\text{Komplex})$ [mmol]	0.01	0.01
$n(\text{DBU})$ [mmol]	5.0	65.7
$n(\text{C}_6\text{F}_5\text{OH})$ [mmol]	0.14	0.14
$m(\text{CO}_2)$ [g]	20	20
$p(\text{H}_2)$ [bar]	70	70
$p(\text{Reaktion})$ [bar]	170	170
T [°C]	100	100
t [h]	1	4

Zur Durchführung der Reaktion wurden nacheinander DBU, Pentafluorphenol, wasserfreies, festes CO₂ und der zu untersuchende Komplex in den Autoklaven gefüllt, dieser sofort verschlossen und über ein Rückschlagventil mit Wasserstoffgas befüllt. Anschließend wurde der Autoklav in einen ihn dicht umschließenden und beheizten Aluminiumblock gestellt. Nach 15 min stellte sich im Inneren des Autoklaven die gewünschte Reaktionstemperatur und -druck ein, welche über die gesamte Reaktionszeit unverändert aufrechterhalten wurden. Die Mischung wurde hierbei konstant bei 300 U/min gerührt. Zum Beenden der Reaktion wurde der Autoklav aus dem Aluminiumblock entnommen und in einem Eisbad schnell auf 5 °C abgekühlt und belüftet. Der Reaktorinhalt wurde anschließend in CDCl₃ gelöst und die Ausbeute mittels ¹H-NMR bestimmt. Hierbei diente die Fläche eines charakteristischen Protonensignals (2.4 ppm) des DBUs als Referenzwert, welcher in Relation zur Fläche des Signals des Formiatprotons direkt die Ausbeute wiedergab (Abbildung 5.1). Zusätzlich wurde sich der Umstand zu Nutze gemacht, dass die Signale des DBU-Formiat-Salzes sich in ihrer Lage nur geringfügig zu denen der reinen Komponenten verschieben. Die Abweichung bei der Bestimmung der Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren ±2 %.

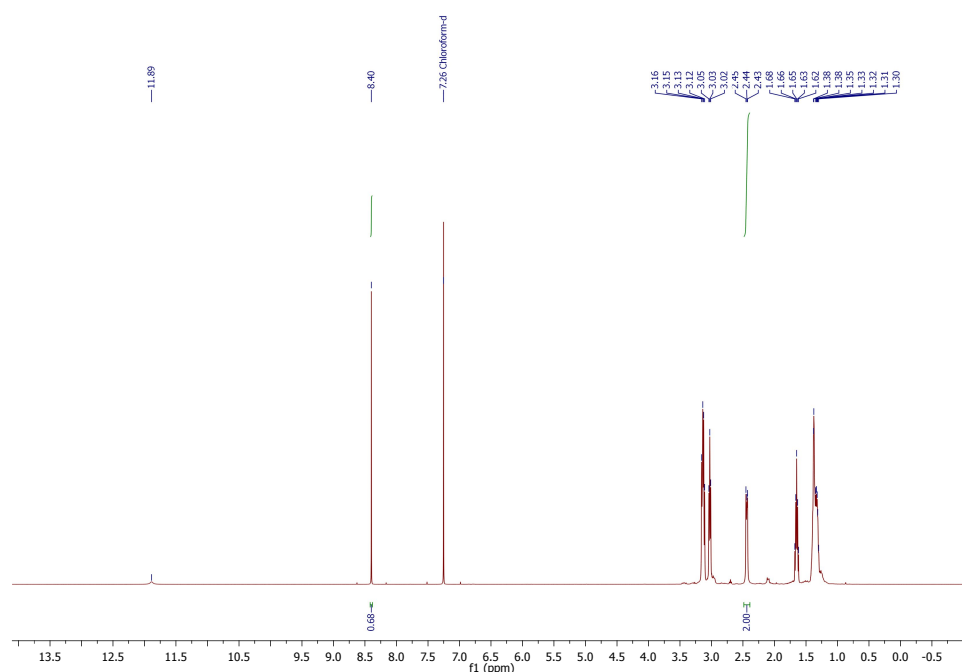
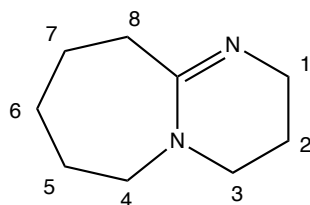


Abbildung 5.1: Beispiel einer ^1H -NMR-Messung zur Bestimmung der Ausbeute, hier 68%.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.40 (s, HCOO^-), 3.25 – 3.09 (m, 4H, H3, H4), 3.03 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, 2H, H1), 2.49 – 2.37 (m, 2H, **H8**), 1.71 – 1.58 (m, 2H, H2), 1.41 – 1.29 (m, 6H, H5, H6, H7).

5.12.2 Transfer-Hydrierung von Acetophenon

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler wurde unter Schutzgasatmosphäre der zu untersuchende Komplex (0.01 mmol) in trockenem Isopropanol (15 ml) gelöst und auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden Acetophenon ($0.60\ \mu\text{l}$, 5.1 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (28 mg, 0.25 mmol) hinzugegeben und für die gewünschte Zeit bei 80°C gerührt. Zur Ermittlung der entsprechenden Ausbeuten wurden in regelmäßigen Abständen Proben von ca. 0.5 ml der Reaktionsmischung im Stick-

stoffgegenstrom entnommen, filtriert und die entsprechenden Konzentrationen mittels GC/MS bestimmt.

5.13 Vorgehen bei den theoretischen Berechnungen des Reaktionsmechanismus

Die Berechnungen der optimierten Strukturen wurden auf Basis der Dichtefunktionaltheorie und dem Funktional B3LYP durchgeführt.^[137] Für alle Atome außer Ruthenium wurde der Basissatz TZVP verwendet.^[138, 139] Für die Berechnung von Ruthenium wurde der Basissatz def-TZVP, bei dem die 28 Rumpfelektronen durch ein effektives Kernpotential beschrieben werden, genutzt.^[140] Die Berechnungen erfolgten ausgehend von den erhaltenen Koordinaten der vorausgegangenen Röntgenstrukturaufklärungen.

Zur Berechnung der optimierten Strukturen in der Gasphase wurden die Programmpakete Gaussian09 und TURBOMOLE verwendet.^[141, 142] Bei diesem Vorgehen interagierten beide Programme derart miteinander, dass TURBOMOLE die quantenmechanischen Berechnungen und Gaussian die Optimierungsschritte übernahm.

Bei den hier gezeigten Übergangszuständen, welche mit den Methoden QST2, QST3 und TS ermittelt wurden, wurde darauf geachtet dass die Frequenzberechnung der jeweiligen Struktur genau eine negative Frequenz ergab. Zur Validierung des so ermittelten Übergangszustandes wurde anschließend eine IRC-Rechnung durchgeführt, welche die Strukturen entlang der intrinsischen Reaktionskoordinate berechnete. Stimmt die so erhaltenen Endstrukturen mit den benachbarten optimierten Strukturen überein, wurde der Übergangszustand angenommen. Auch zur Berechnung der Übergangszustände wurde die Kombination aus den Programmen Gaussian09 und TURBOMOLE verwendet.

Ausgehend von den so erhaltenen Gasphasenstrukturen wurden mittels Gaussian09 die freien Energien unter Reaktionsbedingungen durch entsprechende Frequenzberechnungen ermittelt. Zur Simulation von überkritischem CO₂ als Lösungsmittel wurde die COSMO-Methode angewendet.^[143] Der Wert der hierbei benötigten Dielektrizitätskonstante wurde entsprechend der Literatur auf $\epsilon = 1.3$ festgelegt.^[43] Um den Reaktionsbedingungen im Experiment möglichst nahe zu kommen wurden die Berechnungen bei einer Temperatur von $T = 373$ K und bei einem Druck von $p = 167$ atm resp. 170 bar durchgeführt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [2] M. Aresta (Ed.), *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2010**.
- [3] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6254–6257.
- [4] D. P. Tans, NOAA/ESRL, (25. Juli 2012). www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/.
- [5] R. Pachauri, A. Reisinger, *Climate Change 2007: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), **2007**.
- [6] *International Energy Outlook 2011 (DOE/EIA-0484)*, Department of Energy (U.S.), Energy Information Administration, **2011**.
- [7] Xu, J. A. Moulijn, *Energ. Fuel.* **1996**, *10*, 305–325.
- [8] *World Energy Outlook 2009*, International Energy Agency / OECD, **2009**.
- [9] A. Bazzanella, D. Krämer, M. Peters, *Nachr. Chem.* **2010**, *58*, 1226–1230.
- [10] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703–3727.
- [11] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.
- [12] *Energiekonzept 2050 – Eine Vision für ein nachhaltiges Energiekonzept auf Basis von Energieeffizienz und 100 % erneuerbaren Energien*, Forschungsverbund Erneuerbare Energien, **2010**.
- [13] A. Baiker, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 751–762.
- [14] C. S. Chen, J. H. Wu, T. W. Lai, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 15021–15028.
- [15] C. Hao, S. Wang, M. Li, L. Kang, X. Ma, *Catal. Today* **2011**, *160*, 184–190.
- [16] F. C. Meunier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4053–4054.

- [17] D. Preti, C. Resta, S. Squarcialupi, G. Fachinetti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12551–12554.
- [18] D. Theleritis, S. Souentie, A. Siokou, A. Katsaounis, C. G. Vayenas, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 770–780.
- [19] P. G. Jessop, *Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**, chapter 17, pp. 489–511.
- [20] P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425–2442.
- [21] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272.
- [22] W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207–2221.
- [23] S. Riduan, Y. Zhang, J. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322–3325.
- [24] A. Boddien, B. Loges, H. Junge, M. Beller, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 751–758.
- [25] S. Enthaler, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 801–804.
- [26] F. Joó, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 805–808.
- [27] T. C. Johnson, D. J. Morris, M. Wills, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 81–88.
- [28] P. Stephenson, B. Kondor, P. Licence, K. Scovell, S. Ross, M. Poliakoff, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1605–1610.
- [29] Z. Zhang, Y. Xie, W. Li, S. Hu, J. Song, T. Jiang, B. Han, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1143–1145.
- [30] Z. Zhang, S. Hu, J. Song, W. Li, G. Yang, B. Han, *ChemSusChem* **2009**, *2*, 234–238.
- [31] P. G. Jessop, *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *38*, 211–231.
- [32] B. Loges, A. Boddien, H. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3962–3965.
- [33] C. Fellay, P. Dyson, G. Laurenczy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3966–3968.
- [34] P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7963–7971.
- [35] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, *5*, 863–864.
- [36] E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 623–624.
- [37] F. Gassner, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1465–1466.

-
- [38] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231–233.
- [39] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 344–355.
- [40] C.-C. Tai, J. Pitts, J. C. Linehan, A. D. Main, P. Munshi, P. G. Jessop, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 1606–1614.
- [41] W. Leitner in *Modern Solvents in Organic Synthesis*, Vol. 206 of *Topics in Current Chemistry*, Springer Berlin / Heidelberg, **1999**, pp. 107–132.
- [42] S. Pitter, E. Dinjus, C. Ionescu, C. Maniut, P. Makarczyk, F. Patcas in *Regulated Systems for Multiphase Catalysis*, Vol. 23 of *Topics in Organometallic Chemistry*, Springer Berlin / Heidelberg, **2008**, pp. 109–147.
- [43] Y. Zhang, J. Yang, Y.-X. Yu, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13375–13382.
- [44] S. Angus, B. Armstrong, K. M. de Reuck, *International Thermodynamic Tables of the Fluid State: Carbon Dioxide*, IUPAC, Pergamon Press, Oxford, **1976**.
- [45] J. C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5117–5124.
- [46] C.-C. Tai, T. Chang, B. Roller, P. G. Jessop, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7340–7341.
- [47] S. M. Ng, C. Yin, C. H. Yeung, T. C. Chan, C. P. Lau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2004, 1788–1793.
- [48] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *Organometallics* **2007**, 26, 702–712.
- [49] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14168–14169.
- [50] T. Burgemeister, F. Kastner, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 781–783.
- [51] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 257–266.
- [52] N. N. Ezhova, N. V. Kolesnichenko, A. V. Bulygin, E. V. Slivinskii, S. Han, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, 51, 2165–2169.
- [53] E. Lindner, B. Keppeler, P. Wegner, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, 258, 97–100.
- [54] R. Fornika, H. Gorls, B. Seemann, W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1479–1481.
- [55] Y. Gao, J. K. Kuncheria, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt, G. P. A. Yap, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3212–3217.

- [56] J. Z. Zhang, Z. Li, H. Wang, C. Y. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *112*, 9–14.
- [57] C. Yin, Z. Xu, S.-Y. Yang, S. M. Ng, K. Y. Wong, Z. Lin, C. P. Lau, *Organometallics* **2001**, *20*, 1216–1222.
- [58] C. P. Lau, Y. Z. Chen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, *101*, 33–36.
- [59] M. Khan, S. Halligudi, S. Shukla, *J. Mol. Catal.* **1989**, *57*, 47–60.
- [60] J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó, *Appl. Catal., A* **2003**, *255*, 59–67.
- [61] T.-T. Thai, B. Therrien, G. Süß-Fink, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3973–3981.
- [62] S. Sanz, A. Azua, E. Peris, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6339–6343.
- [63] Y. Zhang, J. Fei, Y. Yu, X. Zheng, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 643–646.
- [64] M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, *13*, 407–409.
- [65] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8851–8852.
- [66] O. Kröcher, R. A. Köppel, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1997**, 453–454.
- [67] Y. Kayaki, Y. Shimokawatoko, T. Ikariya, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 5791–5797.
- [68] O. Kröcher, R. A. Köppel, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1996**, 1497–1498.
- [69] O. Kröcher, R. A. Köppel, M. Fröba, A. Baiker, *J. Catal.* **1998**, *178*, 284–298.
- [70] L. Schmid, M. Rohr, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1999**, 2303–2304.
- [71] F. Liu, M. B. Abrams, R. T. Baker, W. Tumas, *Chem. Commun.* **2001**, 433–434.
- [72] W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373–2379.
- [73] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem.–Eur. J.* **1997**, *3*, 696–705.
- [74] R. Fusco, *Chemistry of Heterocyclic Compounds: Pyrazoles, Pyrazolines, Pyrazolidines, Indazoles and Condensed Rings, Vol. 22*, (Eds. Wiley, R. H.) Wiley, USA, **1967**, chapter 1, pp. 1–174.
- [75] K. Muller, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2008**.
- [76] A. Fürst, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta.* **1990**, *229*, 17–25.
- [77] E. Pretsch, A. Fürst, M. Badertscher, R. Bürgin, M. E. Munk, *J. Chem. Inf. Model.* **1992**, *32*, 291–295.

-
- [78] E. Orselli, G. S. Kottas, A. E. Konradsson, P. Coppo, R. Fröhlich, L. De Cola, A. van Dijken, M. Büchel, H. Börner, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11082–11093.
- [79] J. Roppe, N. D. Smith, D. Huang, L. Tehrani, B. Wang, J. Anderson, J. Brodtkin, J. Chung, X. Jiang, C. King, B. Munoz, M. A. Varney, P. Prasit, N. D. P. Cosford, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4645–4648.
- [80] F. H. Case, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 931–933.
- [81] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2000**.
- [82] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [83] T. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945–956.
- [84] L. Ruiz-Ramirez, T. A. Stephenson, E. S. Switkes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1770–1782.
- [85] T. Jozak, *Doktorarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, **2011**.
- [86] R. A. Jones, G. Wilkinson, I. J. Colquhoun, W. McFarlane, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2480–2487.
- [87] R. A. Jones, F. M. Real, G. Wilkinson, A. M. R. Galas, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 511–518.
- [88] W. Wolfsberger, H. Schmidbaur, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1974**, *4*, 149–156.
- [89] R. Hage, R. Prins, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, J. G. Vos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1389–1395.
- [90] S. Fanni, T. E. Keyes, C. M. O'Connor, H. Hughes, R. Wang, J. G. Vos, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 77–86.
- [91] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953–2956.
- [92] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2956–2965.
- [93] N. S. Gonçalves, S. E. Mazzetto, *Trans. Met. Chem.* **2002**, *27*, 646–650.
- [94] W. G. Peet, D. H. Gerlach, D. D. Titus, *Hydride Complexes of Iron(II) and Ruthenium(II)*, Vol. 15 of *Inorg. Synth.*, (Eds. Parshall, G. W.) John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **1974**, chapter II Metal Complexes of Dinitrogen and of Hydrogen, pp. 38–42.

- [95] M. Esmeraldo, N. Gonçalves, M. Rios, G. Mele, L. Vasconcellos, S. Mazzetto, *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, *184*, 265–272.
- [96] J. J. Levison, S. D. Robinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 639–643.
- [97] M. W. Farlow, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 2222–2223.
- [98] Y.-y. Ohnishi, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *Organometallics* **2006**, *25*, 3352–3363.
- [99] C. A. Thomas, R. J. Bonilla, Y. Huang, P. G. Jessop, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 719–724.
- [100] L. Schmid, M. S. Schneider, D. Engel, A. Baiker, *Catal. Lett.* **2003**, *88*, 105–113.
- [101] R. Mason, D. Meek, G. Scollary, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *16*, L11–L12.
- [102] T. B. Rauchfuss (Ed.), *Inorganic Syntheses, Vol. 35*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2010**, chapter 8. Ruthenium Complexes.
- [103] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022.
- [104] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73.
- [105] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931–7944.
- [106] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102.
- [107] T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675–2676.
- [108] T. Zweifel, D. Scheschkewitz, T. Ott, M. Vogt, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 5561–5576.
- [109] T. Jozak, D. Zabel, A. Schubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5135–5145.
- [110] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73.
- [111] K. Muñoz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6622–6627.
- [112] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201–2237.
- [113] M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466–1478.
- [114] C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñoz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490–13503.
- [115] M. Lei, W. Zhang, Y. Chen, Y. Tang, *Organometallics* **2010**, *29*, 543–548.

-
- [116] R. Tanaka, M. Yamashita, L. W. Chung, K. Morokuma, K. Nozaki, *Organometallics* **2011**, *30*, 6742–6750.
- [117] F. Hutschka, A. Dedieu, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1905–1908.
- [118] Y. Musashi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3867–3877.
- [119] Y.-y. Ohnishi, T. Matsunaga, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4021–4032.
- [120] D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063–2096.
- [121] C. Elschenbroich, *Organometallchemie 6th ed.*, B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2008**.
- [122] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 120–128.
- [123] S. Kozuch, S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 101–110.
- [124] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [125] C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790–792.
- [126] K. Abdur-Rashid, R. Abbel, A. Hadzovic, A. J. Lough, R. H. Morris, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2483–2492.
- [127] S. Burling, M. Whittlesey, J. Williams, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 591–594.
- [128] X. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3272–3296.
- [129] U. L. Dharmasena, H. M. Foucault, E. N. dos Santos, D. E. Fogg, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 1056–1058.
- [130] M. B. France, R. A. Paciello, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4739–4741.
- [131] K. Schwetlick, *Organikum*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2009**.
- [132] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [133] H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3075–3078.
- [134] R. J. Bartlett, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *32*, 359–401.
- [135] R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1697–1708.

- [136] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [137] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372–1377.
- [138] A. Schafer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [139] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [140] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [141] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision B.1*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [142] *TURBOMOLE V6.4 2012*, TURBOMOLE GmbH University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH 1989–2007. <http://www.turbomole.com>.
- [143] A. Klamt, G. Schuurmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten

Im Folgenden sind die Aufnahmeparameter aller im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Kristallstrukturen aufgelistet. Die vollständigen Daten sind dem beigefügten Datenträger zu entnehmen. Zur Ermittlung der Kristallstrukturen gelten folgende Definitionen:

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (7.1)$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}} \quad (7.2)$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad \begin{array}{l} n = \text{number of reflections} \\ p = \text{number of parameters} \end{array} \quad (7.3)$$

7.1.1 Kristallstruktur von 2-(3-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (18)

Tabelle 7.1: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (09220o).

Empirical formula	C ₈ H ₈ N ₄
Formula weight	160.18
Crystal colour and habit	colorless prism
Crystal size (mm)	0.27 x 0.20 x 0.11
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	$a = 7.8866(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 12.3970(5) \text{ \AA}$, $\beta = 107.538(4)^\circ$ $c = 8.4374(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	786.58(6)
Z	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.353
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.720
F(000)	336
θ -range for data collection (°)	6.56/62.56
Index ranges	$-9 \leq h \leq 5$, $-14 \leq k \leq 14$, $-9 \leq l \leq 9$
Reflections collected	4201
Independent reflections	1250 ($R_{int} = 0.0198$)
Completeness to $\theta = 62.56^\circ$	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.81508
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	1250/0/111
Goodness-of-fit on F ²	1.083
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0293$, $wR_2 = 0.0808$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0315$, $wR_2 = 0.0817$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.155/-0.144

Notes on the refinement of 09220o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.2 Kristallstruktur von 2-(3-Ethyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridin (19)

Tabelle 7.2: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (10136o).

Empirical formula	C ₉ H ₁₀ N ₄
Formula weight	174.21
Crystal colour and habit	colorless needle
Crystal size (mm)	0.20 x 0.14 x 0.09
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P b c a
Unit cell dimensions	$a = 9.9760(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.7661(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90^\circ$ $c = 17.8280(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	1736.92(6)
Z	8
Calculated density (Mg/m ³)	1.332
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.694
F(000)	736
θ -range for data collection (°)	4.96/62.53
Index ranges	$-11 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 11$, $-20 \leq l \leq 20$
Reflections collected	10948
Independent reflections	1389 ($R_{int} = 0.0226$)
Completeness to $\theta = 62.53^\circ$	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.78583
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	1389/1/123
Goodness-of-fit on F ²	1.055
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0272$, $wR_2 = 0.0733$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0302$, $wR_2 = 0.0750$
Extinction coefficient	0.0034(3)
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.194/-0.156

Notes on the refinement of 10136o The hydrogen atom H3N, which is bound to the nitrogen atom N3, was located in the difference Fourier synthesis, and was refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its U-values to 1.2 times the $U(eq)$ value of N3. All other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.3 Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-Ph})$ (31)

Tabelle 7.3: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (1059o).

Empirical formula	$\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{ClN}_3\text{P}_3\text{Ru}$
Formula weight	584.99
Crystal colour and habit	yellow prism
Crystal size (mm)	0.47 x 0.19 x 0.17
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 9.0227(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 103.315(3)^\circ$ $b = 18.3572(6) \text{ \AA}$, $\beta = 103.116(3)^\circ$ $c = 18.4391(6) \text{ \AA}$, $\gamma = 103.215(3)^\circ$
Volume (Å ³)	2764.44(18)
Z	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.406
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	7.233
$F(000)$	1208
θ -range for data collection (°)	3.06/62.68
Index ranges	$-9 \leq h \leq 10$, $-21 \leq k \leq 21$, $-21 \leq l \leq 20$
Reflections collected	21155
Independent reflections	8820 ($R_{int} = 0.0314$)
Completeness to $\theta = 62.68^\circ$	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.20973
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	8820/0/577
Goodness-of-fit on F^2	1.058
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0320$, $wR_2 = 0.0874$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0350$, $wR_2 = 0.0890$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.989/-0.742

Notes on the refinement of 1059o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.4 Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP-PhOMe})$ (32)

Tabelle 7.4: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (10157o).

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{ClN}_3\text{OP}_3\text{Ru}$
Formula weight	615.01
Crystal colour and habit	yellow prism
Crystal size (mm)	0.25 x 0.23 x 0.18
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$\text{P2}_1\text{2}_1\text{2}_1$
Unit cell dimensions	$a = 10.7125(1) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 11.4555(1) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 23.6612(3) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	2903.63(5)
<i>Z</i>	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.407
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	6.941
<i>F</i> (000)	1272
θ -range for data collection (°)	3.74/62.64
Index ranges	$-12 \leq h \leq 11, -13 \leq k \leq 11, -27 \leq l \leq 27$
Reflections collected	20995
Independent reflections	4606 ($R_{int} = 0.0293$)
Completeness to $\theta = 62.64^\circ$	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.62991
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	4606/0/308
Goodness-of-fit on F^2	1.038
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0205, wR_2 = 0.0494$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0212, wR_2 = 0.0497$
Absolute structure parameter	0.009(7)
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.166/-0.398

Notes on the refinement of 1059o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.5 Kristallstruktur von RuCl(PMe₃)₃(PP–Cyclopent) (34)

Tabelle 7.5: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (10149o).

Empirical formula	C ₂₀ H ₃₇ ClN ₃ P ₃ Ru
Formula weight	548.96
Crystal colour and habit	orange prism
Crystal size (mm)	0.24 x 0.23 x 0.11
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 8.3204(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 106.194(4)^\circ$ $b = 9.3373(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91.694(4)^\circ$ $c = 16.3960(8) \text{ \AA}$, $\gamma = 93.888(4)^\circ$
Volume (Å ³)	1218.89(10)
Z	2
Calculated density (Mg/m ³)	1.496
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	8.158
F(000)	568
θ -range for data collection (°)	4.95/62.64
Index ranges	$-8 \leq h \leq 9$, $-10 \leq k \leq 10$, $-18 \leq l \leq 18$
Reflections collected	7250
Independent reflections	3864 ($R_{int} = 0.0238$)
Completeness to $\theta = 62.64^\circ$	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.48828
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	3864/0/262
Goodness-of-fit on F ²	1.315
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0468$, $wR_2 = 0.1399$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0486$, $wR_2 = 0.1404$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	1.745/-0.927

Notes on the refinement of 1059o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.6 Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP}-\text{Br})$ (35)

Tabelle 7.6: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (1047o).

Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{BrClN}_3\text{P}_3\text{Ru}$
Formula weight	587.80
Crystal colour and habit	yellow prism
Crystal size (mm)	0.19 x 0.17 x 0.16
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	$a = 11.3465(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.613(2)^\circ$ $b = 15.2651(4) \text{ \AA}$, $\beta = 105.962(2)^\circ$ $c = 15.8486(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 98.240(2)^\circ$
Volume (Å ³)	2419.40(11)
Z	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.614
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.616
$F(000)$	1184
θ -range for data collection (°)	2.70/32.56
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $-22 \leq k \leq 22$, $-23 \leq l \leq 19$
Reflections collected	28909
Independent reflections	15667 ($R_{int} = 0.0243$)
Completeness to $\theta = 32.56^\circ$	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.83372
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	15667/0/487
Goodness-of-fit on F^2	0.875
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0238$, $wR_2 = 0.0430$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0384$, $wR_2 = 0.0441$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.726/-0.670

Notes on the refinement of 1047o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.7 Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{PP}-\text{NO}_2)$ (36)

Tabelle 7.7: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (1053o).

Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{ClN}_4\text{O}_2\text{P}_3\text{Ru}$
Formula weight	553.90
Crystal colour and habit	red prism
Crystal size (mm)	0.39 x 0.16 x 0.16
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P\ c\ a\ 21$
Unit cell dimensions	$a = 18.4387(2)\ \text{Å}, \alpha = 90^\circ$ $b = 8.5206(1)\ \text{Å}, \beta = 90^\circ$ $c = 30.7663(3)\ \text{Å}, \gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	4833.66(9)
<i>Z</i>	8
Calculated density (Mg/m ³)	1.522
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	8.313
<i>F</i> (000)	2272
θ -range for data collection (°)	4.80/62.66
Index ranges	$-17 \leq h \leq 21, -9 \leq k \leq 8, -35 \leq l \leq 35$
Reflections collected	39369
Independent reflections	7649 ($R_{int} = 0.0283$)
Completeness to $\theta = 62.66^\circ$	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.50777
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	7649/1/524
Goodness-of-fit on F^2	1.064
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0170, wR_2 = 0.0441$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0172, wR_2 = 0.0441$
Absolute structure parameter	0.270(4)
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.383/-0.360

Notes on the refinement of 1053o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The crystal structure is a racemic twin.

7.1.8 Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-H})$ (37)

Tabelle 7.8: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (1255o).

Empirical formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{ClN}_4\text{P}_3\text{Ru}$
Formula weight	509.89
Crystal colour and habit	yellow prism
Crystal size (mm)	0.22 x 0.14 x 0.13
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P b c n
Unit cell dimensions	$a = 22.8818(1) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 13.1475(1) \text{ \AA}, \beta = 90^\circ$ $c = 15.0458(1) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	4526.35(5)
Z	8
Calculated density (Mg/m ³)	1.496
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	8.754
F(000)	2096
θ -range for data collection (°)	3.86/62.64
Index ranges	$-26 \leq h \leq 26, -10 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 17$
Reflections collected	32904
Independent reflections	3617 ($R_{int} = 0.0309$)
Completeness to $\theta = 62.64^\circ$	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.48989
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	3617/0/236
Goodness-of-fit on F ²	1.120
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0199, wR_2 = 0.0519$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0207, wR_2 = 0.0524$
Extinction coefficient	0.00079(2)
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.387/-0.453

Notes on the refinement of 1255o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.9 Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-Me})$ (38)

Tabelle 7.9: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (1098o).

Empirical formula	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{ClN}_4\text{P}_3\text{Ru}$
Formula weight	523.91
Crystal colour and habit	yellow needle
Crystal size (mm)	0.27 x 0.05 x 0.04
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P\ c\ a\ 21$
Unit cell dimensions	$a = 18.7398(2)\ \text{Å}, \alpha = 90^\circ$ $b = 8.6339(1)\ \text{Å}, \beta = 90^\circ$ $c = 29.7087(3)\ \text{Å}, \gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	4806.80(9)
<i>Z</i>	8
Calculated density (Mg/m ³)	1.448
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	8.259
<i>F</i> (000)	2160
θ -range for data collection (°)	2.97/62.66
Index ranges	$-21 \leq h \leq 21, -9 \leq k \leq 8, -34 \leq l \leq 34$
Reflections collected	35767
Independent reflections	7394 ($R_{int} = 0.0340$)
Completeness to $\theta = 62.66^\circ$	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.59092
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	7394/1/490
Goodness-of-fit on F^2	1.009
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0184, wR_2 = 0.0427$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0191, wR_2 = 0.0429$
Absolute structure parameter	0.569(5)
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{Å}^{-3}$)	0.943/-0.259

Notes on the refinement of 1098o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The crystal is a racemic twin.

7.1.10 Kristallstruktur von $\text{RuCl}(\text{PMe}_3)_3(\text{TP-Et})$ (39)

Tabelle 7.10: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (10203o).

Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{ClN}_4\text{P}_3\text{Ru}$
Formula weight	537.94
Crystal colour and habit	yellow needle
Crystal size (mm)	0.44 x 0.16 x 0.14
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	$a = 9.0284(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.2453(2) \text{ \AA}$, $\beta = 94.271(1)^\circ$ $c = 24.5818(4) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	2488.79(7)
Z	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.436
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	7.990
F(000)	1112
θ -range for data collection (°)	3.61/62.64
Index ranges	$-10 \leq h \leq 9$, $-12 \leq k \leq 12$, $-28 \leq l \leq 28$
Reflections collected	20341
Independent reflections	3987 ($R_{int} = 0.0250$)
Completeness to $\theta = 62.64^\circ$	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.53467
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	3987/3/265
Goodness-of-fit on F ²	1.042
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0270$, $wR_2 = 0.0674$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0284$, $wR_2 = 0.0681$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.817/-0.756

Notes on the refinement of 10203o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The ethyl substituent was disordered.

7.1.11 Kristallstruktur von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{BP-Bu})$ (41)

Tabelle 7.11: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (09185o).

Empirical formula	$\text{C}_{51}\text{H}_{54}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{P}_2\text{Ru}$
Formula weight	1027.79
Crystal colour and habit	yellow block
Crystal size (mm)	0.18 x 0.13 x 0.11
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{n}$
Unit cell dimensions	$a = 20.5586(2) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.3369(2) \text{ \AA}$, $\beta = 90.9650(10)^\circ$ $c = 24.5200(3) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	10250.31(19)
Z	8
Calculated density (Mg/m ³)	1.332
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	5.271
$F(000)$	4240
θ -range for data collection (°)	3.06/64.49
Index ranges	$-24 \leq h \leq 24$, $-23 \leq k \leq 22$, $-28 \leq l \leq 28$
Reflections collected	97149
Independent reflections	17143 ($R_{int} = 0.0570$)
Completeness to $\theta = 64.49^\circ$	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.16625
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	17143/4/1122
Goodness-of-fit on F^2	1.020
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0520$, $wR_2 = 0.1475$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0643$, $wR_2 = 0.1526$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	1.139/-1.210

Notes on the refinement of 09185o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. One target molecule was co-crystallized with one CH_2Cl_2 . Because of the existence of severely disordered n -pentane(s), SQUEEZE process integrated in PLATON has been used. The detailed information has been posted in the final CIF file.

7.1.12 Kristallstruktur von *trans*-{RuCl₂[P(OMe₃)₄] (42)

Tabelle 7.12: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (1112o).

Empirical formula	C ₄₈ H ₁₄₄ Cl ₈ O ₄₈ P ₁₆ Ru ₄
Formula weight	2673.03
Crystal colour and habit	yellow prism
Crystal size (mm)	0.37 x 0.31 x 0.30
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	$a = 18.2967(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 20.3412(1) \text{ \AA}$, $\beta = 90.212(1)^\circ$ $c = 28.8918(2) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	10752.79(11)
Z	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.651
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	9.263
F(000)	5472
θ -range for data collection (°)	3.06/62.67
Index ranges	$-20 \leq h \leq 21$, $-22 \leq k \leq 23$, $-33 \leq l \leq 32$
Reflections collected	118340
Independent reflections	17200 ($R_{int} = 0.0355$)
Completeness to $\theta = 62.67^\circ$	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.80730
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	17200/0/1166
Goodness-of-fit on F ²	1.028
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0274$, $wR_2 = 0.0743$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0307$, $wR_2 = 0.0758$
Extinction coefficient	0.000101(4)
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.934/-0.830

Notes on the refinement of 1112o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.13 Kristallstruktur von $\text{RuCl}_2(\text{PMe}_3)_3\text{P}(\text{OiPr})_3$ (45)

Tabelle 7.13: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (10240o).

Empirical formula	$\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{P}_4\text{Ru}$
Formula weight	616.41
Crystal colour and habit	colorless prism
Crystal size (mm)	0.24 x 0.21 x 0.19
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{n}$
Unit cell dimensions	$a = 12.8376(1) \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b = 15.8624(2) \text{ \AA}, \beta = 93.559(1)^\circ$ $c = 14.3452(2) \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	2915.55(6)
<i>Z</i>	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.404
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	8.261
<i>F</i> (000)	1288
θ -range for data collection (°)	4.16/62.65
Index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -18 \leq k \leq 15, -16 \leq l \leq 16$
Reflections collected	21411
Independent reflections	4664 ($R_{int} = 0.0290$)
Completeness to $\theta = 62.65^\circ$	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.77605
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	4664/0/277
Goodness-of-fit on F^2	1.062
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0500, wR_2 = 0.1390$
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0524, wR_2 = 0.1413$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	3.114/-1.326

Notes on the refinement of 10240o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The main molecule was co-crystallized with $0.5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (substitutional disorder) whose belonging H-atoms could not be located in the difference Fourier synthesis and thus were not placed.

7.1.14 Kristallstruktur von *trans*-{RuCl₂[P(OPh)₃]₄} (49)

Tabelle 7.14: Kristallstrukturdaten und Verfeinerungsparameter (10233o).

Empirical formula	C ₇₂ H ₆₀ Cl ₂ O ₁₂ P ₄ Ru
Formula weight	1413.05
Crystal colour and habit	colorless needle
Crystal size (mm)	0.35 x 0.10 x 0.08
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (Å)	1.54184
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	$a = 9.6840(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ $b = 25.3340(8) \text{ \AA}$, $\beta = 96.284(4)^\circ$ $c = 13.2015(5) \text{ \AA}$, $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	3219.3(2)
Z	2
Calculated density (Mg/m ³)	1.458
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	4.203
F(000)	1452
θ -range for data collection (°)	3.49/62.68
Index ranges	$-11 \leq h \leq 10$, $-27 \leq k \leq 29$, $-14 \leq l \leq 15$
Reflections collected	23276
Independent reflections	5128 ($R_{int} = 0.0282$)
Completeness to $\theta = 62.68^\circ$	99.5 %
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.64110
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	5128/0/412
Goodness-of-fit on F ²	1.069
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0233$, $wR_2 = 0.0611$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0256$, $wR_2 = 0.0619$
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.222/-0.540

Notes on the refinement of 10233o All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.2 Koordinaten der berechneten Strukturen

Tabelle 7.15: Koordinaten von **29-1**

Atom	x	y	z
C	2.56700	0.00100	0.72500
C	3.96900	0.00000	0.73800
H	4.48900	0.00100	1.68700
C	4.66500	-0.00200	-0.45700
H	5.74900	-0.00300	-0.45600
C	3.95600	-0.00300	-1.65900
H	4.46200	-0.00500	-2.61500
C	2.57300	-0.00200	-1.61100
H	1.96300	-0.00300	-2.50700
C	1.74100	0.00400	1.90400
C	1.99100	0.00600	3.28400
C	0.72000	0.00800	3.84700
H	0.44100	0.01000	4.89000
C	1.26100	3.03800	-1.36400
H	1.26800	2.58200	-2.35400
H	2.18800	2.78400	-0.85200
H	1.19800	4.12300	-1.46800
C	-0.07900	3.41400	1.12800
H	0.02000	4.47600	0.89400
H	0.79200	3.08700	1.69600
H	-0.95700	3.26300	1.75300
C	-1.55000	3.23800	-1.37900
H	-1.32800	4.30000	-1.50700
H	-2.51300	3.14000	-0.88300
H	-1.61100	2.75400	-2.35400
C	-1.55100	-3.24300	-1.36500
H	-1.61700	-2.76200	-2.34100
H	-2.51300	-3.14300	-0.86500
H	-1.32900	-4.30500	-1.48900
C	1.25900	-3.04000	-1.36400
H	1.19600	-4.12500	-1.46400
H	2.18800	-2.78400	-0.85600
H	1.26100	-2.58600	-2.35400
C	-0.06900	-3.40900	1.13700
H	0.02800	-4.47200	0.90600
H	-0.94400	-3.25400	1.76600
H	0.80600	-3.08000	1.69900
C	-3.82300	-0.01000	-0.96700
H	-3.67800	-0.88800	-1.59500
H	-3.68200	0.86300	-1.60200
H	-4.83500	-0.01100	-0.55700
C	-3.15000	1.39000	1.46400
H	-4.19400	1.23100	1.74200
H	-3.07000	2.35200	0.96300
H	-2.53300	1.39800	2.36300

Atom	x	y	z
C	-3.14200	-1.38600	1.47700
H	-2.52300	-1.38400	2.37400
H	-3.05900	-2.35200	0.98400
H	-4.18600	-1.22900	1.75600
N	1.88700	-0.00000	-0.45900
N	0.38900	0.00300	1.71700
N	-0.24000	0.00600	2.89100
P	-0.20200	2.39900	-0.42100
P	-0.20000	-2.39900	-0.41500
P	-2.55300	-0.00100	0.38500
Cl	-0.68700	-0.00400	-2.72600
H	2.94200	0.00700	3.79300
Ru	-0.28800	0.00000	-0.23500

Tabelle 7.16: Koordinaten von **29-2**

Atom	x	y	z
C	0.00068	2.17614	0.56039
C	0.00107	3.30525	1.38974
H	0.00127	4.28695	0.93464
C	0.00117	3.15435	2.76333
H	0.00157	4.02414	3.40856
C	0.00074	1.86744	3.30718
H	0.00071	1.70356	4.37626
C	3e-04	0.78145	2.45261
H	-7e-05	-0.23939	2.81078
C	0.00063	2.17711	-0.8721
C	0.00097	3.13219	-1.90041
C	0.00057	2.35962	-3.05733
H	0.00064	2.6833	-4.08692
C	3.27623	-0.98145	1.35536
H	2.84858	-1.819	1.90636
H	3.13543	-0.07166	1.94037
H	4.34498	-1.14516	1.20252
C	3.30361	0.52856	-1.11688
H	4.37263	0.31122	-1.16468
H	3.15291	1.47011	-0.58747
H	2.90616	0.64363	-2.12558
C	2.92321	-2.33807	-1.17043
H	4.01226	-2.42088	-1.18871
H	2.55229	-2.29383	-2.19548
H	2.49582	-3.21302	-0.68048
C	-2.92448	-2.33508	-1.17249
H	-2.49745	-3.21101	-0.68396
H	-2.55371	-2.28939	-2.19752
H	-4.01356	-2.41738	-1.19069
C	-3.27705	-0.98237	1.35528
H	-4.34581	-1.14558	1.20193
H	-3.13618	-0.07352	1.94172
H	-2.84974	-1.82087	1.90509
C	-3.30352	0.53164	-1.11447
H	-4.37263	0.31485	-1.16262
H	-2.90602	0.64812	-2.123
H	-3.15241	1.47228	-0.58356
N	0.00031	0.91962	1.11271
N	9e-05	0.94058	-1.4462
N	4e-05	1.03292	-2.76845
P	2.38079	-0.82327	-0.25524
P	-2.38132	-0.82196	-0.25495
Cl	-5e-04	-2.72652	1.18107
H	0.00146	4.20685	-1.81904
Ru	-0.00024	-0.66108	-0.16429

Tabelle 7.17: Koordinaten von **29-3**

Atom	x	y	z
C	0.02625	2.14125	0.40117
C	0.04633	3.54416	0.40591
H	0.04961	4.0707	1.35144
C	0.06148	4.23315	-0.79163
H	0.07696	5.31625	-0.79993
C	0.05657	3.51332	-1.98873
H	0.06781	4.01146	-2.94922
C	0.03669	2.13088	-1.92313
H	0.03235	1.53205	-2.8273
C	0.00805	1.32295	1.58256
C	-0.00023	1.57474	2.9621
C	-0.02482	0.30489	3.52835
H	-0.03831	0.02694	4.57101
C	-3.44259	0.42693	-0.16821
H	-3.2986	1.11982	-0.99827
H	-3.16707	0.94008	0.75443
H	-4.49568	0.14132	-0.11545
C	-2.90348	-2.1422	0.99471
H	-3.9934	-2.18013	1.05931
H	-2.48376	-1.7661	1.92796
H	-2.50633	-3.14444	0.83485
C	-3.10567	-1.86748	-1.87139
H	-4.17427	-2.04125	-1.7251
H	-2.61085	-2.82291	-2.05086
H	-2.96862	-1.23792	-2.75238
C	3.05928	-2.00688	-1.81574
H	2.93438	-1.41643	-2.72527
H	2.54002	-2.95683	-1.948
H	4.12399	-2.19947	-1.66439
C	3.46282	0.35102	-0.21768
H	4.50748	0.03844	-0.15235
H	3.2035	0.91352	0.68045
H	3.33734	1.00885	-1.07866
C	2.85499	-2.14822	1.05886
H	3.94355	-2.2171	1.11979
H	2.42555	-3.14348	0.94662
H	2.45321	-1.7187	1.97672
N	0.02166	1.44463	-0.77128
N	-0.01063	-0.03407	1.40785
N	-0.03101	-0.6609	2.57804
P	-2.33719	-1.0517	-0.38742
P	2.31587	-1.10457	-0.36957
H	0.00964	2.52778	3.46586
Ru	-0.00681	-0.76409	-0.47383
H	-0.02324	-2.35741	-0.1432

Tabelle 7.18: Koordinaten von **29-4**

Atom	x	y	z
C	-2.37384	-7e-04	-0.20804
C	-3.68869	-0.00096	-0.6962
H	-4.51491	-0.00129	0.00212
C	-3.9093	-0.00078	-2.06087
H	-4.92069	-0.00097	-2.44916
C	-2.81769	-0.00036	-2.93187
H	-2.94969	-2e-04	-4.00552
C	-1.54397	-0.00012	-2.38969
H	-0.65774	0.00021	-3.01326
C	-2.01594	-0.00081	1.18772
C	-2.74503	-0.00121	2.38356
C	-1.76233	-0.00102	3.36931
H	-1.87836	-0.0012	4.44227
C	-0.78204	-3.33255	0.003
H	-1.23138	-3.1797	-0.9791
H	-1.47813	-2.97197	0.76072
H	-0.60952	-4.40022	0.15421
C	1.47992	-2.93731	1.7451
H	1.44666	-4.02465	1.84175
H	0.9026	-2.47187	2.54455
H	2.51122	-2.594	1.83092
C	1.87969	-3.25842	-1.10248
H	1.87923	-4.33486	-0.92004
H	2.9002	-2.88249	-1.02548
H	1.52187	-3.06142	-2.11334
C	1.87702	3.25987	-1.10232
H	1.51886	3.06291	-2.11305
H	2.89782	2.88457	-1.0259
H	1.87596	4.33626	-0.9196
C	-0.78429	3.33191	0.00432
H	-0.61243	4.39966	0.15567
H	-1.47978	2.9707	0.76229
H	-1.23397	3.17894	-0.97759
C	1.47867	2.93788	1.74537
H	1.44481	4.02518	1.84222
H	2.51021	2.59516	1.83076
H	0.90192	2.47196	2.54496
N	-1.32201	-0.00029	-1.06881
N	-0.68492	-0.00041	1.50828
N	-0.52296	-0.00054	2.8297
P	0.80298	-2.37954	0.12124
P	0.80145	2.37998	0.12168
H	-3.81516	-0.00159	2.51198
Ru	0.66578	0.00019	-0.06619
H	1.73793	0.00039	1.09645
O	1.81181	0.00072	-1.91118
C	2.57953	0.00093	-0.92605
O	3.74454	0.00133	-0.65376

Tabelle 7.19: Koordinaten von **29-TS₄₋₅**

Atom	x	y	z
C	2.20497	-0.83171	-0.12251
C	3.43904	-1.30578	-0.59005
H	4.19537	-1.60444	0.12363
C	3.67043	-1.38495	-1.9501
H	4.62031	-1.74961	-2.32185
C	2.66695	-0.99126	-2.83867
H	2.80812	-1.0385	-3.91001
C	1.47037	-0.53008	-2.3191
H	0.65749	-0.20914	-2.9595
C	1.82867	-0.70809	1.25882
C	1.4578	-0.63995	3.4196
H	1.49775	-0.69224	4.49683
C	2.43655	-0.98257	2.49147
H	2.30808	3.83436	-0.05761
H	2.34451	2.46755	-1.19393
H	2.60092	2.1846	0.53388
C	2.04969	2.78222	-0.19248
H	-1.13463	3.38379	1.86067
H	0.41485	4.25798	1.77998
H	0.32541	2.61101	2.47223
C	-0.06092	3.27808	1.70133
H	-0.29968	3.45492	-2.14658
H	-0.08296	4.75091	-0.94173
H	-1.58048	3.79001	-0.9871
C	-0.49905	3.75689	-1.11832
H	-3.02233	-3.49495	-1.18099
H	-2.08688	-2.48976	-2.31283
H	-3.47551	-1.79855	-1.46547
C	-2.63863	-2.49054	-1.37211
H	0.28592	-3.38856	-0.77819
H	-0.85734	-4.28855	0.24154
H	0.32857	-3.18754	0.97969
C	-0.32668	-3.34181	0.1227
H	-1.97633	-1.89292	2.38162
H	-2.91915	-3.19351	1.59604
H	-3.42227	-1.48896	1.44657
N	1.23514	-0.44882	-1.00103
N	0.33524	-0.18828	2.81087
N	0.57113	-0.23358	1.50324
P	-1.52461	-1.93527	0.00012
P	0.23125	2.51475	0.04319
Ru	-0.58904	0.27536	-0.1267
O	-2.05001	0.94952	-1.66867
C	-2.70543	0.83496	-0.61504
H	3.4247	-1.36978	2.67926
O	-3.85479	0.77385	-0.26812
C	-2.56769	-2.16336	1.5061
H	-1.94494	0.95933	0.60182

Tabelle 7.20: Koordinaten von **29-5**

Atom	x	y	z
C	-2.35495	-0.00185	-0.18104
C	-3.65084	-0.00337	-0.71553
H	-4.49805	-0.00367	-0.04279
C	-3.82758	-0.00447	-2.08576
H	-4.82522	-0.00566	-2.50781
C	-2.70618	-0.00402	-2.91947
H	-2.80115	-0.00481	-3.99691
C	-1.45099	-0.00255	-2.33909
H	-0.54552	-0.00219	-2.93332
C	-2.02328	-0.00036	1.21516
C	-2.73409	0.00109	2.42386
C	-1.73112	0.00331	3.38859
H	-1.8258	0.00497	4.46365
C	1.7434	-3.27156	-1.20081
H	2.77018	-2.91286	-1.1293
H	1.38344	-3.05136	-2.20614
H	1.72644	-4.35083	-1.03615
C	-0.92228	-3.29666	-0.09734
H	-0.77322	-4.37183	0.02069
H	-1.37489	-3.10523	-1.07096
H	-1.60358	-2.94284	0.67664
C	1.34756	-3.00452	1.65361
H	1.28231	-4.09248	1.72535
H	0.78363	-2.54141	2.46395
H	2.3902	-2.69948	1.75193
C	1.35425	3.00749	1.6459
H	2.39789	2.70387	1.73799
H	0.79582	2.54427	2.46001
H	1.28804	4.09542	1.71727
C	1.73111	3.27301	-1.21145
H	1.71522	4.35223	-1.04637
H	1.36343	3.05317	-2.21408
H	2.75839	2.91431	-1.14798
C	-0.9273	3.29473	-0.09036
H	-0.77921	4.37019	0.02611
H	-1.6029	2.94013	0.68825
H	-1.386	3.10201	-1.06087
N	-1.2682	-0.0015	-1.00869
N	-0.68946	0.00097	1.50722
N	-0.49923	0.00323	2.82246
P	0.68743	-2.391	0.0395
P	0.68473	2.3918	0.03648
H	-3.8014	7e-04	2.57429
Ru	0.62045	0.00031	-0.08747
O	2.26481	0.00036	-1.57003
C	2.96847	0.00088	-0.53283
H	2.30062	0.00157	0.54995
O	4.14523	0.00091	-0.27021

Tabelle 7.21: Koordinaten von **29-TS₅₋₆**

Atom	x	y	z
C	-2.26067	-0.22534	0.56306
C	-3.39377	-0.34783	1.37835
H	-4.36552	-0.4423	0.9123
C	-3.25843	-0.34741	2.75384
H	-4.13154	-0.44199	3.38753
C	-1.98531	-0.22404	3.3168
H	-1.83727	-0.22004	4.38815
C	-0.89525	-0.10446	2.47549
H	0.11888	-0.00503	2.84338
C	-2.24758	-0.21386	-0.87174
C	-3.19728	-0.31106	-1.8999
C	-2.42973	-0.23247	-3.05776
H	-2.75242	-0.26552	-4.087
C	1.1571	3.39606	1.18542
H	2.19084	3.07907	1.32023
H	0.61582	3.16614	2.1041
H	1.12034	4.47272	1.00746
C	-1.29108	3.19261	-0.3393
H	-1.23715	4.28033	-0.41705
H	-1.87373	2.9289	0.54402
H	-1.79758	2.79016	-1.21647
C	1.24463	3.16818	-1.70394
H	1.12686	4.2533	-1.74382
H	0.8136	2.72288	-2.60143
H	2.30797	2.92705	-1.67361
C	1.96118	-2.79135	-1.67716
H	2.94848	-2.34042	-1.57135
H	1.50555	-2.42091	-2.59618
H	2.07005	-3.87643	-1.73764
C	1.7416	-3.10065	1.19697
H	1.93165	-4.15944	1.00889
H	1.11313	-3.00175	2.08326
H	2.68242	-2.58772	1.39596
C	-0.5981	-3.36614	-0.48371
H	-0.31821	-4.41793	-0.56939
H	-1.12101	-3.05432	-1.38782
H	-1.27546	-3.24683	0.36243
N	-1.02122	-0.10336	1.13631
N	-1.01614	-0.08592	-1.44628
N	-1.1103	-0.09384	-2.76973
P	0.4017	2.45554	-0.21673
P	0.89689	-2.30381	-0.24242
H	-4.2663	-0.42183	-1.81867
Ru	0.55924	0.06749	-0.13002
O	2.22017	0.22877	1.25757
C	3.20356	0.27889	0.44239
H	2.85042	0.3188	-0.65959
O	4.40111	0.27972	0.64071

Tabelle 7.22: Koordinaten von **29-6**

Atom	x	y	z
C	-2.10782	-0.01919	0.99337
C	-3.01207	-0.02812	2.06318
H	-4.07285	-0.03661	1.85019
C	-2.54407	-0.02555	3.36385
H	-3.24037	-0.03201	4.19345
C	-1.1665	-0.01437	3.59565
H	-0.76107	-0.01142	4.59829
C	-0.30634	-0.00727	2.51334
H	0.77269	-5e-05	2.61187
C	-2.44828	-0.01649	-0.4006
C	-3.62791	-0.0172	-1.1604
C	-3.16749	-0.00468	-2.47309
H	-3.73734	-0.00077	-3.38957
C	1.22793	3.22476	1.06212
H	2.17676	2.76896	1.34413
H	0.52452	3.07737	1.88265
H	1.36457	4.29547	0.89796
C	-0.96914	3.32205	-0.83073
H	-0.77794	4.39492	-0.89864
H	-1.7057	3.13847	-0.048
H	-1.38214	2.96128	-1.7729
C	1.73819	2.98167	-1.77459
H	1.76541	4.07285	-1.81035
H	1.40923	2.60345	-2.74353
H	2.74384	2.60922	-1.57623
C	1.86451	-2.94311	-1.71482
H	2.84426	-2.53748	-1.46011
H	1.58096	-2.5791	-2.70348
H	1.92904	-4.03288	-1.74339
C	1.1864	-3.21818	1.08145
H	1.36876	-4.28176	0.91545
H	0.42595	-3.10452	1.85524
H	2.09938	-2.73383	1.42709
C	-0.8915	-3.34013	-0.94384
H	-0.67694	-4.4084	-1.01558
H	-1.25682	-2.97239	-1.90282
H	-1.6754	-3.18107	-0.20271
N	-0.75942	-0.00978	1.24596
N	-1.39191	-0.00424	-1.26334
N	-1.81071	0.00305	-2.5223
P	0.58083	2.3875	-0.45346
P	0.61542	-2.38243	-0.46492
H	-4.64868	-0.02502	-0.8151
Ru	0.46121	0.00127	-0.37175
O	2.2353	-0.01003	0.84039
C	3.43538	0.04191	0.36491
H	3.48422	0.09109	-0.75542
O	4.47411	0.04159	1.00123

Tabelle 7.23: Koordinaten von **29-7**

Atom	x	y	z
C	2.04704	-0.00779	1.1027
C	2.91086	-0.01246	2.20633
H	3.97974	-0.01556	2.03863
C	2.38807	-0.01316	3.486
H	3.04889	-0.01684	4.34437
C	1.00286	-0.0092	3.65902
H	0.55507	-0.0096	4.64358
C	0.19201	-0.00447	2.53752
H	-0.89041	-0.00074	2.59107
C	2.46128	-0.0073	-0.27371
C	3.69077	-0.01079	-0.94739
C	3.32702	-0.00901	-2.29059
H	3.96131	-0.01051	-3.16371
C	-1.06912	-3.15692	1.10339
H	-1.99415	-2.69773	1.45167
H	-0.29349	-2.96609	1.84542
H	-1.20716	-4.23498	1.00056
C	0.94677	-3.3112	-0.97645
H	0.77402	-4.38933	-0.98169
H	1.74334	-3.0773	-0.26995
H	1.2713	-2.9849	-1.96463
C	-1.84567	-3.09496	-1.66736
H	-1.87431	-4.18465	-1.60457
H	-1.60341	-2.803	-2.68997
H	-2.8304	-2.69892	-1.41707
C	-1.85452	3.10944	-1.62958
H	-2.83431	2.71812	-1.35392
H	-1.64065	2.81749	-2.65852
H	-1.87588	4.1992	-1.56505
C	-1.00837	3.16454	1.11995
H	-1.14636	4.24299	1.02137
H	-0.21485	2.97126	1.84217
H	-1.92588	2.70715	1.49003
C	0.95689	3.309	-1.00957
H	0.79099	4.3882	-1.00966
H	1.25482	2.98153	-2.00572
H	1.76927	3.06902	-0.32341
N	0.69412	-0.00372	1.29209
N	1.46859	-0.00376	-1.21025
N	1.98073	-0.00477	-2.43767
P	-0.58597	-2.39002	-0.50792
P	-0.56924	2.39687	-0.50347
H	4.68356	-0.01415	-0.52825
Ru	-0.4699	0.00305	-0.49359
O	-2.19321	0.01304	0.76717
C	-3.45006	0.00427	0.4498
H	-3.64675	-0.00532	-0.64878
O	-4.38382	0.00563	1.23134
H	-1.60453	0.00777	-1.76593
H	-0.809	0.00649	-2.14713

Tabelle 7.24: Koordinaten von **29-TS₇₋₈**

Atom	x	y	z
C	-1.54767	-1.4091	0.9641
C	-2.19418	-2.10724	1.99227
H	-2.99106	-2.79498	1.74276
C	-1.80356	-1.9108	3.30415
H	-2.29687	-2.44762	4.10536
C	-0.76675	-1.01895	3.5834
H	-0.42959	-0.84227	4.59581
C	-0.16079	-0.35283	2.5324
H	0.65236	0.35017	2.66677
C	-1.84773	-1.5257	-0.43723
C	-2.76144	-2.25612	-1.20972
C	-2.47083	-1.86781	-2.5141
H	-2.93557	-2.18571	-3.43477
C	-1.49295	2.89653	1.44075
H	-0.52572	3.10858	1.89643
H	-1.99277	2.12966	2.03326
H	-2.10709	3.79919	1.43356
C	-2.90662	2.01137	-0.93487
H	-3.50482	2.92074	-0.85078
H	-3.39373	1.20607	-0.38451
H	-2.84232	1.70684	-1.9795
C	-0.64542	3.7939	-1.15758
H	-1.35087	4.61493	-1.0136
H	-0.55589	3.58447	-2.22424
H	0.33286	4.08952	-0.77812
C	3.45438	-0.87494	-1.67563
H	3.97373	-0.02582	-1.23061
H	3.11803	-0.60872	-2.67848
H	4.1448	-1.71859	-1.74431
C	2.79746	-1.84885	0.94952
H	3.53394	-2.63085	0.7533
H	2.04257	-2.23336	1.63607
H	3.28481	-0.98156	1.39687
C	1.40339	-2.88354	-1.37569
H	2.22243	-3.59944	-1.47023
H	0.97893	-2.67839	-2.35856
H	0.61727	-3.31609	-0.75648
N	-0.53868	-0.53633	1.25737
N	-1.08881	-0.77322	-1.28654
N	-1.45704	-0.97067	-2.54824
P	-1.19961	2.26637	-0.27178
P	1.9962	-1.30218	-0.62096
H	-3.51269	-2.95316	-0.87599
Ru	0.33203	0.43162	-0.42424
O	1.5634	1.56049	0.98356
C	2.77148	1.94907	0.7294
H	2.84092	2.93709	0.2166
O	3.80615	1.35946	1.00517
H	1.20069	1.30614	-1.60909
H	0.60019	0.84068	-2.04502

Tabelle 7.25: Koordinaten von **29-8**

Atom	x	y	z
C	2.27096	-0.04219	0.61872
C	3.39963	-0.06628	1.45025
H	4.38391	-0.08412	1.00158
C	3.24125	-0.06726	2.82321
H	4.10866	-0.08609	3.4718
C	1.95355	-0.04397	3.36243
H	1.78759	-0.04401	4.43135
C	0.87269	-0.02027	2.49858
H	-0.15274	-0.00102	2.84625
C	2.30204	-0.04	-0.81782
C	3.30939	-0.05779	-1.79369
C	2.60232	-0.04394	-2.99159
H	2.98274	-0.05008	-4.00157
C	-0.87091	-3.1929	1.37005
H	-1.70453	-2.75334	1.91736
H	0.04172	-3.01581	1.9399
H	-1.02637	-4.26881	1.268
C	0.63586	-3.30673	-1.09586
H	0.43379	-4.3798	-1.1009
H	1.57036	-3.11923	-0.56606
H	0.75375	-2.94968	-2.11912
C	-2.23654	-3.00857	-1.16372
H	-2.31153	-4.09544	-1.08769
H	-2.17741	-2.72687	-2.21585
H	-3.12628	-2.54427	-0.73747
C	-2.14041	3.097	-1.12201
H	-3.03748	2.66135	-0.6811
H	-2.11302	2.82083	-2.17688
H	-2.17641	4.18519	-1.03746
C	-0.71212	3.22427	1.38023
H	-0.83165	4.30532	1.28395
H	0.20674	3.01382	1.92849
H	-1.5479	2.81225	1.94551
C	0.74165	3.28772	-1.12012
H	0.57868	4.36742	-1.1216
H	0.82416	2.92629	-2.14526
H	1.68014	3.06582	-0.61111
N	1.0179	-0.01928	1.1638
N	1.0958	-0.01743	-1.45744
N	1.26475	-0.01959	-2.77588
P	-0.73853	-2.37278	-0.2841
P	-0.64731	2.40392	-0.27777
H	4.37799	-0.0776	-1.65427
Ru	-0.57419	0.01346	-0.24298
O	-1.96516	0.0455	1.40659
C	-3.24109	0.04821	1.23719
H	-3.80091	0.06628	2.19268
O	-3.8561	0.03341	0.173
H	-2.06907	0.03698	-1.10682
H	-1.45148	0.03408	-1.70992

Tabelle 7.26: Koordinaten von **29-TS₈₋₉**

Atom	x	y	z
C	-2.32104	-0.00025	-0.4477
C	-3.56013	-0.00024	-1.10429
H	-4.46915	-0.00043	-0.51729
C	-3.60465	-2e-05	-2.48565
H	-4.55725	-1e-05	-3.00178
C	-2.40789	2e-04	-3.2056
H	-2.39832	0.00037	-4.28739
C	-1.21485	0.00019	-2.50376
H	-0.25598	0.00034	-3.00728
C	-2.15106	-5e-04	0.98162
C	-3.02498	-0.00103	2.07829
C	-2.1706	-0.00119	3.17617
H	-2.41779	-0.00156	4.22694
C	1.94689	-3.30222	-0.76374
H	2.9506	-2.94113	-0.53648
H	1.75249	-3.13509	-1.82391
H	1.90047	-4.3731	-0.55471
C	-0.84944	-3.30953	-0.10819
H	-0.71444	-4.3781	0.0727
H	-1.14051	-3.157	-1.1482
H	-1.65036	-2.93761	0.53112
C	1.10222	-2.92619	1.96918
H	1.00814	-4.00957	2.07153
H	0.42847	-2.4227	2.66313
H	2.12044	-2.62359	2.21427
C	1.94569	3.30324	-0.76271
H	1.75139	3.13646	-1.82295
H	2.94953	2.94243	-0.53556
H	1.89886	4.37403	-0.55327
C	-0.85069	3.30918	-0.10741
H	-0.71614	4.37774	0.07389
H	-1.65151	2.9367	0.53169
H	-1.14158	3.15692	-1.14751
C	1.10097	2.92598	1.97002
H	1.00644	4.00929	2.07269
H	2.11928	2.62371	2.2151
H	0.42735	2.42201	2.66373
N	-1.15902	-1e-05	-1.16311
N	-0.8702	-0.00039	1.46016
N	-0.87224	-0.00082	2.79181
P	0.70709	-2.3658	0.25209
P	0.70621	2.36597	0.25271
Ru	0.63248	1e-04	0.04014
O	1.95839	0.00037	-1.72054
C	3.17645	0.00074	-1.4673
H	3.89681	0.00093	-2.29257
O	3.66821	0.00094	-0.28656
H	2.70815	0.00063	0.42262
H	1.86504	0.00024	1.1777
H	-4.10281	-0.00124	2.07498

Tabelle 7.27: Koordinaten von **29-9**

Atom	x	y	z
C	-2.33598	-0.00049	-0.4583
C	-3.57971	-0.00129	-1.10688
H	-4.48506	-0.00138	-0.51435
C	-3.63367	-0.0021	-2.48799
H	-4.58969	-0.00283	-2.99784
C	-2.44153	-0.00206	-3.21538
H	-2.43865	-0.00275	-4.29739
C	-1.24469	-0.00117	-2.51962
H	-0.29012	-0.00109	-3.03157
C	-2.16029	-0.00022	0.97079
C	-3.03387	-0.0011	2.06787
C	-2.17964	-0.00165	3.16568
H	-2.42729	-0.00236	4.21646
C	-0.83318	-3.31693	-0.07865
H	-1.12416	-3.17737	-1.12059
H	-1.6373	-2.9426	0.55531
H	-0.69246	-4.38265	0.11485
C	1.10942	-2.90297	1.99649
H	1.01409	-3.98541	2.10796
H	0.43463	-2.39256	2.68432
H	2.12682	-2.59761	2.24113
C	1.96106	-3.3023	-0.72964
H	1.91576	-4.37136	-0.51104
H	2.96492	-2.94012	-0.50397
H	1.76865	-3.14708	-1.7922
C	1.96598	3.30259	-0.72245
H	1.77987	3.14773	-1.78619
H	2.96807	2.9394	-0.49071
H	1.92033	4.37167	-0.504
C	-0.83237	3.31896	-0.08959
H	-0.69217	4.38477	0.10386
H	-1.64065	2.94578	0.53975
H	-1.11702	3.17866	-1.13317
C	1.09673	2.90512	1.99819
H	1.00143	3.9877	2.1083
H	2.11233	2.59917	2.24942
H	0.41744	2.39567	2.68229
N	-1.17826	-0.00042	-1.17976
N	-0.87889	-0.00021	1.44934
N	-0.88147	-0.00113	2.7816
P	0.716	-2.35614	0.27435
P	0.71403	2.35748	0.27389
H	-4.11172	-0.00138	2.06555
O	1.9578	0.00077	-1.73398
C	3.17474	-0.00035	-1.53976
H	3.8777	-0.00109	-2.37712
O	3.72729	-0.00088	-0.36627
Ru	0.62753	0.00059	0.03716
H	1.86324	0.00173	1.14874
H	2.91113	7e-05	0.32277

Tabelle 7.28: Koordinaten von **35-1**

Atom	x	y	z
C	1.86500	1.12300	0.00300
C	2.98100	1.97000	0.00400
H	3.97200	1.54000	0.00300
C	2.80000	3.34200	0.00800
H	3.65900	4.00200	0.01000
C	1.50600	3.86000	0.01000
H	1.32100	4.92600	0.01400
C	0.44100	2.97600	0.00800
H	-0.58900	3.31100	0.01000
C	1.91600	-0.32000	-0.00100
C	2.91900	-1.30600	-0.00400
C	2.24000	-2.51600	-0.00600
H	2.64400	-3.51600	-0.00900
C	-0.44300	1.98400	3.05000
H	-1.03700	2.78100	2.60300
H	0.60400	2.13800	2.79400
H	-0.55200	2.01900	4.13600
C	0.00300	-0.81200	3.40600
H	-0.05700	-0.57400	4.47000
H	1.03900	-0.73000	3.07700
H	-0.31500	-1.84100	3.24800
C	-2.68900	0.28900	3.24600
H	-2.58700	0.51800	4.30800
H	-3.15200	-0.69100	3.14200
H	-3.33200	1.02800	2.76800
C	-2.68800	0.30400	-3.24300
H	-3.33500	1.03800	-2.76300
H	-3.14700	-0.67800	-3.14600
H	-2.58600	0.53900	-4.30500
C	-0.45100	2.00800	-3.03500
H	-0.56100	2.05000	-4.12000
H	0.59600	2.16500	-2.77900
H	-1.04800	2.79900	-2.58200
C	0.00900	-0.78300	-3.40800
H	-0.05300	-0.54000	-4.47100
H	-0.30200	-1.81500	-3.25500
H	1.04600	-0.69600	-3.07900
C	-4.25200	-1.40700	-0.01500
H	-4.52000	-0.81800	-0.89100
H	-4.52700	-0.82100	0.86100
H	-4.80600	-2.34800	-0.01900
C	-2.23900	-2.93400	1.37800
H	-2.90000	-3.78700	1.21600
H	-2.47800	-2.49200	2.34300
H	-1.20300	-3.27400	1.38300

Atom	x	y	z
C	-2.22700	-2.92700	-1.39800
H	-1.19000	-3.26300	-1.39800
H	-2.46100	-2.48100	-2.36200
H	-2.88600	-3.78300	-1.24400
N	0.60200	1.64500	0.00400
N	0.72100	-0.98200	-0.00200
N	0.90700	-2.30200	-0.00500
P	-1.03900	0.35100	2.40300
P	-1.03900	0.36800	-2.39800
P	-2.42300	-1.70900	-0.00800
Cl	-2.82800	1.89300	0.00700
Br	4.81000	-1.10700	-0.00400
Ru	-0.99600	0.16000	0.00200

Tabelle 7.29: Koordinaten von **35-2**

Atom	x	y	z
C	-1.20953	4e-04	1.20785
C	-2.04492	0.00104	2.33139
H	-3.11574	0.00098	2.18511
C	-1.49408	0.00176	3.59992
H	-2.13637	0.00228	4.47184
C	-0.10572	0.0018	3.74179
H	0.36531	0.00234	4.71542
C	0.68123	0.00118	2.60554
H	1.76205	0.00122	2.64719
C	-1.6216	-0.00042	-0.16756
C	-2.816	-0.00097	-0.90526
C	-2.41561	-0.00177	-2.23488
H	-3.02634	-0.00237	-3.1234
C	1.96896	3.27647	1.08784
H	2.91637	2.85077	1.41812
H	1.22856	3.13456	1.87639
H	2.08913	4.34569	0.90161
C	-0.10218	3.29894	-0.93849
H	0.0888	4.37022	-1.02871
H	-0.88665	3.13634	-0.19873
H	-0.45494	2.90798	-1.89304
C	2.66725	2.93491	-1.69447
H	2.73541	4.02426	-1.73221
H	2.37801	2.562	-2.67819
H	3.63708	2.51261	-1.43172
C	2.66532	-2.93442	-1.69627
H	3.63558	-2.51104	-1.43685
H	2.37255	-2.56238	-2.67928
H	2.73448	-4.02371	-1.7336
C	1.97616	-3.27476	1.08855
H	2.09674	-4.34403	0.90283
H	1.23813	-3.1329	1.87933
H	2.92416	-2.8478	1.41545
C	-0.1013	-3.30093	-0.93124
H	0.09062	-4.37206	-1.02131
H	-0.45755	-2.91106	-1.88492
H	-0.88356	-3.13876	-0.18904
N	0.15468	0.00053	1.36588
N	-0.60382	-0.00088	-1.07501
N	-1.06442	-0.0017	-2.31908
P	1.42579	2.38375	-0.43822
P	1.42725	-2.38375	-0.43643
Cl	3.66198	0.00089	0.38033
Br	-4.60579	-0.00067	-0.2696
Ru	1.29838	-4e-05	-0.31052

Tabelle 7.30: Koordinaten von **35-3**

Atom	x	y	z
C	-1.1491	-0.01657	1.25943
C	-2.17922	-0.03169	2.2109
H	-3.20735	-0.03212	1.87989
C	-1.86575	-0.04577	3.55799
H	-2.65486	-0.0577	4.29998
C	-0.52567	-0.04447	3.94592
H	-0.23595	-0.05553	4.98832
C	0.44193	-0.02904	2.95633
H	1.49643	-0.02789	3.20888
C	-1.33433	-0.00093	-0.17049
C	-2.41937	0.01063	-1.06311
C	-1.85218	0.02821	-2.3293
H	-2.34214	0.04079	-3.28965
C	0.52933	3.44815	0.52794
H	0.57843	3.30756	1.60871
H	-0.4746	3.17932	0.19617
H	0.71034	4.49985	0.29405
C	1.64008	2.89295	-2.06427
H	1.63709	3.98254	-2.14352
H	0.72895	2.4819	-2.49911
H	2.48354	2.48291	-2.61927
C	3.37054	3.09378	0.2345
H	3.40326	4.16204	0.0085
H	4.19229	2.59525	-0.28108
H	3.50341	2.95699	1.30912
C	3.40874	-3.07383	0.10912
H	3.59293	-2.94637	1.17724
H	4.19891	-2.56169	-0.44111
H	3.44025	-4.13948	-0.12911
C	0.58856	-3.46458	0.52951
H	0.76837	-4.51063	0.27076
H	-0.43271	-3.20138	0.25033
H	0.6879	-3.34017	1.60892
C	1.57272	-2.86053	-2.10356
H	1.5834	-3.94881	-2.19837
H	2.38267	-2.42887	-2.6911
H	0.63655	-2.45846	-2.49039
N	0.15935	-0.01557	1.64614
N	-0.20508	0.01028	-0.94626
N	-0.50477	0.02805	-2.23989
P	1.76232	2.33403	-0.30604
P	1.76929	-2.32456	-0.34488
Br	-4.28384	0.00456	-0.68972
Ru	1.59576	0.00244	-0.04288
H	2.56555	0.01358	-1.35263

Tabelle 7.31: Koordinaten von **35-4**

Atom	x	y	z
C	-1.40835	-0.00038	1.23047
C	-2.40787	-0.00072	2.21355
H	-3.44629	-0.00072	1.91724
C	-2.04882	-0.00121	3.55014
H	-2.81495	-0.00156	4.31601
C	-0.69906	-0.00122	3.90027
H	-0.38046	-0.00159	4.93403
C	0.24154	-0.00073	2.88417
H	1.30547	-0.00072	3.09036
C	-1.63448	1e-05	-0.19775
C	-2.75403	0.00026	-1.0446
C	-2.23743	5e-04	-2.33404
H	-2.76698	7e-04	-3.27322
C	-0.02818	3.33054	0.40737
H	-0.04609	3.17841	1.48715
H	-0.96973	2.96917	-0.00705
H	0.06628	4.39815	0.19856
C	1.34043	2.93285	-2.09816
H	1.2663	4.01958	-2.17726
H	0.4913	2.46304	-2.59501
H	2.25064	2.59183	-2.59198
C	2.85389	3.26706	0.3457
H	2.77441	4.34278	0.17687
H	3.75836	2.89494	-0.1364
H	2.93593	3.07306	1.41552
C	2.8538	-3.26714	0.34497
H	2.93532	-3.07374	1.41492
H	3.75849	-2.89471	-0.13651
H	2.77445	-4.34278	0.17552
C	-0.02831	-3.33074	0.40537
H	0.06632	-4.39825	0.19615
H	-0.96967	-2.96924	-0.00937
H	-0.04676	-3.17904	1.48521
C	1.34139	-2.93191	-2.09937
H	1.26742	-4.01861	-2.17892
H	2.25174	-2.59056	-2.5927
H	0.49238	-2.46203	-2.59634
N	-0.09609	-0.00033	1.58848
N	-0.5347	0.00022	-1.01565
N	-0.89081	5e-04	-2.29884
P	1.37859	2.38142	-0.33735
P	1.37876	-2.38124	-0.33831
Br	-4.6014	0.00018	-0.6014
Ru	1.33109	9e-05	-0.10921
H	1.85684	0.00044	-1.60191
O	3.11625	-9e-05	1.1241
C	3.432	0.00013	-0.08375
O	4.39152	0.00034	-0.7973

Tabelle 7.32: Koordinaten von **35-TS₄₋₅**

Atom	x	y	z
C	1.40744	0.05412	1.20215
C	2.40453	0.08578	2.18661
H	3.4425	0.04452	1.89016
C	2.04466	0.16754	3.51979
H	2.80865	0.19238	4.2873
C	0.69361	0.21641	3.86437
H	0.37242	0.28046	4.89522
C	-0.24551	0.18367	2.84841
H	-1.30854	0.22143	3.05364
C	1.62297	-0.03877	-0.2201
C	2.71932	-0.13465	-1.09122
C	2.16465	-0.21716	-2.362
H	2.66547	-0.30332	-3.31293
C	-2.76909	-3.16907	0.8446
H	-3.7295	-2.82985	0.45667
H	-2.71384	-2.90377	1.90104
H	-2.70343	-4.25429	0.74236
C	0.09886	-3.21533	0.56569
H	-0.01544	-4.29518	0.45367
H	0.24564	-2.98094	1.62041
H	0.98008	-2.89061	0.01277
C	-1.56358	-3.01663	-1.78497
H	-1.51271	-4.10764	-1.78539
H	-0.76574	-2.60661	-2.40527
H	-2.51964	-2.6951	-2.19912
C	-1.19047	2.97803	-2.10888
H	-2.11859	2.68736	-2.60237
H	-0.37189	2.4587	-2.60699
H	-1.05735	4.05836	-2.19699
C	-2.68906	3.40461	0.32911
H	-2.57313	4.47197	0.13044
H	-2.76818	3.23962	1.40375
H	-3.61228	3.05048	-0.12894
C	0.19175	3.34682	0.38973
H	0.13484	4.41513	0.1719
H	1.11694	2.94889	-0.02783
H	0.21121	3.20396	1.47063
N	0.09026	0.10462	1.55269
N	0.50155	-0.06657	-1.00151
N	0.81717	-0.17366	-2.28932
P	-1.39677	-2.33396	-0.07765
P	-1.25412	2.44669	-0.3398
Br	4.57497	-0.15284	-0.68422
Ru	-1.32814	0.07143	-0.05935
O	-3.4283	0.24825	0.65629
C	-3.5078	-0.14955	-0.52153
H	-2.37124	0.17819	-1.36882
O	-4.32036	-0.63477	-1.26128

Tabelle 7.33: Koordinaten von **35-5**

Atom	x	y	z
C	1.40786	-0.00236	1.1919
C	2.38537	-0.00414	2.19578
H	3.42874	-0.00473	1.91521
C	2.00143	-0.00515	3.52443
H	2.75103	-0.0066	4.30627
C	0.64326	-0.00434	3.84578
H	0.30278	-0.0051	4.87238
C	-0.27868	-0.00257	2.81477
H	-1.34573	-0.00192	3.00019
C	1.64403	-9e-04	-0.22784
C	2.74688	0.00062	-1.09613
C	2.1996	0.00353	-2.37257
H	2.70637	0.00539	-3.32427
C	-2.76823	-3.27785	0.52044
H	-3.68542	-2.92128	0.05147
H	-2.83348	-3.06152	1.58711
H	-2.68406	-4.35644	0.37267
C	0.11562	-3.29647	0.55846
H	0.02596	-4.37172	0.39231
H	0.14849	-3.10372	1.63125
H	1.04752	-2.94444	0.11557
C	-1.28029	-3.00257	-1.94703
H	-1.18978	-4.09016	-1.98992
H	-0.44347	-2.53783	-2.46902
H	-2.20049	-2.69872	-2.44763
C	-1.28849	3.0059	-1.94207
H	-2.21232	2.70393	-2.43709
H	-0.45538	2.54096	-2.46986
H	-1.19694	4.09345	-1.98412
C	-2.75965	3.2801	0.5355
H	-2.67623	4.3586	0.38658
H	-2.8168	3.06444	1.60279
H	-3.68054	2.92362	0.07378
C	0.1245	3.29413	0.55445
H	0.03549	4.36969	0.39002
H	1.05281	2.94088	0.10509
H	0.16411	3.10022	1.62682
N	0.08152	-0.00159	1.52147
N	0.52719	0.00098	-1.01478
N	0.84977	0.00373	-2.30475
P	-1.31106	-2.39314	-0.20189
P	-1.3086	2.39416	-0.19756
Br	4.59908	-0.00025	-0.67417
Ru	-1.29816	0.00045	-0.05728
O	-3.38835	0.00067	0.66311
C	-3.63111	0.0014	-0.56635
H	-2.59039	0.00271	-1.30245
O	-4.61017	0.00133	-1.26909

Tabelle 7.34: Koordinaten von **35-TS₅₋₆**

Atom	x	y	z
C	1.35903	-0.00146	1.17438
C	2.23969	-0.0024	2.26381
H	3.3039	-0.00267	2.07592
C	1.73982	-0.00285	3.55356
H	2.41783	-0.00352	4.39798
C	0.35858	-0.00239	3.75478
H	-0.07035	-0.00267	4.7477
C	-0.47337	-0.00155	2.65078
H	-1.55334	-0.0012	2.73338
C	1.71437	-0.00042	-0.21851
C	2.88437	0.00027	-0.99458
C	2.44208	0.00212	-2.31077
H	3.0241	0.00311	-3.21829
C	-2.03403	-3.21029	1.17078
H	-3.01121	-2.76737	1.36475
H	-1.39908	-3.02918	2.03915
H	-2.13896	-4.28721	1.02526
C	0.30777	-3.29887	-0.53635
H	0.14411	-4.37695	-0.58892
H	0.97578	-3.07958	0.29677
H	0.78677	-2.95762	-1.45427
C	-2.3179	-3.06258	-1.70296
H	-2.31265	-4.15468	-1.70411
H	-1.91825	-2.70183	-2.65143
H	-3.3457	-2.71183	-1.60383
C	-2.29293	3.06476	-1.71611
H	-3.32234	2.71448	-1.63339
H	-1.87831	2.70388	-2.65808
H	-2.28719	4.15687	-1.71682
C	-2.05465	3.21021	1.16237
H	-2.15692	4.28729	1.01614
H	-1.43326	3.02809	2.04034
H	-3.03472	2.76739	1.34128
C	0.31365	3.29941	-0.50713
H	0.15105	4.37764	-0.55988
H	0.80671	2.96023	-1.41834
H	0.96853	3.07827	0.33586
N	0.00506	-0.00112	1.39405
N	0.66617	0.00098	-1.09339
N	1.0892	0.00251	-2.35189
P	-1.28999	-2.39575	-0.3134
P	-1.28779	2.39662	-0.31065
Br	4.69452	-0.00093	-0.42017
Ru	-1.20486	0.00043	-0.24005
O	-3.16224	-0.00071	0.69595
C	-3.89835	0.00136	-0.35084
H	-3.26361	0.00313	-1.32077
O	-5.10429	0.00171	-0.47824

Tabelle 7.35: Koordinaten von **35-6**

Atom	x	y	z
C	1.29925	0.00259	1.20265
C	2.09951	0.00361	2.35138
H	3.17413	0.00355	2.23859
C	1.50938	0.00519	3.60269
H	2.12631	0.00664	4.49277
C	0.11801	0.00587	3.70501
H	-0.38043	0.0077	4.66501
C	-0.6373	0.00471	2.54682
H	-1.72073	0.00547	2.54384
C	1.75653	0.00061	-0.16131
C	2.98027	-0.00172	-0.85031
C	2.63601	-0.0036	-2.19564
H	3.28339	-0.00625	-3.05771
C	-2.04682	-3.21762	0.9712
H	-3.01215	-2.75324	1.17228
H	-1.41331	-3.07704	1.84812
H	-2.17795	-4.28707	0.79492
C	0.3045	-3.32695	-0.72558
H	0.11437	-4.39849	-0.81233
H	0.97124	-3.14981	0.11879
H	0.80028	-2.96836	-1.62792
C	-2.30773	-2.97016	-1.90182
H	-2.34738	-4.06098	-1.93487
H	-1.88491	-2.60262	-2.83787
H	-3.3218	-2.58244	-1.79937
C	-2.33667	2.96674	-1.88723
H	-3.34657	2.57328	-1.76698
H	-1.92781	2.60028	-2.82987
H	-2.38304	4.05727	-1.92098
C	-2.02304	3.22572	0.97923
H	-2.16407	4.29329	0.79924
H	-1.37078	3.09428	1.84373
H	-2.98128	2.75709	1.20299
C	0.29678	3.33166	-0.76071
H	0.10352	4.40242	-0.85054
H	0.77768	2.96855	-1.66928
H	0.97804	3.1607	0.07328
N	-0.06753	0.00343	1.32796
N	0.77668	0.00052	-1.11093
N	1.28974	-0.0018	-2.33576
P	-1.2678	-2.38548	-0.48309
P	-1.26963	2.38909	-0.48587
Br	4.74371	-0.00359	-0.14592
Ru	-1.14405	0.0022	-0.38619
O	-3.01944	-0.00017	0.6577
C	-4.1714	-0.00831	0.0718
H	-4.11721	-3e-05	-1.04916
O	-5.26377	-0.02418	0.60974

Tabelle 7.36: Koordinaten von **35-7**

Atom	x	y	z
C	1.28771	-0.00159	1.21053
C	2.09201	-0.0035	2.35721
H	3.16652	-0.00361	2.24706
C	1.50055	-0.00528	3.60823
H	2.11756	-0.0068	4.49857
C	0.11039	-0.00525	3.70961
H	-0.38885	-0.00663	4.66923
C	-0.64079	-0.00319	2.54687
H	-1.72438	-0.00253	2.54349
C	1.76065	-3e-04	-0.15175
C	3.0019	-0.00057	-0.80862
C	2.69516	-0.00031	-2.16327
H	3.3664	-0.00033	-3.00698
C	-1.81806	-3.1637	1.06642
H	-2.76137	-2.71095	1.37129
H	-1.079	-2.96866	1.84386
H	-1.94387	-4.24257	0.9571
C	0.29879	-3.30341	-0.90988
H	0.13387	-4.38258	-0.92415
H	1.05747	-3.0662	-0.16379
H	0.67048	-2.97585	-1.88092
C	-2.4545	-3.10612	-1.74377
H	-2.47928	-4.19593	-1.6824
H	-2.15849	-2.81266	-2.75165
H	-3.45396	-2.71648	-1.54782
C	-2.48274	3.10927	-1.70887
H	-3.47636	2.71906	-1.48626
H	-2.21351	2.81618	-2.72439
H	-2.50641	4.19906	-1.64677
C	-1.77609	3.16625	1.08345
H	-1.90877	4.24458	0.9771
H	-1.01684	2.97433	1.84199
H	-2.70987	2.70968	1.41123
C	0.29199	3.30648	-0.94508
H	0.12748	4.38575	-0.95524
H	0.63944	2.97857	-1.92491
H	1.06877	3.06848	-0.21812
N	-0.07419	-0.00129	1.33003
N	0.80663	0.00013	-1.12897
N	1.35684	1e-04	-2.34048
P	-1.26266	-2.3939	-0.51945
P	-1.25948	2.39752	-0.5159
Br	4.7511	-0.0011	-0.06852
Ru	-1.15909	0.00184	-0.49995
O	-2.9403	0.00882	0.67344
C	-4.18018	-0.00592	0.29269
H	-4.32113	-0.01928	-0.81446
O	-5.15148	-0.0061	1.02605
H	-2.24061	0.00287	-1.82059
H	-1.43307	0.00407	-2.16839

Tabelle 7.37: Koordinaten von **35-TS_{6-7b}**

Atom	x	y	z
C	-1.27279	-0.0426	1.2285
C	-2.05543	-0.0799	2.38867
H	-3.13165	-0.06969	2.29177
C	-1.44665	-0.13039	3.62945
H	-2.0486	-0.15934	4.52915
C	-0.05355	-0.14585	3.70776
H	0.46169	-0.18895	4.65776
C	0.6803	-0.10813	2.53719
H	1.76169	-0.12842	2.52956
C	-1.74664	0.0098	-0.12646
C	-2.97405	0.03762	-0.80711
C	-2.63584	0.08902	-2.15314
H	-3.28699	0.12171	-3.01175
C	1.80757	3.33841	1.01642
H	2.82853	3.05726	1.27194
H	1.16328	3.09634	1.86292
H	1.7655	4.41484	0.83752
C	-0.38393	3.22102	-0.82949
H	-0.25486	4.3012	-0.92032
H	-1.09078	3.01215	-0.02634
H	-0.79708	2.82101	-1.75498
C	2.30113	3.07136	-1.83146
H	2.25908	4.16237	-1.85463
H	1.9476	2.68363	-2.78792
H	3.33519	2.75696	-1.69084
C	2.4013	-2.89468	-1.93902
H	3.38422	-2.47854	-1.71741
H	2.05101	-2.49492	-2.89174
H	2.47488	-3.98159	-2.01489
C	1.90354	-3.2968	0.8784
H	2.03966	-4.35886	0.66479
H	1.21488	-3.18939	1.71773
H	2.85817	-2.84309	1.1441
C	-0.31515	-3.306	-1.00604
H	-0.12474	-4.37201	-1.14529
H	-0.74071	-2.88783	-1.91834
H	-1.04259	-3.17594	-0.20399
N	0.0965	-0.05387	1.32562
N	-0.77125	0.04534	-1.07852
N	-1.29009	0.09331	-2.29948
P	1.23376	2.39389	-0.47364
P	1.2391	-2.39752	-0.58999
Br	-4.73195	0.00969	-0.09029
Ru	1.16451	-0.00965	-0.3957
O	3.15676	-0.3774	0.24591
C	4.19532	0.38078	0.41875
H	4.03382	1.45385	0.1673
O	5.28682	0.01889	0.81428

Tabelle 7.38: Koordinaten von **35-7b**

Atom	x	y	z
C	1.3426	-0.04822	1.20084
C	2.17182	-0.09141	2.32793
H	3.24263	-0.12263	2.18584
C	1.61665	-0.09301	3.59414
H	2.25418	-0.12666	4.46873
C	0.22865	-0.04994	3.72783
H	-0.24937	-0.04805	4.69794
C	-0.54846	-0.00871	2.58578
H	-1.62834	0.02659	2.6367
C	1.76796	-0.03811	-0.1697
C	2.96678	-0.05968	-0.90042
C	2.57396	-0.02535	-2.23204
H	3.18907	-0.02729	-3.11758
C	-2.15312	-3.2521	0.8518
H	-3.15727	-2.85828	1.00764
H	-1.57971	-3.1149	1.76958
H	-2.21935	-4.31932	0.63062
C	0.21547	-3.29995	-0.80524
H	-0.00042	-4.3584	-0.96249
H	0.86642	-3.19295	0.06316
H	0.73832	-2.90077	-1.67443
C	-2.38242	-2.7947	-1.99167
H	-2.49868	-3.87759	-2.07154
H	-1.91555	-2.4167	-2.90213
H	-3.36252	-2.32924	-1.8835
C	-2.2272	2.99393	-1.90387
H	-3.22557	2.56169	-1.83238
H	-1.7567	2.63719	-2.82099
H	-2.30126	4.08282	-1.9388
C	-2.05023	3.30459	0.96297
H	-2.0983	4.38168	0.79005
H	-1.49392	3.11756	1.88258
H	-3.06081	2.91386	1.08142
C	0.35931	3.35538	-0.64541
H	0.18279	4.42678	-0.75847
H	0.88473	2.97843	-1.52299
H	0.99072	3.18832	0.228
N	-0.02307	-0.00951	1.34702
N	0.75629	0.00636	-1.07939
N	1.22359	0.0143	-2.32272
P	-1.33813	-2.33644	-0.53565
P	-1.23114	2.43472	-0.44994
Br	4.75224	-0.12241	-0.25696
Ru	-1.15818	0.04414	-0.35169
O	-3.23713	0.11782	-0.08865
C	-4.13856	-0.10601	0.80862
H	-3.73086	-0.23636	1.8384
O	-5.34267	-0.17492	0.62899

Tabelle 7.39: Koordinaten von **35-7c**

Atom	x	y	z
C	-1.44576	-0.00328	1.05167
C	-2.50351	-0.00632	1.96832
H	-3.51922	-0.00621	1.59979
C	-2.23517	-0.00951	3.32593
H	-3.0484	-0.0119	4.04112
C	-0.90881	-0.00965	3.75913
H	-0.65586	-0.01209	4.81083
C	0.09818	-0.00662	2.81127
H	1.14595	-0.00671	3.08436
C	-1.55746	0.00012	-0.38418
C	-2.57755	0.00248	-1.3476
C	-1.91858	0.00573	-2.57084
H	-2.33859	0.00817	-3.56403
C	2.64222	3.33026	0.84561
H	3.63922	2.94983	0.62475
H	2.45681	3.19018	1.91109
H	2.6042	4.3956	0.60894
C	-0.17763	3.30118	0.26664
H	-0.06622	4.36773	0.06141
H	-0.43092	3.16561	1.31882
H	-0.99303	2.90392	-0.33795
C	1.7255	2.90909	-1.86762
H	1.71765	3.99659	-1.96668
H	0.96966	2.47045	-2.5197
H	2.69672	2.5163	-2.16788
C	1.72478	-2.89975	-1.88121
H	2.69504	-2.50466	-2.18158
H	0.96729	-2.45915	-2.53004
H	1.71791	-3.98682	-1.98498
C	2.6471	-3.33144	0.82847
H	2.60902	-4.39598	0.58822
H	2.46435	-3.19508	1.89489
H	3.64335	-2.94978	0.60635
C	-0.17391	-3.30287	0.25505
H	-0.06169	-4.36847	0.04546
H	-0.99078	-2.90414	-0.3466
H	-0.4255	-3.17162	1.30819
N	-0.1489	-0.00351	1.49031
N	-0.37539	0.00217	-1.06716
N	-0.58042	0.00543	-2.38231
P	1.38203	2.38428	-0.12973
P	1.38403	-2.38271	-0.14042
Br	-4.46078	0.00163	-1.092
Ru	1.34568	0.00032	0.0632
O	3.33018	-0.00142	1.10843
C	3.93112	0.00121	-3e-04
H	5.03079	0.00154	-0.02234
O	3.28869	0.0034	-1.08682

Tabelle 7.40: Koordinaten von **35-TS₇₋₈**

Atom	x	y	z
C	1.32018	-0.01257	1.18767
C	2.19123	-0.0133	2.28361
H	3.25734	0.0083	2.11148
C	1.67487	-0.04046	3.56774
H	2.34334	-0.04082	4.42002
C	0.29354	-0.065	3.75102
H	-0.14723	-0.08362	4.73857
C	-0.52469	-0.06244	2.63445
H	-1.60561	-0.07476	2.69547
C	1.70734	0.0167	-0.20171
C	2.90313	0.04773	-0.93673
C	2.51026	0.06736	-2.26891
H	3.12578	0.09331	-3.15375
C	-1.70373	-3.26249	1.13932
H	-2.64522	-2.8445	1.49438
H	-0.9347	-3.06014	1.8855
H	-1.79947	-4.34207	1.00877
C	0.30597	-3.29088	-0.94647
H	0.16899	-4.37356	-0.97311
H	1.09741	-3.04648	-0.23746
H	0.61426	-2.93705	-1.93046
C	-2.49302	-3.14402	-1.62978
H	-2.48539	-4.23547	-1.60137
H	-2.26163	-2.81201	-2.64252
H	-3.48853	-2.78557	-1.36606
C	-2.6176	3.10581	-1.46656
H	-3.60238	2.75508	-1.15731
H	-2.42634	2.79039	-2.49295
H	-2.59435	4.19642	-1.41831
C	-1.76626	3.13699	1.28432
H	-1.81321	4.22465	1.19898
H	-1.01262	2.8697	2.02569
H	-2.735	2.74499	1.59475
C	0.19734	3.26637	-0.84312
H	0.04176	4.34677	-0.82367
H	0.48813	2.95736	-1.84715
H	1.00885	3.00969	-0.16178
N	-0.03179	-0.03933	1.38681
N	0.69308	0.02014	-1.1161
N	1.1633	0.04969	-2.36029
P	-1.25539	-2.43385	-0.45041
P	-1.34437	2.3749	-0.34284
Br	4.69557	0.06015	-0.30906
Ru	-1.21627	-0.03498	-0.37198
O	-2.98864	-0.16578	0.90462
C	-4.1679	0.26152	0.59396
H	-4.81672	-0.49433	0.09364
O	-4.63072	1.3735	0.81208
H	-2.37326	-0.02935	-1.63632
H	-1.59688	-0.00461	-2.02653

Tabelle 7.41: Koordinaten von **35-8**

Atom	x	y	z
C	1.36418	-0.00314	1.19135
C	2.25796	-0.00657	2.27062
H	3.32037	-0.00848	2.075
C	1.76997	-0.0077	3.5652
H	2.45655	-0.01055	4.40301
C	0.39193	-0.00558	3.77804
H	-0.02784	-0.00685	4.77504
C	-0.44833	-0.00204	2.67832
H	-1.52763	-0.00038	2.7668
C	1.72665	-0.00265	-0.20383
C	2.91257	-0.0042	-0.95622
C	2.50034	-0.00319	-2.28206
H	3.10295	-0.00356	-3.17609
C	-1.82328	-3.2092	1.19912
H	-2.76911	-2.78514	1.53486
H	-1.07234	-3.01829	1.96648
H	-1.93142	-4.28742	1.06599
C	0.22912	-3.29271	-0.83543
H	0.0544	-4.36943	-0.88431
H	1.00702	-3.08858	-0.09934
H	0.5798	-2.93427	-1.80325
C	-2.54622	-3.05056	-1.59143
H	-2.61516	-4.13868	-1.53131
H	-2.24019	-2.7668	-2.59919
H	-3.52184	-2.60538	-1.39453
C	-2.5601	3.06309	-1.56132
H	-3.53093	2.61454	-1.34906
H	-2.27333	2.78614	-2.57667
H	-2.63141	4.15062	-1.49386
C	-1.77314	3.22036	1.2118
H	-1.8828	4.2987	1.0809
H	-1.00501	3.02856	1.96175
H	-2.71152	2.79704	1.56894
C	0.23315	3.29586	-0.86997
H	0.06148	4.37313	-0.91728
H	0.56119	2.93382	-1.84437
H	1.02628	3.09008	-0.15079
N	0.01536	-0.00042	1.41877
N	0.69786	-0.00096	-1.10316
N	1.15165	-0.00125	-2.35335
P	-1.31734	-2.38625	-0.37945
P	-1.30553	2.3956	-0.37745
Br	4.71528	-0.00626	-0.35597
Ru	-1.20725	0.00465	-0.31261
O	-2.94782	0.01902	0.95769
C	-4.14642	-0.00268	0.48814
H	-4.91907	0.00813	1.28114
O	-4.48672	-0.0327	-0.69251
H	-2.4648	0.00166	-1.50091
H	-1.72679	0.0089	-1.94307

Tabelle 7.42: Koordinaten von **35-TS₈₋₉**

Atom	x	y	z
C	-1.37237	-9e-05	1.23229
C	-2.32648	-0.00017	2.25935
H	-3.37662	-0.00012	2.00651
C	-1.91236	-3e-04	3.57944
H	-2.64448	-0.00036	4.37788
C	-0.54785	-0.00035	3.86797
H	-0.18334	-0.00045	4.88663
C	0.34834	-0.00026	2.81307
H	1.41944	-0.00029	2.97281
C	-1.66426	4e-05	-0.18222
C	-2.81755	0.00013	-0.9841
C	-2.35137	0.00027	-2.29175
H	-2.9172	0.00037	-3.20966
C	2.78149	3.29986	0.19118
H	3.661	2.94666	-0.34829
H	2.93521	3.12071	1.25601
H	2.66878	4.37255	0.02056
C	-0.07962	3.30806	0.4479
H	-0.0081	4.37723	0.23762
H	-0.02922	3.15144	1.52608
H	-1.04216	2.93951	0.09242
C	1.12017	2.93717	-2.13978
H	1.00214	4.02121	-2.20272
H	0.26091	2.43904	-2.5892
H	2.00877	2.63539	-2.69507
C	2.78151	-3.29988	0.19054
H	2.93539	-3.12085	1.25537
H	3.66095	-2.94662	-0.34902
H	2.66878	-4.37256	0.01981
C	-0.07956	-3.30811	0.44769
H	-0.00799	-4.37728	0.2374
H	-1.04215	-2.93962	0.0923
H	-0.02907	-3.15148	1.52587
C	1.11985	-2.93696	-2.14013
H	1.00189	-4.02101	-2.20317
H	2.00834	-2.63506	-2.69554
H	0.26049	-2.43886	-2.58936
N	-0.03949	-0.00014	1.52881
N	-0.59622	0.00013	-1.03896
N	-1.00185	0.00028	-2.30784
P	1.28432	2.36885	-0.38814
P	1.28426	-2.36882	-0.38847
Br	-4.64765	5e-05	-0.46716
Ru	1.27782	0	-0.17103
O	3.09177	-0.00013	1.07529
C	4.16842	-5e-05	0.45031
H	5.11183	-1e-04	1.00704
O	4.26208	0.00011	-0.82465
H	3.12414	0.00011	-1.19569
H	2.08919	0.00012	-1.6416

Tabelle 7.43: Koordinaten von **35-9**

Atom	x	y	z
C	1.38636	-0.00037	1.24306
C	2.35103	-0.00162	2.26054
H	3.39867	-0.00135	1.99772
C	1.95039	-0.00304	3.58481
H	2.69047	-0.00375	4.37592
C	0.58874	-0.00344	3.88645
H	0.23396	-0.00473	4.90861
C	-0.31665	-0.0022	2.83924
H	-1.3859	-0.00269	3.01199
C	1.6674	-2e-05	-0.17413
C	2.81683	-0.00098	-0.98179
C	2.34495	-0.00263	-2.28722
H	2.90679	-0.00428	-3.20763
C	0.07126	-3.31452	0.41709
H	0.01517	-3.17632	1.49758
H	1.03556	-2.93899	0.07375
H	0.00227	-4.38002	0.18772
C	-1.11631	-2.90522	-2.168
H	-0.98855	-3.98742	-2.24368
H	-0.26119	-2.39308	-2.60942
H	-2.00606	-2.60315	-2.72108
C	-2.78474	-3.30591	0.14898
H	-2.66684	-4.37527	-0.03851
H	-3.66534	-2.95053	-0.38757
H	-2.94256	-3.14719	1.21671
C	-2.78454	3.30778	0.13981
H	-2.94793	3.15081	1.20693
H	-3.66163	2.94999	-0.40086
H	-2.66718	4.37694	-0.04918
C	0.06968	3.31718	0.42773
H	0.00119	4.38304	0.19993
H	1.03646	2.94319	0.08967
H	0.00701	3.17688	1.50759
C	-1.10041	2.90942	-2.1658
H	-0.9729	3.99177	-2.23971
H	-1.98633	2.60717	-2.72494
H	-0.24216	2.39825	-2.60219
N	0.05652	-0.00043	1.55112
N	0.59503	-0.00045	-1.0262
N	0.99572	-0.00211	-2.29732
P	-1.2878	-2.35798	-0.41009
P	-1.28344	2.36089	-0.40948
Br	4.65057	-0.00159	-0.47605
O	-3.09498	0.00697	1.09834
C	-4.19224	0.00042	0.53675
H	-5.12007	0.00188	1.11479
O	-4.35378	-0.00854	-0.75041
Ru	-1.27708	0.00154	-0.1608
H	-2.10732	0.00333	-1.60287
H	-3.3667	-0.00608	-1.15255

Tabelle 7.44: Koordinaten von **35-TS_{3-3α}**

Atom	x	y	z
C	1.08662	-0.00082	1.23566
C	1.98918	-0.00148	2.30645
H	3.04975	-0.0015	2.09713
C	1.51293	-0.00211	3.60449
H	2.20358	-0.00263	4.43864
C	0.13394	-0.00206	3.82467
H	-0.28083	-0.00253	4.82366
C	-0.71228	-0.00138	2.73169
H	-1.79023	-0.00126	2.839
C	1.40615	-0.00021	-0.16131
C	2.53644	0.00017	-0.9924
C	2.02934	0.00073	-2.28592
H	2.56484	0.00109	-3.22162
C	-3.06076	-3.21445	0.65328
H	-4.03101	-2.77366	0.42494
H	-2.86421	-3.07105	1.71689
H	-3.08312	-4.2851	0.43619
C	-0.25542	-3.36698	0.0326
H	-0.43679	-4.42871	-0.1487
H	0.03166	-3.23023	1.0763
H	0.57113	-3.03176	-0.59445
C	-2.1615	-2.88366	-2.06682
H	-2.19773	-3.97276	-2.14758
H	-1.40092	-2.49128	-2.74283
H	-3.12498	-2.46382	-2.35596
C	-2.15922	2.88559	-2.06506
H	-3.12265	2.46624	-2.35501
H	-1.39833	2.49334	-2.7408
H	-2.19502	3.97476	-2.14522
C	-3.05982	3.21519	0.6548
H	-3.08165	4.28597	0.43824
H	-2.86385	3.07117	1.71843
H	-4.03013	2.7749	0.42575
C	-0.25412	3.36698	0.03571
H	-0.43493	4.42888	-0.14516
H	0.57267	3.03172	-0.59099
H	0.03223	3.22959	1.07953
N	-0.26575	-0.00079	1.46486
N	0.31956	0.00027	-0.98363
N	0.67582	0.00085	-2.25974
P	-1.75945	-2.34448	-0.34089
P	-1.75836	2.34529	-0.33921
Br	4.37109	-0.00019	-0.49791
Ru	-1.56675	0.00037	-0.15617
H	-3.26986	0.00155	-0.42416

Tabelle 7.45: Koordinaten von **35-3 α**

Atom	x	y	z
C	1.02769	-0.00062	1.14419
C	1.90915	-0.00093	2.23485
H	2.97205	-0.00103	2.04111
C	1.42053	-0.00141	3.52718
H	2.10334	-0.00179	4.36783
C	0.04016	-0.00113	3.73046
H	-0.38873	-0.00158	4.72362
C	-0.79321	-0.00027	2.62844
H	-1.86962	-0.00017	2.7183
C	1.41691	-0.00064	-0.24002
C	2.61839	-0.00085	-0.97203
C	2.22588	-0.00206	-2.30272
H	2.84287	-0.00318	-3.18729
C	-2.35803	-3.20717	1.2067
H	-3.32354	-2.79211	1.49514
H	-1.65255	-3.02763	2.01913
H	-2.45206	-4.2841	1.05069
C	-0.27729	-3.35535	-0.77884
H	-0.51537	-4.41887	-0.85323
H	0.50071	-3.21558	-0.02691
H	0.11327	-2.99774	-1.73177
C	-3.00427	-2.90352	-1.58691
H	-3.09231	-3.9921	-1.6027
H	-2.69296	-2.56111	-2.57502
H	-3.97715	-2.46734	-1.35814
C	-3.01883	2.90637	-1.5697
H	-3.98899	2.47216	-1.32609
H	-2.723	2.56275	-2.56213
H	-3.10502	3.99512	-1.58496
C	-2.33379	3.21046	1.2137
H	-2.43	4.28708	1.05702
H	-1.61697	3.03237	2.01651
H	-3.29532	2.79629	1.51625
C	-0.27946	3.35351	-0.79951
H	-0.51623	4.4175	-0.8713
H	0.09792	2.99443	-1.75718
H	0.50812	3.21226	-0.05793
N	-0.33123	-0.00019	1.36222
N	0.40208	-7e-04	-1.14874
N	0.87524	-0.00127	-2.39149
P	-1.76422	-2.34551	-0.32277
P	-1.76202	2.34667	-0.32299
Br	4.41536	-0.00017	-0.34676
Ru	-1.55302	4e-04	-0.26375
H	-2.99516	0.0018	0.54866

Tabelle 7.46: Koordinaten von **35-4 α**

Atom	x	y	z
C	1.40602	3e-04	1.15714
C	2.41891	0.00067	2.12795
H	3.44916	0.00064	1.80408
C	2.09517	0.00101	3.47014
H	2.87749	0.0013	4.21928
C	0.75155	0.00098	3.84214
H	0.44762	0.00121	4.88011
C	-0.20911	0.00065	2.84913
H	-1.26238	0.00065	3.08591
C	1.64287	-0.00021	-0.2634
C	2.76429	-6e-04	-1.11264
C	2.23854	-0.00126	-2.39782
H	2.76247	-0.00173	-3.34045
C	-0.22283	-3.31804	0.9828
H	-0.42664	-3.09213	2.02995
H	0.79725	-3.00833	0.75477
H	-0.31059	-4.39509	0.8272
C	-1.04098	-3.06194	-1.78155
H	-1.10077	-4.15207	-1.80206
H	-0.04695	-2.73662	-2.08577
H	-1.75643	-2.64083	-2.48834
C	-3.0199	-3.21727	0.31568
H	-2.94583	-4.30198	0.21318
H	-3.80252	-2.84687	-0.34638
H	-3.30197	-2.96564	1.33816
C	-3.02101	3.21718	0.30919
H	-3.30654	2.96547	1.33068
H	-3.80127	2.84665	-0.3556
H	-2.94684	4.3019	0.20693
C	-0.22611	3.31887	0.98538
H	-0.31356	4.39586	0.82918
H	0.79478	3.00931	0.76083
H	-0.43331	3.09321	2.03192
C	-1.0354	3.06218	-1.7815
H	-1.09607	4.15225	-1.80237
H	-1.74815	2.64032	-2.49056
H	-0.04008	2.73774	-2.08242
N	0.08721	0.00035	1.53502
N	0.54346	-0.00063	-1.06862
N	0.88917	-0.00127	-2.35152
P	-1.41226	-2.39987	-0.09846
P	-1.4118	2.40015	-0.09952
Br	4.6162	-0.00036	-0.68402
Ru	-1.35424	0.00019	-0.01445
H	-2.38625	0.0011	1.20421
C	-3.36473	-0.00042	-0.67805
O	-2.69132	3e-04	-1.72581
O	-4.49542	-0.00128	-0.29111

Tabelle 7.47: Koordinaten von **35-TS**_{4 α -5 α}

Atom	x	y	z
C	-1.37734	-0.16333	1.18898
C	-2.35203	-0.31218	2.18473
H	-3.39441	-0.30538	1.90126
C	-1.97235	-0.46396	3.5051
H	-2.72235	-0.57869	4.27803
C	-0.61506	-0.46845	3.82505
H	-0.27114	-0.58586	4.84377
C	0.30573	-0.31706	2.80525
H	1.36903	-0.31279	2.99885
C	-1.64103	-0.0023	-0.21784
C	-2.7663	0.04158	-1.05613
C	-2.25169	0.19644	-2.33799
H	-2.78347	0.27582	-3.27275
C	2.66122	3.38994	0.75726
H	3.58612	3.06463	0.28002
H	2.7208	3.15029	1.81954
H	2.55844	4.47043	0.637
C	-0.22315	3.28867	0.80314
H	-0.17813	4.37472	0.70159
H	-0.24664	3.03103	1.86269
H	-1.13978	2.92471	0.33869
C	1.19311	3.16489	-1.72273
H	1.12127	4.25461	-1.7217
H	0.34367	2.73274	-2.25217
H	2.10261	2.85492	-2.23754
C	2.26566	-2.74473	-1.99474
H	3.29726	-2.39401	-1.98779
H	1.74372	-2.25585	-2.81773
H	2.25114	-3.82664	-2.14161
C	2.34355	-3.29557	0.84861
H	2.3692	-4.34964	0.56422
H	1.84888	-3.20146	1.81665
H	3.36144	-2.91631	0.94058
C	-0.18336	-3.16532	-0.54155
H	-0.02408	-4.22755	-0.73681
H	-0.76641	-2.73156	-1.35334
H	-0.74723	-3.05503	0.38456
N	-0.0466	-0.16486	1.51509
N	-0.54845	0.12389	-1.02172
N	-0.9032	0.24712	-2.29818
P	1.23589	2.48987	-0.00637
P	1.43696	-2.2835	-0.40792
Br	-4.60917	-0.07543	-0.608
Ru	1.33209	0.09768	-0.04253
H	2.66979	0.26168	0.92526
C	3.50756	-0.07008	-0.31525
O	3.07835	0.4235	-1.37728
O	4.50502	-0.5888	0.10686

Tabelle 7.48: Koordinaten von **35-5 α**

Atom	x	y	z
C	-1.4121	0.00124	1.2284
C	-2.39744	0.00224	2.22327
H	-3.4375	0.00227	1.93054
C	-2.02845	0.00317	3.55581
H	-2.78469	0.00393	4.33099
C	-0.67286	0.00309	3.88485
H	-0.33813	0.00379	4.91331
C	0.25725	0.00207	2.86193
H	1.31967	0.00195	3.0656
C	-1.64898	0.00011	-0.19102
C	-2.74834	-0.00105	-1.06317
C	-2.19542	-0.00263	-2.33839
H	-2.69829	-0.00383	-3.2922
C	2.75494	3.31098	0.48579
H	3.6844	2.91467	0.07572
H	2.77657	3.1762	1.56813
H	2.69111	4.37737	0.25932
C	-0.12695	3.33004	0.44856
H	-0.02913	4.39668	0.2374
H	-0.18922	3.18565	1.52791
H	-1.04765	2.9601	-0.00278
C	1.34752	2.8821	-2.00536
H	1.33992	3.96816	-2.12002
H	0.48425	2.44532	-2.50778
H	2.24595	2.46766	-2.46308
C	1.35698	-2.88407	-2.00183
H	2.25769	-2.46995	-2.45531
H	0.4962	-2.44795	-2.50911
H	1.35007	-3.97024	-2.11538
C	2.74991	-3.31124	0.49813
H	2.68656	-4.37794	0.27293
H	2.76529	-3.17484	1.58039
H	3.68207	-2.91625	0.09295
C	-0.13172	-3.32815	0.44409
H	-0.03354	-4.39507	0.23458
H	-1.04949	-2.95787	-0.01289
H	-0.20003	-3.18262	1.52292
N	-0.08319	0.00115	1.56044
N	-0.53257	-0.00076	-0.97384
N	-0.84701	-0.00244	-2.26544
P	1.31543	2.38847	-0.22813
P	1.31529	-2.38852	-0.22531
Br	-4.60262	-0.00061	-0.652
Ru	1.29465	7e-05	-0.01176
O	3.06449	-0.00042	-1.32946
C	3.68513	-0.00064	-0.23437
H	2.93839	0.00089	0.76801
O	4.84284	-0.00186	0.10554

Tabelle 7.49: Koordinaten von **35-TS**_{5 α -6 α}

Atom	x	y	z
C	-1.58037	-0.05725	1.17768
C	-2.67242	-0.10698	2.05233
H	-3.67286	-0.11854	1.64444
C	-2.45536	-0.13941	3.41787
H	-3.29362	-0.17816	4.10227
C	-1.14554	-0.12145	3.89922
H	-0.93003	-0.14476	4.95899
C	-0.10721	-0.07513	2.98762
H	0.92628	-0.06367	3.31337
C	-1.63902	-0.00739	-0.25717
C	-2.61424	0.04711	-1.26399
C	-1.90216	0.12919	-2.45458
H	-2.27609	0.18882	-3.46383
C	2.56074	3.31195	1.10098
H	3.56505	2.94733	0.88457
H	2.35592	3.15301	2.16098
H	2.52077	4.38256	0.88916
C	-0.24266	3.30287	0.46133
H	-0.12011	4.37385	0.28824
H	-0.52146	3.14079	1.50332
H	-1.04719	2.92997	-0.17242
C	1.70162	2.93454	-1.64378
H	1.67578	4.02284	-1.72825
H	0.96931	2.48794	-2.31714
H	2.68366	2.5622	-1.932
C	1.39637	-2.84821	-1.82663
H	2.23715	-2.31936	-2.27433
H	0.48532	-2.50724	-2.3182
H	1.50869	-3.92674	-1.95488
C	2.84992	-3.18998	0.64989
H	2.86891	-4.25727	0.41912
H	2.88018	-3.06191	1.73323
H	3.73172	-2.71831	0.21539
C	-0.03297	-3.44463	0.63
H	0.12777	-4.49704	0.38754
H	-0.98341	-3.12482	0.2011
H	-0.09042	-3.33391	1.71376
N	-0.29835	-0.04389	1.65783
N	-0.43081	0.04169	-0.89647
N	-0.57326	0.12579	-2.21011
P	1.32025	2.38675	0.07612
P	1.33122	-2.3892	-0.04463
Br	-4.50364	0.01926	-1.08715
Ru	1.23306	-0.00927	0.22632
O	2.87581	-0.13378	-1.11867
C	4.07388	0.1844	-0.74723
H	4.13386	0.69343	0.25087
O	5.1041	-0.02164	-1.36199

Tabelle 7.50: Koordinaten von **35-6 α**

Atom	x	y	z
C	1.55665	-0.03773	1.04257
C	2.6828	-0.08878	1.87258
H	3.66131	-0.19383	1.42629
C	2.52648	-0.00242	3.2441
H	3.3912	-0.04104	3.89482
C	1.24364	0.13738	3.77516
H	1.07601	0.21036	4.84124
C	0.16875	0.17767	2.90605
H	-0.84592	0.282	3.27095
C	1.55129	-0.09546	-0.39263
C	2.47556	-0.19248	-1.44348
C	1.71113	-0.1493	-2.6028
H	2.03584	-0.19628	-3.6297
C	-3.16056	-2.94828	0.73461
H	-3.89078	-2.66299	-0.01952
H	-3.46606	-2.5503	1.70384
H	-3.10979	-4.03734	0.7991
C	-0.40975	-3.10837	1.49119
H	-0.552	-4.18965	1.4395
H	-0.63421	-2.7715	2.50398
H	0.63479	-2.88178	1.27666
C	-1.08834	-3.14645	-1.29326
H	-1.18831	-4.22506	-1.15271
H	-0.06308	-2.91107	-1.57875
H	-1.76212	-2.80152	-2.07409
C	-1.37854	3.10572	-1.75638
H	-2.3292	2.7362	-2.13793
H	-0.58002	2.66304	-2.35179
H	-1.34281	4.19437	-1.83332
C	-2.57032	3.44883	0.85699
H	-2.54459	4.51784	0.6351
H	-2.48277	3.30793	1.93547
H	-3.52098	3.03097	0.52585
C	0.30865	3.44993	0.56465
H	0.21838	4.52216	0.37997
H	1.1807	3.07082	0.03056
H	0.45999	3.2842	1.63204
N	0.30062	0.09129	1.57203
N	0.31879	-0.00584	-0.97594
N	0.39925	-0.03353	-2.29722
P	-1.51146	-2.25015	0.26397
P	-1.20358	2.54717	-0.0071
Br	4.36596	-0.34449	-1.34969
Ru	-1.29467	0.15973	0.21038
O	-3.11385	0.50685	-0.79048
C	-3.84776	-0.20733	-1.58021
H	-4.7896	0.30925	-1.85237
O	-3.6172	-1.32373	-2.02163

Tabelle 7.51: Koordinaten von **35-7 α**

Atom	x	y	z
C	1.6204	0.00584	1.14126
C	2.77158	0.01075	1.94121
H	3.74056	0.01009	1.46411
C	2.6556	0.01607	3.31812
H	3.54219	0.01985	3.93995
C	1.38377	0.01636	3.89019
H	1.24288	0.02024	4.96275
C	0.28381	0.01165	3.05335
H	-0.72026	0.01186	3.45586
C	1.6142	-0.00147	-0.29952
C	2.5719	-0.00835	-1.32532
C	1.83604	-0.01778	-2.50501
H	2.19278	-0.0253	-3.52257
C	-0.01976	-3.41917	0.87676
H	-0.07122	-3.31224	1.96126
H	0.96144	-3.0806	0.54293
H	-0.13874	-4.47277	0.61617
C	-1.23845	-2.84941	-1.69982
H	-1.39208	-3.92247	-1.83043
H	-0.26989	-2.55763	-2.10225
H	-2.00083	-2.28597	-2.23741
C	-2.88877	-3.22212	0.6316
H	-2.87082	-4.28472	0.38102
H	-3.74105	-2.75751	0.13546
H	-3.01051	-3.11222	1.71028
C	-2.89725	3.22404	0.5753
H	-3.04047	3.1221	1.6521
H	-3.73814	2.75368	0.06553
H	-2.8766	4.28481	0.31725
C	-0.03454	3.43125	0.87704
H	-0.15008	4.48229	0.60501
H	0.95439	3.09217	0.56744
H	-0.10908	3.33347	1.96103
C	-1.19969	2.83783	-1.71957
H	-1.36223	3.9079	-1.86275
H	-1.94441	2.26136	-2.26797
H	-0.21945	2.55404	-2.09842
N	0.37548	0.00662	1.71124
N	0.39064	-0.00677	-0.91168
N	0.51634	-0.01678	-2.2349
P	-1.33266	-2.38684	0.07902
P	-1.32817	2.38895	0.06053
Br	4.46784	-0.00603	-1.2084
Ru	-1.25522	0.00207	0.36923
O	-2.72803	-0.00044	-1.16266
C	-4.01245	-0.00262	-0.98587
H	-4.3382	-0.00184	0.08257
O	-4.85599	-0.00551	-1.8645
H	-2.4272	-0.42485	1.55393
H	-2.4286	0.44168	1.5482

Tabelle 7.52: Koordinaten von **35-TS_{7 α -8 α}**

Atom	x	y	z
C	-1.59777	0.12426	1.12633
C	-2.7418	0.20709	1.9321
H	-3.71448	0.11492	1.47168
C	-2.6144	0.40274	3.29443
H	-3.49553	0.46651	3.92075
C	-1.33898	0.51702	3.84634
H	-1.18971	0.67075	4.90667
C	-0.24597	0.429	3.00485
H	0.76117	0.51245	3.39065
C	-1.60026	-0.07416	-0.30089
C	-2.56413	-0.19939	-1.3129
C	-1.83584	-0.32146	-2.49096
H	-2.19905	-0.44015	-3.49924
C	-0.2263	3.06167	-1.0358
H	-1.10039	2.92619	-0.39893
H	-0.38279	2.50062	-1.95673
H	-0.11251	4.12213	-1.26907
C	2.63367	2.92701	-1.33866
H	2.53052	3.9791	-1.61133
H	2.58914	2.3009	-2.229
H	3.60472	2.76954	-0.86928
C	1.47149	3.60937	1.22232
H	1.44476	4.64358	0.87326
H	2.421	3.43245	1.72991
H	0.66396	3.45719	1.93982
C	2.8541	-3.11159	1.09296
H	2.9118	-2.86656	2.15458
H	3.73967	-2.71656	0.59436
H	2.83862	-4.19724	0.9778
C	-0.02778	-3.25085	1.19877
H	0.09786	-4.33081	1.09939
H	-0.98133	-2.96368	0.75475
H	-0.0472	-2.9897	2.25761
C	1.33506	-3.03626	-1.35782
H	1.42414	-4.1243	-1.33439
H	2.16557	-2.59414	-1.90726
H	0.41555	-2.74473	-1.86342
N	-0.34893	0.23746	1.67733
N	-0.38132	-0.13061	-0.91824
N	-0.514	-0.27719	-2.23222
P	1.28509	2.41983	-0.18754
P	1.3438	-2.34569	0.34773
Br	-4.45894	-0.2083	-1.18037
Ru	1.27191	0.06404	0.32976
O	2.72796	-0.20635	-1.18598
C	4.01209	-0.14585	-1.0275
H	4.34519	0.16716	-0.00798
O	4.85098	-0.39498	-1.87521
H	2.51673	0.63686	1.37408
H	2.41748	-0.20009	1.58202

Tabelle 7.53: Koordinaten von **35-8 α**

Atom	x	y	z
C	1.50029	-0.00198	1.14956
C	2.57275	-0.00346	2.0535
H	3.5813	-0.00273	1.66699
C	2.33174	-0.00581	3.41407
H	3.15807	-0.00695	4.11413
C	1.01345	-0.00672	3.86826
H	0.77412	-0.00858	4.92319
C	-0.0055	-0.00511	2.93418
H	-1.04178	-0.00558	3.24345
C	1.62869	0.00017	-0.28364
C	2.678	0.00052	-1.21856
C	2.05355	0.00145	-2.45857
H	2.5011	0.002	-3.43955
C	-1.52884	-3.25864	1.65908
H	-2.45716	-2.9457	2.13933
H	-0.69585	-2.98475	2.3075
H	-1.54162	-4.34364	1.53688
C	0.11198	-3.23687	-0.71391
H	-0.02813	-4.31935	-0.73872
H	1.00475	-3.0029	-0.13362
H	0.26	-2.86235	-1.72676
C	-2.75489	-3.12438	-0.94373
H	-2.7321	-4.21492	-0.89597
H	-2.66745	-2.80206	-1.98072
H	-3.70345	-2.75768	-0.5517
C	-2.77265	3.12957	-0.90576
H	-3.71277	2.75929	-0.49704
H	-2.70584	2.81314	-1.94606
H	-2.75043	4.21988	-0.85266
C	-1.48703	3.26072	1.66797
H	-1.50042	4.34577	1.54618
H	-0.6401	2.98528	2.29747
H	-2.40476	2.94961	2.16929
C	0.09908	3.23653	-0.74225
H	-0.04016	4.31916	-0.76546
H	0.22421	2.85995	-1.75736
H	1.0042	3.00187	-0.18167
N	0.2067	-0.00269	1.60536
N	0.46851	0.00092	-1.00456
N	0.71158	0.00171	-2.3085
P	-1.36065	-2.39772	0.02516
P	-1.35763	2.39996	0.03033
Br	4.55591	-3e-04	-0.92621
Ru	-1.29305	0.00095	0.09683
O	-2.49034	0.0067	-1.65763
C	-3.77078	0.00201	-1.59976
H	-4.24562	0.00629	-2.59841
O	-4.4791	-0.00646	-0.58915
H	-2.44672	0.0033	1.3881
H	-2.95326	-0.00291	0.70341

Tabelle 7.54: Koordinaten von **35-TS_{8 α -9 α}**

Atom	x	y	z
C	1.45707	0.00028	1.15687
C	2.49897	0.00055	2.09516
H	3.51983	0.00051	1.74262
C	2.21388	0.00088	3.44742
H	3.01749	0.00109	4.17368
C	0.88135	0.00093	3.85904
H	0.60915	0.00117	4.90606
C	-0.10833	0.00064	2.8938
H	-1.15655	0.00066	3.15635
C	1.63505	-6e-05	-0.27388
C	2.71955	-0.00038	-1.16904
C	2.14314	-0.00075	-2.43181
H	2.62916	-0.00106	-3.39459
C	-2.7812	-3.27882	0.69823
H	-3.70589	-2.9029	0.25945
H	-2.817	-3.0851	1.77105
H	-2.71344	-4.35565	0.52812
C	0.0902	-3.28818	0.73254
H	-0.00857	-4.3654	0.58432
H	0.13202	-3.07768	1.80168
H	1.02205	-2.95026	0.27861
C	-1.30031	-3.02051	-1.77107
H	-1.25397	-4.1114	-1.79664
H	-0.43648	-2.59652	-2.28365
H	-2.19238	-2.68088	-2.29716
C	-1.29909	3.01997	-1.77207
H	-2.19102	2.68034	-2.29841
H	-0.43514	2.59566	-2.28416
H	-1.25252	4.11084	-1.79794
C	-2.7812	3.27912	0.69639
H	-2.71333	4.35589	0.52595
H	-2.81755	3.08575	1.76925
H	-3.70568	2.90308	0.25727
C	0.09019	3.28837	0.73215
H	-0.00855	4.36556	0.58368
H	1.02224	2.9504	0.27867
H	0.13159	3.07808	1.80136
N	0.15023	0.00033	1.5727
N	0.50072	-0.00025	-1.03401
N	0.796	-0.00066	-2.33137
P	-1.33276	-2.38177	-0.03514
P	-1.33242	2.38177	-0.03595
Br	4.58786	-0.00033	-0.81081
Ru	-1.30669	0	0.07696
O	-2.6904	0.00023	-1.62939
C	-3.90399	1e-04	-1.35945
H	-4.63134	0.00027	-2.17895
O	-4.38712	-0.00022	-0.17408
H	-2.56122	0.00016	1.22209
H	-3.42614	-9e-05	0.5205

Tabelle 7.55: Koordinaten von **35-9 α**

Atom	x	y	z
C	1.46716	-0.00244	1.12433
C	2.50024	-0.00447	2.07327
H	3.52425	-0.00377	1.72984
C	2.20358	-0.0073	3.42322
H	3.00133	-0.00886	4.15603
C	0.86781	-0.00813	3.82404
H	0.58688	-0.01028	4.86875
C	-0.114	-0.00593	2.85039
H	-1.16475	-0.00613	3.10183
C	1.65772	0.00015	-0.3036
C	2.75268	0.00101	-1.18683
C	2.18995	0.0023	-2.45512
H	2.6865	0.00329	-3.41258
C	-1.54305	-3.21945	1.66229
H	-2.47627	-2.89624	2.12481
H	-0.72002	-2.93416	2.318
H	-1.55091	-4.30627	1.55435
C	0.12341	-3.25034	-0.68315
H	-0.01891	-4.33301	-0.68889
H	1.0064	-3.00768	-0.09146
H	0.29521	-2.89481	-1.69922
C	-2.73089	-3.16933	-0.94285
H	-2.6658	-4.25794	-0.89027
H	-2.66839	-2.85917	-1.98594
H	-3.69373	-2.85317	-0.53994
C	-2.74885	3.17462	-0.90277
H	-3.70264	2.8552	-0.48134
H	-2.70837	2.8705	-1.94872
H	-2.68339	4.26299	-0.84593
C	-1.50135	3.21784	1.67406
H	-1.51016	4.30485	1.56824
H	-0.66398	2.93032	2.31033
H	-2.42432	2.89524	2.15716
C	0.11079	3.25129	-0.70948
H	-0.03073	4.33409	-0.71191
H	0.25958	2.89544	-1.72907
H	1.00678	3.0075	-0.13806
N	0.15518	-0.00311	1.53123
N	0.53186	0.00096	-1.07537
N	0.84095	0.00225	-2.36824
P	-1.35411	-2.37991	0.01892
P	-1.35111	2.38145	0.02512
Br	4.61796	6e-04	-0.80907
Ru	-1.29035	0.00074	0.02104
O	-2.61948	0.00506	-1.72787
C	-3.8378	0.00302	-1.5558
H	-4.52145	0.00438	-2.40898
O	-4.42056	-0.00089	-0.39469
H	-2.5717	0.00102	1.11932
H	-3.62612	-0.00091	0.3096

Tabelle 7.56: Koordinaten von **36-1**

Atom	x	y	z
C	2.16000	0.95500	0.00300
C	3.31700	1.74300	0.00500
H	4.27600	1.25200	0.00200
C	3.20600	3.12400	0.01000
H	4.10000	3.73600	0.01100
C	1.94400	3.70900	0.01400
H	1.81300	4.78300	0.01800
C	0.83300	2.88200	0.01200
H	-0.17800	3.27000	0.01400
C	2.11600	-0.50100	-0.00200
C	3.02500	-1.59600	-0.00600
C	2.21600	-2.73800	-0.00900
H	2.53600	-3.76600	-0.01300
C	-0.08700	1.95900	3.05800
H	-0.61800	2.80000	2.61200
H	0.96900	2.03500	2.80400
H	-0.19400	2.00000	4.14300
C	0.14300	-0.86400	3.41000
H	0.09500	-0.62600	4.47400
H	1.18600	-0.85900	3.08900
H	-0.25100	-1.86500	3.24600
C	-2.45600	0.43600	3.24200
H	-2.34000	0.65600	4.30500
H	-2.99000	-0.50600	3.13600
H	-3.04200	1.22200	2.76500
C	-2.45600	0.45700	-3.23800
H	-3.04500	1.23600	-2.75500
H	-2.98600	-0.48900	-3.14000
H	-2.34000	0.68500	-4.30000
C	-0.09400	1.98900	-3.03900
H	-0.20300	2.03900	-4.12500
H	0.96200	2.06700	-2.78500
H	-0.62900	2.82400	-2.58600
C	0.14900	-0.83000	-3.41500
H	0.10000	-0.58500	-4.47700
H	-0.23900	-1.83500	-3.25800
H	1.19200	-0.82200	-3.09500
C	-4.13100	-1.13500	-0.01200
H	-4.35400	-0.52600	-0.88700
H	-4.36000	-0.53100	0.86500
H	-4.75400	-2.03100	-0.01700
C	-2.24700	-2.81400	1.37900
H	-2.97500	-3.61100	1.21400
H	-2.45300	-2.35400	2.34300
H	-1.24300	-3.23800	1.38900

Atom	x	y	z
C	-2.23600	-2.80500	-1.40100
H	-1.23200	-3.22800	-1.40700
H	-2.43700	-2.34000	-2.36300
H	-2.96400	-3.60500	-1.24500
N	0.92600	1.54500	0.00700
N	0.87600	-1.05000	-0.00300
N	0.93000	-2.40000	-0.00800
P	-0.80300	0.37800	2.40700
P	-0.80300	0.39900	-2.40300
P	-2.33100	-1.57900	-0.00800
Cl	-2.47600	2.02600	0.00900
Ru	-0.76100	0.18500	0.00100
N	4.44700	-1.66400	-0.00700
O	4.96500	-2.78200	-0.01100
O	5.10700	-0.61700	-0.00400

Tabelle 7.57: Koordinaten von **36-2**

Atom	x	y	z
C	-1.44198	0.00027	1.24568
C	-2.24614	0.00101	2.38963
H	-3.31678	0.00078	2.25934
C	-1.66061	0.00206	3.64401
H	-2.28225	0.0027	4.5305
C	-0.27139	0.00227	3.75044
H	0.22563	0.00303	4.71141
C	0.48608	0.00153	2.59449
H	1.56736	0.00171	2.60847
C	-1.87736	-0.00088	-0.13561
C	-3.06898	-0.00179	-0.90483
C	-2.63738	-0.00281	-2.23705
H	-3.247	-0.00367	-3.12554
C	1.81275	3.25526	1.07175
H	2.75944	2.8033	1.36683
H	1.09602	3.1298	1.8846
H	1.95474	4.32163	0.88538
C	-0.33568	3.3332	-0.87206
H	-0.12978	4.40273	-0.9484
H	-1.0998	3.17197	-0.1109
H	-0.72297	2.9693	-1.82387
C	2.39136	2.9253	-1.74258
H	2.47526	4.01356	-1.77618
H	2.05471	2.56361	-2.71529
H	3.36439	2.48621	-1.52323
C	2.39138	-2.92458	-1.74297
H	3.36437	-2.48374	-1.52693
H	2.05132	-2.56453	-2.71511
H	2.47697	-4.01274	-1.77561
C	1.82129	-3.25275	1.07324
H	1.96396	-4.31915	0.8875
H	1.1069	-3.12732	1.88816
H	2.76831	-2.79932	1.36495
C	-0.33261	-3.33562	-0.86428
H	-0.12538	-4.40492	-0.9402
H	-0.7232	-2.97319	-1.8153
H	-1.09473	-3.1748	-0.10101
N	-0.07286	0.00061	1.36909
N	-0.86198	-0.00137	-1.0296
N	-1.30506	-0.00253	-2.29878
P	1.19462	2.38802	-0.43922
P	1.19754	-2.3878	-0.43673
Cl	3.42558	0.0019	0.2866
Ru	1.04397	6e-05	-0.31621
N	-4.43536	-0.00165	-0.51186
O	-5.28826	-0.00282	-1.39931
O	-4.71138	-0.00032	0.69552

Tabelle 7.58: Koordinaten von **36-3**

Atom	x	y	z
C	-1.43298	-0.01898	1.21642
C	-2.46828	-0.03636	2.15973
H	-3.48786	-0.03585	1.81077
C	-2.16283	-0.05352	3.50997
H	-2.95946	-0.06705	4.24362
C	-0.82807	-0.05308	3.90866
H	-0.5457	-0.06597	4.95327
C	0.14719	-0.03573	2.92713
H	1.19978	-0.03499	3.18679
C	-1.58627	0.00076	-0.23011
C	-2.62833	0.01508	-1.19727
C	-1.97645	0.03624	-2.43592
H	-2.42579	0.05166	-3.415
C	0.2865	3.4544	0.51967
H	0.29701	3.31033	1.60092
H	-0.7078	3.19512	0.15314
H	0.48272	4.50527	0.29537
C	1.49158	2.8987	-2.03416
H	1.4972	3.98834	-2.11024
H	0.59723	2.4953	-2.50906
H	2.35531	2.48598	-2.55474
C	3.1343	3.0792	0.32748
H	3.18236	4.14707	0.10258
H	3.97155	2.57584	-0.15757
H	3.22595	2.94223	1.40623
C	3.1731	-3.06223	0.19183
H	3.31541	-2.93919	1.26676
H	3.98103	-2.54374	-0.32572
H	3.21979	-4.12641	-0.0501
C	0.34137	-3.47349	0.50455
H	0.53714	-4.51775	0.25087
H	-0.67155	-3.2179	0.19022
H	0.40126	-3.3504	1.58685
C	1.42546	-2.85769	-2.09001
H	1.44472	-3.94557	-2.186
H	2.25775	-2.42152	-2.64167
H	0.50463	-2.46127	-2.51733
N	-0.12702	-0.01921	1.61512
N	-0.43013	0.01335	-0.9464
N	-0.65656	0.03511	-2.27418
P	1.54091	2.33674	-0.27389
P	1.54676	-2.32688	-0.32357
Ru	1.34349	0.00183	-0.0187
H	2.34702	0.0143	-1.30374
N	-4.04527	0.0109	-1.07144
O	-4.71023	0.02754	-2.10878
O	-4.55642	-0.00917	0.05616

Tabelle 7.59: Koordinaten von **36-4**

Atom	x	y	z
C	-1.66567	-4e-04	1.21618
C	-2.65523	-0.00081	2.20618
H	-3.69058	-0.00079	1.90845
C	-2.28388	-0.00123	3.54151
H	-3.04621	-0.00156	4.31098
C	-0.93447	-0.00123	3.88194
H	-0.60691	-0.00155	4.91311
C	-0.00145	-0.00081	2.85853
H	1.06381	-8e-04	3.05666
C	-1.88288	2e-05	-0.22841
C	-2.97549	0.00025	-1.13561
C	-2.39412	0.00057	-2.4092
H	-2.89696	0.00082	-3.36214
C	-0.25831	3.34013	0.38293
H	-0.29849	3.18868	1.46216
H	-1.19408	2.98486	-0.0494
H	-0.15498	4.40702	0.17554
C	1.16188	2.93219	-2.09547
H	1.09526	4.0191	-2.17713
H	0.32275	2.46764	-2.61349
H	2.08183	2.58643	-2.5674
C	2.62552	3.26152	0.37616
H	2.55261	4.33727	0.20493
H	3.53662	2.88679	-0.09126
H	2.68918	3.06857	1.44728
C	2.62543	-3.26156	0.37531
H	2.68857	-3.06919	1.44657
H	3.53673	-2.88653	-0.09148
H	2.55266	-4.33723	0.20348
C	-0.2584	-3.34025	0.38081
H	-0.15492	-4.40705	0.17298
H	-1.19399	-2.98483	-0.05179
H	-0.29907	-3.18929	1.46009
C	1.16281	-2.93111	-2.0968
H	1.09636	-4.01799	-2.17899
H	2.0829	-2.58502	-2.56821
H	0.32382	-2.46641	-2.6149
N	-0.35015	-0.00042	1.56614
N	-0.7666	0.00022	-1.00476
N	-1.06849	0.00055	-2.31895
P	1.15808	2.38456	-0.33306
P	1.15827	-2.38431	-0.33413
Ru	1.09161	8e-05	-0.10005
H	1.63408	0.00047	-1.58762
O	2.86703	-0.00011	1.14214
C	3.20032	1e-04	-0.05968
O	4.16372	0.00021	-0.76567
N	-4.38789	0.00025	-0.93405
O	-5.10305	5e-04	-1.9349
O	-4.83787	2e-05	0.218

Tabelle 7.60: Koordinaten von **36-TS₄₋₅**

Atom	x	y	z
C	1.67122	0.04616	1.16343
C	2.66945	0.08002	2.14339
H	3.70073	0.02874	1.83397
C	2.31222	0.1791	3.47821
H	3.08087	0.20567	4.24079
C	0.96565	0.24317	3.82714
H	0.64734	0.32114	4.85813
C	0.023	0.20839	2.81425
H	-1.03906	0.25866	3.02111
C	1.86414	-0.07042	-0.27511
C	2.92469	-0.20246	-1.20868
C	2.29802	-0.30451	-2.45669
H	2.76609	-0.41716	-3.42061
C	-2.57175	-3.11118	0.94422
H	-3.53475	-2.75915	0.57485
H	-2.48154	-2.82445	1.99255
H	-2.5332	-4.19947	0.86457
C	0.28663	-3.22958	0.59172
H	0.14524	-4.30886	0.51059
H	0.46844	-2.9727	1.6356
H	1.16018	-2.94222	0.00692
C	-1.43396	-3.0464	-1.71978
H	-1.4094	-4.1379	-1.69601
H	-0.64363	-2.67144	-2.37096
H	-2.39229	-2.71073	-2.11691
C	-0.93013	2.98265	-2.12834
H	-1.84425	2.67007	-2.63412
H	-0.09338	2.48527	-2.61803
H	-0.82088	4.06566	-2.21464
C	-2.45085	3.40666	0.29398
H	-2.32578	4.47561	0.11066
H	-2.55273	3.22813	1.36428
H	-3.36605	3.06415	-0.18844
C	0.42981	3.35744	0.38374
H	0.37532	4.42441	0.15937
H	1.36232	2.9601	-0.01789
H	0.43474	3.22079	1.46557
N	0.35557	0.11231	1.51942
N	0.72304	-0.09773	-1.00802
N	0.97528	-0.23856	-2.32406
P	-1.20621	-2.33114	-0.03331
P	-1.00651	2.45365	-0.35936
Ru	-1.08721	0.07686	-0.05928
O	-3.16485	0.28674	0.69163
C	-3.27942	-0.11504	-0.48054
H	-2.12551	0.17659	-1.36501
O	-4.11047	-0.58052	-1.20882
N	4.33886	-0.23097	-1.03993
O	4.81454	-0.09663	0.09485
O	5.0302	-0.38656	-2.04574

Tabelle 7.61: Koordinaten von **36-5**

Atom	x	y	z
C	1.66921	-0.0026	1.15849
C	2.64752	-0.00477	2.15845
H	3.68461	-0.00517	1.86406
C	2.26538	-0.00631	3.48952
H	3.01937	-0.00799	4.26693
C	0.91089	-0.00567	3.81556
H	0.57264	-0.00677	4.84309
C	-0.01449	-0.00358	2.78751
H	-1.08099	-0.00305	2.9748
C	1.88465	-0.00054	-0.27864
C	2.95438	0.00127	-1.21036
C	2.33812	0.00403	-2.4677
H	2.81495	0.00601	-3.43397
C	-2.5323	-3.27156	0.56309
H	-3.45871	-2.91174	0.11533
H	-2.57095	-3.05415	1.63071
H	-2.45636	-4.35055	0.41419
C	0.35354	-3.30689	0.52444
H	0.25475	-4.38151	0.36046
H	0.41619	-3.11496	1.59599
H	1.27589	-2.96097	0.05751
C	-1.11313	-3.00339	-1.94319
H	-1.02997	-4.09129	-1.98984
H	-0.29061	-2.54431	-2.49209
H	-2.04681	-2.69425	-2.41459
C	-1.12145	3.00805	-1.93622
H	-2.05852	2.70111	-2.40232
H	-0.30293	2.54896	-2.49111
H	-1.03709	4.09593	-1.98125
C	-2.52391	3.27314	0.57999
H	-2.44863	4.35217	0.43102
H	-2.55434	3.05539	1.64782
H	-3.45389	2.91382	0.13933
C	0.36168	3.30436	0.52233
H	0.26351	4.37943	0.36101
H	1.28038	2.95783	0.04874
H	0.431	3.11035	1.5931
N	0.34344	-0.0021	1.49371
N	0.74898	0.00114	-1.01888
N	1.01209	0.00391	-2.34021
P	-1.08886	-2.3979	-0.19668
P	-1.08678	2.39902	-0.1911
Ru	-1.05673	4e-04	-0.05084
O	-3.12533	0.00039	0.7092
C	-3.40508	0.00147	-0.51314
H	-2.38323	0.00236	-1.27169
O	-4.40317	0.00193	-1.1869
N	4.36605	0.00055	-1.02578
O	5.0742	0.00287	-2.03184
O	4.82258	-0.0024	0.12504

Tabelle 7.62: Koordinaten von **36-TS₅₋₆**

Atom	x	y	z
C	-1.59958	-7e-04	1.18717
C	-2.46083	-0.00115	2.28933
H	-3.52375	-0.0013	2.10644
C	-1.93834	-0.0014	3.57191
H	-2.60493	-0.00173	4.42519
C	-0.55661	-0.00121	3.75205
H	-0.111	-0.00137	4.73783
C	0.25807	-8e-04	2.63528
H	1.33913	-0.00066	2.69995
C	-1.96401	-0.00015	-0.21738
C	-3.12112	0.00022	-1.03824
C	-2.63252	0.0011	-2.35037
H	-3.20308	0.00158	-3.26436
C	1.86466	3.19276	1.15667
H	2.84182	2.73584	1.31435
H	1.2573	3.01393	2.04503
H	1.97818	4.26913	1.01438
C	-0.53738	3.31778	-0.46195
H	-0.3666	4.39529	-0.4976
H	-1.18116	3.08838	0.38749
H	-1.04731	3.00264	-1.37256
C	2.04191	3.06499	-1.72935
H	2.04488	4.15699	-1.72503
H	1.60617	2.71157	-2.66457
H	3.06997	2.70658	-1.66809
C	2.0505	-3.06382	-1.72568
H	3.07813	-2.70521	-1.6587
H	1.61984	-2.71024	-2.66318
H	2.05367	-4.15582	-1.72172
C	1.85752	-3.19304	1.15911
H	1.97208	-4.2693	1.01685
H	1.24535	-3.01485	2.04429
H	2.83376	-2.73599	1.32212
C	-0.53573	-3.31761	-0.47272
H	-0.36462	-4.39507	-0.5085
H	-1.04086	-3.0016	-1.38571
H	-1.18408	-3.0891	0.37348
N	-0.24122	-0.00056	1.3868
N	-0.90943	0.00048	-1.06708
N	-1.29895	0.00123	-2.35441
P	1.06025	2.40072	-0.30667
P	1.06086	-2.40039	-0.30814
Ru	0.95888	0.00015	-0.24406
O	2.92313	-0.00045	0.66371
C	3.65621	0.00049	-0.38705
H	3.01896	0.00124	-1.35372
O	4.86125	0.00071	-0.51568
N	-4.5053	-0.00019	-0.70966
O	-5.31453	0.00066	-1.63666
O	-4.8388	-0.00142	0.48299

Tabelle 7.63: Koordinaten von **36-6**

Atom	x	y	z
C	-1.51338	-0.01032	1.26652
C	-2.26725	-0.01564	2.44388
H	-3.34244	-0.01904	2.36072
C	-1.62767	-0.01621	3.67271
H	-2.21238	-0.01989	4.58416
C	-0.23593	-0.01185	3.72317
H	0.29995	-0.01166	4.66306
C	0.4749	-0.00808	2.53715
H	1.5573	-0.0062	2.49235
C	-2.00973	-0.00442	-0.09792
C	-3.23913	0.00189	-0.80678
C	-2.87694	0.01402	-2.15931
H	-3.53123	0.02146	-3.01521
C	1.83407	3.22385	0.94631
H	2.80698	2.76509	1.12197
H	1.22474	3.08082	1.8397
H	1.95567	4.2937	0.76622
C	-0.55602	3.33189	-0.69725
H	-0.3682	4.40394	-0.78045
H	-1.20858	3.15057	0.15732
H	-1.06601	2.98157	-1.59497
C	2.02972	2.97133	-1.93126
H	2.059	4.06214	-1.97263
H	1.5935	2.59352	-2.85692
H	3.04892	2.59363	-1.84417
C	2.13454	-2.94474	-1.88819
H	3.1382	-2.5446	-1.74175
H	1.74453	-2.57545	-2.83769
H	2.19023	-4.03453	-1.92837
C	1.76367	-3.22905	0.96826
H	1.92011	-4.29313	0.78098
H	1.09263	-3.11352	1.82046
H	2.71245	-2.75168	1.21275
C	-0.52139	-3.33908	-0.82252
H	-0.32068	-4.40811	-0.9149
H	-0.98218	-2.97439	-1.74081
H	-1.22373	-3.17871	-0.00383
N	-0.14139	-0.00746	1.34138
N	-1.04116	0.0038	-1.04383
N	-1.5496	0.01483	-2.28896
P	1.02171	2.39164	-0.48847
P	1.03288	-2.39034	-0.50577
Ru	0.88968	-0.00026	-0.39141
O	2.79306	-0.02257	0.58919
C	3.93853	0.02683	-0.01053
H	3.8715	0.08005	-1.12874
O	5.03505	0.01988	0.51718
N	-4.58656	-0.00298	-0.34996
O	-5.47908	0.00891	-1.19719
O	-4.80682	-0.01915	0.8684

Tabelle 7.64: Koordinaten von **36-7**

Atom	x	y	z
C	-1.48662	-0.01188	1.28922
C	-2.23676	-0.01834	2.46911
H	-3.31211	-0.02773	2.39592
C	-1.58811	-0.0128	3.69378
H	-2.16757	-0.01759	4.60876
C	-0.19778	-0.00039	3.73466
H	0.34471	0.00443	4.67067
C	0.5012	0.00246	2.53938
H	1.58362	0.00411	2.48756
C	-2.00824	-0.0024	-0.07048
C	-3.26072	0.00238	-0.73982
C	-2.94408	0.0344	-2.10346
H	-3.62711	0.04598	-2.93652
C	1.49914	3.1942	1.08292
H	2.46831	2.81553	1.40525
H	0.77064	2.93594	1.85168
H	1.54586	4.28028	0.98107
C	-0.54316	3.30389	-0.95638
H	-0.38349	4.38375	-0.94568
H	-1.32935	3.05658	-0.24233
H	-0.87265	2.99811	-1.94925
C	2.22525	3.11825	-1.71658
H	2.22359	4.20921	-1.67904
H	1.96458	2.79317	-2.72442
H	3.22728	2.75636	-1.48336
C	2.33176	-3.07164	-1.65927
H	3.30103	-2.67297	-1.3593
H	2.13266	-2.76701	-2.68753
H	2.36508	-4.16184	-1.61126
C	1.42965	-3.18501	1.07369
H	1.57646	-4.26072	0.96023
H	0.62116	-3.00934	1.78367
H	2.33895	-2.72837	1.46469
C	-0.49234	-3.30739	-1.09674
H	-0.32008	-4.3852	-1.11092
H	-0.77304	-2.96907	-2.09432
H	-1.3195	-3.08662	-0.42168
N	-0.11935	-0.00419	1.34966
N	-1.07147	0.0244	-1.04892
N	-1.62482	0.0474	-2.2777
P	1.01223	2.40427	-0.51508
P	1.01838	-2.39659	-0.54505
Ru	0.90788	0.00236	-0.49968
O	2.72695	-0.08143	0.59832
C	3.95018	0.01198	0.17453
H	4.04693	0.11205	-0.93273
O	4.94747	-0.00192	0.87046
H	1.94481	0.03299	-1.86202
H	1.13103	-0.00198	-2.17996
N	-4.59958	-0.02321	-0.25324
O	-5.50765	-0.00875	-1.08352
O	-4.79891	-0.05995	0.9676

Tabelle 7.65: Koordinaten von **36-TS₇₋₈**

Atom	x	y	z
C	1.48212	-0.15652	1.26979
C	2.24396	-0.30216	2.43295
H	3.31398	-0.39335	2.34053
C	1.61251	-0.32495	3.66643
H	2.20035	-0.43888	4.56894
C	0.22812	-0.20444	3.73211
H	-0.30073	-0.22174	4.67576
C	-0.48225	-0.06121	2.55233
H	-1.56052	0.03421	2.5179
C	1.97854	-0.12757	-0.09827
C	3.21235	-0.20395	-0.79651
C	2.87013	-0.11695	-2.15127
H	3.53385	-0.13681	-2.99959
C	-1.82128	-3.04809	0.94571
H	-2.77374	-2.60265	1.23556
H	-1.09045	-2.8906	1.73934
H	-1.94551	-4.12085	0.78386
C	0.23915	-3.20265	-1.08882
H	-0.00266	-4.26482	-1.16071
H	1.02826	-3.06817	-0.34847
H	0.61193	-2.84774	-2.04956
C	-2.51622	-2.76889	-1.83597
H	-2.58391	-3.85834	-1.86126
H	-2.24436	-2.40648	-2.82825
H	-3.48577	-2.35901	-1.55281
C	-2.01648	3.42151	-1.46918
H	-3.01989	3.08101	-1.21314
H	-1.81772	3.1679	-2.51119
H	-1.9628	4.50549	-1.34976
C	-1.16547	3.29539	1.27839
H	-1.20438	4.38524	1.22894
H	-0.39717	2.99908	1.99305
H	-2.12469	2.90521	1.61789
C	0.8061	3.36149	-0.84808
H	0.73345	4.44986	-0.80525
H	1.0795	3.05308	-1.8573
H	1.59306	3.02957	-0.17025
N	0.12162	-0.03459	1.35511
N	1.02631	-0.00478	-1.05497
N	1.55257	0.00419	-2.29472
P	-1.2524	-2.2222	-0.60299
P	-0.79421	2.56483	-0.37703
Ru	-0.9195	0.16953	-0.4688
O	-2.75927	0.42298	0.66812
C	-3.92646	0.03499	0.25832
H	-4.46991	0.78449	-0.36263
O	-4.47068	-1.03119	0.4993
H	-1.96797	0.31512	-1.82226
H	-1.16463	0.28297	-2.14797
N	4.55502	-0.33156	-0.33826
O	5.44332	-0.39526	-1.18739
O	4.77675	-0.37029	0.87864

Tabelle 7.66: Koordinaten von **36-8**

Atom	x	y	z
C	1.59324	-0.00428	1.22352
C	2.45739	-0.00883	2.3236
H	3.52014	-0.01147	2.14349
C	1.93493	-0.00975	3.60682
H	2.60259	-0.01342	4.45957
C	0.55489	-0.00604	3.78605
H	0.10905	-0.00666	4.77188
C	-0.25784	-0.00133	2.66574
H	-1.33887	0.00219	2.72627
C	1.97622	-0.0039	-0.18106
C	3.15691	-0.00624	-0.97063
C	2.70646	-0.00517	-2.29623
H	3.30408	-0.00615	-3.1926
C	-1.6035	-3.21195	1.19051
H	-2.54942	-2.78468	1.52182
H	-0.85569	-3.02656	1.96221
H	-1.71578	-4.28922	1.05407
C	0.45558	-3.30253	-0.83957
H	0.27578	-4.37829	-0.88768
H	1.2354	-3.10382	-0.10394
H	0.80622	-2.94897	-1.80926
C	-2.31524	-3.03977	-1.60391
H	-2.39285	-4.1273	-1.54568
H	-2.00143	-2.75736	-2.60967
H	-3.28844	-2.58724	-1.41225
C	-2.32546	3.05547	-1.57336
H	-3.2957	2.60495	-1.3632
H	-2.03401	2.77583	-2.58661
H	-2.40008	4.14293	-1.51009
C	-1.54936	3.22387	1.20381
H	-1.66231	4.30139	1.06994
H	-0.78421	3.03678	1.9579
H	-2.48829	2.79819	1.5566
C	0.46375	3.30381	-0.87368
H	0.28835	4.38037	-0.91996
H	0.79136	2.94636	-1.84999
H	1.25852	3.10238	-0.15502
N	0.23823	-5e-04	1.41887
N	0.94639	-0.0016	-1.06251
N	1.37633	-0.00237	-2.33942
P	-1.08733	-2.39004	-0.38414
P	-1.07282	2.39967	-0.38197
Ru	-0.96297	0.00468	-0.3126
O	-2.72081	0.01718	0.92741
C	-3.91399	-0.00101	0.44179
H	-4.69628	0.00886	1.22462
O	-4.2362	-0.02677	-0.74344
H	-2.20707	0.00287	-1.52376
H	-1.46526	0.00911	-1.95286
N	4.5367	-0.00845	-0.61866
O	5.35895	-0.01043	-1.53462
O	4.8568	-0.00816	0.57716

Tabelle 7.67: Koordinaten von **36-TS₈₋₉**

Atom	x	y	z
C	-1.57998	-3e-05	1.23468
C	-2.45817	-0.00026	2.32344
H	-3.51859	-0.00049	2.13076
C	-1.95165	-0.00018	3.61284
H	-2.62949	-0.00037	4.45767
C	-0.57372	0.00013	3.80878
H	-0.13994	0.00021	4.80011
C	0.2526	0.00033	2.69848
H	1.33294	0.00056	2.77141
C	-1.9482	-9e-05	-0.17489
C	-3.12061	-0.00033	-0.97706
C	-2.65649	-0.00029	-2.29815
H	-3.24497	-0.00042	-3.20068
C	2.56798	3.22161	0.288
H	3.44881	2.83823	-0.22732
H	2.66465	2.98453	1.34745
H	2.5117	4.30436	0.15946
C	-0.3151	3.32273	0.42664
H	-0.20546	4.3979	0.27203
H	-0.31595	3.11587	1.49724
H	-1.27132	3.00091	0.01319
C	0.98764	3.0301	-2.12695
H	0.93759	4.12062	-2.15137
H	0.11202	2.61082	-2.62365
H	1.87659	2.70122	-2.66674
C	2.5668	-3.22129	0.29135
H	2.66139	-2.98419	1.35099
H	3.44873	-2.83818	-0.22226
H	2.51048	-4.30403	0.16279
C	-0.31655	-3.32202	0.42389
H	-0.20666	-4.39719	0.26945
H	-1.27186	-3.00009	0.00843
H	-0.31966	-3.11523	1.4945
C	0.99166	-3.02935	-2.12693
H	0.94182	-4.11988	-2.15156
H	1.88166	-2.70026	-2.66483
H	0.11694	-2.61019	-2.62533
N	-0.22856	0.00023	1.4459
N	-0.90849	7e-05	-1.04557
N	-1.32624	-5e-05	-2.32783
P	1.06239	2.395	-0.39246
P	1.06278	-2.3944	-0.39224
Ru	0.99917	0.00032	-0.26481
O	2.77333	0.00082	1.0329
C	3.91057	-0.00078	0.42979
H	4.76867	-0.00047	1.12837
O	4.11122	-0.00258	-0.78292
H	2.94399	-0.00093	-1.13718
H	1.92629	6e-05	-1.66669
N	-4.50499	-0.00061	-0.64095
O	-5.31605	-0.00082	-1.5668
O	-4.839	-0.00063	0.55074

Tabelle 7.68: Koordinaten von **36-9**

Atom	x	y	z
C	1.6274	-0.00066	1.25478
C	2.57142	-0.0017	2.28858
H	3.61839	-0.00161	2.03375
C	2.1448	-0.00286	3.60652
H	2.87248	-0.00379	4.40883
C	0.78059	-0.00286	3.88452
H	0.40654	-0.00385	4.89998
C	-0.106	-0.00157	2.82162
H	-1.17803	-0.00141	2.9739
C	1.91596	-0.00031	-0.17523
C	3.05147	-0.00126	-1.03127
C	2.5266	-0.00198	-2.32957
H	3.07355	-0.00275	-3.25793
C	0.29882	-3.32584	0.40235
H	0.25231	-3.18886	1.48337
H	1.2639	-2.95803	0.05282
H	0.22186	-4.39046	0.17224
C	-0.91044	-2.9043	-2.17415
H	-0.78943	-3.98686	-2.25375
H	-0.05813	-2.39704	-2.62602
H	-1.80494	-2.5964	-2.71615
C	-2.56055	-3.29905	0.15409
H	-2.44894	-4.36848	-0.03614
H	-3.44155	-2.93862	-0.3784
H	-2.71227	-3.14139	1.2227
C	-2.56166	3.30022	0.14564
H	-2.71951	3.14328	1.21345
H	-3.43914	2.93855	-0.39176
H	-2.44983	4.36959	-0.04479
C	0.296	3.32773	0.41309
H	0.21984	4.3926	0.18381
H	1.26352	2.96102	0.06915
H	0.24282	3.18937	1.49363
C	-0.89595	2.90785	-2.17159
H	-0.77497	3.99055	-2.24915
H	-1.78662	2.60008	-2.71992
H	-0.04046	2.40158	-2.6185
N	0.29169	-0.00053	1.54098
N	0.83483	-0.00035	-0.99839
N	1.19791	-0.00142	-2.29954
P	-1.06136	-2.36192	-0.41312
P	-1.05847	2.3639	-0.41204
O	-2.85803	0.00192	1.08939
C	-3.95678	-0.00017	0.53095
H	-4.88309	-0.00051	1.11095
O	-4.12158	-0.0022	-0.75622
Ru	-1.03488	0.00093	-0.15732
H	-1.86592	0.00235	-1.59992
H	-3.14124	-0.00092	-1.16056
N	4.45056	-0.00097	-0.7686
O	5.21224	-0.0023	-1.73697
O	4.85186	0.00069	0.40269

Tabelle 7.69: Koordinaten von **36-7c**

Atom	x	y	z
C	-1.60334	-0.0015	1.20737
C	-2.55309	-0.00292	2.23357
H	-3.5977	-0.00304	1.96675
C	-2.13603	-0.00414	3.55442
H	-2.86843	-0.00528	4.35221
C	-0.77249	-0.00388	3.8419
H	-0.4057	-0.00478	4.85975
C	0.12551	-0.00247	2.79068
H	1.19682	-0.00223	2.94701
C	-1.85547	-0.00019	-0.22313
C	-2.9466	0.00074	-1.12971
C	-2.35902	0.0021	-2.40172
H	-2.85846	0.0031	-3.35647
C	2.46056	3.32138	0.60599
H	3.43187	2.93676	0.29648
H	2.37129	3.17915	1.6835
H	2.40715	4.38753	0.37592
C	-0.39785	3.31669	0.27157
H	-0.29113	4.38286	0.06245
H	-0.56623	3.17989	1.34051
H	-1.26673	2.93565	-0.2648
C	1.312	2.89356	-2.01924
H	1.30086	3.98018	-2.1282
H	0.50303	2.45282	-2.60285
H	2.25195	2.49092	-2.3958
C	1.31012	-2.89017	-2.02384
H	2.24923	-2.48649	-2.40142
H	0.49994	-2.44903	-2.60546
H	1.29941	-3.97663	-2.13433
C	2.46376	-3.32096	0.59857
H	2.41001	-4.38693	0.36782
H	2.3771	-3.17952	1.67639
H	3.43425	-2.93596	0.28693
C	-0.39531	-3.31757	0.26954
H	-0.28834	-4.3834	0.05878
H	-1.26541	-2.93634	-0.26472
H	-0.56182	-3.18231	1.33897
N	-0.26555	-0.00133	1.50453
N	-0.73772	0.00065	-0.98976
N	-1.03085	0.00202	-2.30528
P	1.11381	2.38542	-0.25468
P	1.11479	-2.38464	-0.25822
Ru	1.07932	0.00022	-0.04802
O	3.13912	2e-05	0.8121
C	3.6459	8e-04	-0.34299
H	4.73997	0.00101	-0.45617
O	2.91459	0.00134	-1.37106
N	-4.35223	0.00056	-0.91163
O	-5.08523	0.00164	-1.90072
O	-4.78213	-0.00067	0.24973

Tabelle 7.70: Koordinaten von **37-1**

Atom	x	y	z
C	2.56100	0.00100	0.72100
C	3.95800	-0.00000	0.76000
H	4.44800	0.00100	1.72500
C	4.66500	-0.00200	-0.43000
H	5.74800	-0.00300	-0.42200
C	3.96600	-0.00300	-1.63700
H	4.48100	-0.00500	-2.58900
C	2.58100	-0.00200	-1.60700
H	1.98000	-0.00300	-2.50900
C	1.71800	0.00300	1.89200
C	0.84600	0.00700	3.77800
H	0.70200	0.01000	4.84800
C	1.25800	3.03500	-1.37000
H	1.26300	2.58200	-2.36100
H	2.18400	2.77800	-0.85800
H	1.19800	4.12100	-1.47000
C	-0.06000	3.40600	1.13000
H	0.03900	4.46900	0.90000
H	0.82000	3.07600	1.68200
H	-0.92900	3.25400	1.76700
C	-1.55600	3.25200	-1.36700
H	-1.32900	4.31300	-1.49100
H	-2.51600	3.15700	-0.86200
H	-1.62900	2.77300	-2.34300
C	-1.55800	-3.25600	-1.35300
H	-1.63500	-2.78100	-2.33100
H	-2.51600	-3.16000	-0.84500
H	-1.33100	-4.31700	-1.47400
C	1.25500	-3.03700	-1.37000
H	1.19500	-4.12200	-1.46700
H	2.18300	-2.77800	-0.86200
H	1.25600	-2.58500	-2.36100
C	-0.05100	-3.40100	1.13800
H	0.04600	-4.46500	0.91200
H	-0.91600	-3.24500	1.78000
H	0.83300	-3.06900	1.68400
C	-3.84400	-0.01000	-0.93600
H	-3.70700	-0.88800	-1.56600
H	-3.71100	0.86400	-1.57300
H	-4.85100	-0.01000	-0.51400
C	-3.13200	1.39000	1.49000
H	-4.17200	1.23600	1.78300
H	-3.05400	2.35400	0.99100
H	-2.50300	1.39200	2.38000

Atom	x	y	z
C	-3.12400	-1.38600	1.50200
H	-2.49300	-1.37700	2.39100
H	-3.04300	-2.35300	1.01100
H	-4.16500	-1.23300	1.79700
N	1.88600	-0.00000	-0.46100
N	0.38100	0.00300	1.71000
N	-0.19400	0.00600	2.92600
P	-0.20600	2.40100	-0.42300
P	-0.20400	-2.40100	-0.41800
P	-2.55800	-0.00100	0.39900
Cl	-0.69900	-0.00400	-2.72100
Ru	-0.30200	0.00000	-0.23800
N	2.05400	0.00600	3.19300

Tabelle 7.71: Koordinaten von **37-2**

Atom	x	y	z
C	0.00296	2.16922	0.54553
C	0.00489	3.3094	1.35116
H	0.00605	4.27728	0.86782
C	0.00527	3.16933	2.72708
H	0.00679	4.04316	3.36671
C	0.00366	1.88661	3.27986
H	0.00385	1.7326	4.35061
C	0.0018	0.78927	2.43827
H	0.00054	-0.22754	2.80748
C	0.00228	2.15375	-0.89044
C	0.00149	2.44798	-2.9435
H	0.00151	2.90847	-3.91964
C	3.26406	-0.94226	1.36522
H	2.83546	-1.76705	1.93443
H	3.11556	-0.01796	1.92509
H	4.33462	-1.10565	1.22557
C	3.30653	0.50165	-1.147
H	4.37681	0.28827	-1.17833
H	3.14804	1.45792	-0.6467
H	2.91991	0.5862	-2.16285
C	2.93482	-2.36839	-1.12596
H	4.02432	-2.44172	-1.14787
H	2.55808	-2.36129	-2.14975
H	2.51752	-3.23054	-0.60561
C	-2.94043	-2.36039	-1.12711
H	-2.52464	-3.22434	-0.60853
H	-2.5641	-2.3521	-2.15103
H	-4.03008	-2.43159	-1.14868
C	-3.26577	-0.93829	1.36692
H	-4.33664	-1.09979	1.22742
H	-3.11559	-0.01515	1.92823
H	-2.8382	-1.76468	1.93458
C	-3.30662	0.51041	-1.14253
H	-4.37738	0.29937	-1.17333
H	-2.92067	0.59581	-2.15857
H	-3.1457	1.46549	-0.64074
N	0.00148	0.91681	1.09741
N	0.00037	0.93568	-1.46757
N	-0.00017	1.10855	-2.79575
P	2.38311	-0.83092	-0.25694
P	-2.38534	-0.82561	-0.25542
Cl	-0.00259	-2.70596	1.19499
Ru	-0.00094	-0.66997	-0.18094
N	0.00305	3.14508	-1.79546

Tabelle 7.72: Koordinaten von **37-3**

Atom	x	y	z
C	0.02531	2.13658	0.38629
C	0.04468	3.5345	0.41431
H	0.04776	4.03322	1.37448
C	0.05894	4.2312	-0.78042
H	0.0741	5.31426	-0.78394
C	0.05357	3.5178	-1.981
H	0.06408	4.02281	-2.93802
C	0.03427	2.13384	-1.92983
H	0.02959	1.54326	-2.83929
C	0.00825	1.30702	1.56462
C	-0.01927	0.44973	3.45862
H	-0.02983	0.31557	4.52961
C	-3.43184	0.43295	-0.17252
H	-3.28539	1.1109	-1.01447
H	-3.15065	0.96041	0.74028
H	-4.48723	0.15775	-0.11162
C	-2.90788	-2.12638	1.02568
H	-3.99766	-2.16396	1.09132
H	-2.48993	-1.73497	1.95343
H	-2.51022	-3.13098	0.88273
C	-3.12329	-1.88649	-1.84446
H	-4.19228	-2.04961	-1.68955
H	-2.63774	-2.84784	-2.01688
H	-2.98699	-1.26709	-2.73262
C	3.07722	-2.02351	-1.79069
H	2.95136	-1.44505	-2.70763
H	2.56836	-2.98021	-1.91418
H	4.14293	-2.20354	-1.63164
C	3.45042	0.36037	-0.22613
H	4.49814	0.06024	-0.15263
H	3.18448	0.93705	0.66109
H	3.32109	1.00196	-1.09877
C	2.86151	-2.12834	1.08624
H	3.95002	-2.19612	1.14781
H	2.43222	-3.12553	0.99168
H	2.46197	-1.68355	1.99774
N	0.02027	1.44042	-0.78224
N	-0.00919	-0.0363	1.40315
N	-0.02738	-0.60088	2.62054
P	-2.34216	-1.05935	-0.37457
P	2.32091	-1.11005	-0.35952
Ru	-0.00711	-0.78509	-0.4681
H	-0.02274	-2.36831	-0.11362
N	0.0027	1.65226	2.86115

Tabelle 7.73: Koordinaten von **37-4**

Atom	x	y	z
C	-2.36947	-0.00083	-0.19722
C	-3.69188	-0.00119	-0.64909
H	-4.49089	-0.00154	0.07991
C	-3.93347	-0.00106	-2.01191
H	-4.95009	-0.00132	-2.38573
C	-2.8549	-0.00059	-2.89819
H	-3.00502	-0.00047	-3.96967
C	-1.56952	-0.00026	-2.38059
H	-0.69507	1e-04	-3.02051
C	-1.98564	-0.00088	1.19623
C	-1.84242	-0.00106	3.27068
H	-2.09153	-0.00127	4.32066
C	-0.78818	-3.31967	-0.00093
H	-1.23278	-3.16219	-0.98434
H	-1.48555	-2.95648	0.75438
H	-0.62559	-4.38878	0.15015
C	1.46728	-2.94493	1.75241
H	1.42816	-4.03219	1.84696
H	0.88442	-2.48017	2.54826
H	2.49915	-2.60649	1.84916
C	1.87756	-3.27145	-1.09577
H	1.8674	-4.34731	-0.91046
H	2.90122	-2.90437	-1.01886
H	1.52178	-3.07473	-2.10743
C	1.87451	3.27306	-1.0957
H	1.51839	3.07631	-2.10723
H	2.89847	2.90674	-1.01937
H	1.86362	4.34887	-0.91013
C	-0.79081	3.31892	0.00029
H	-0.62901	4.38814	0.15146
H	-1.48753	2.95504	0.75586
H	-1.23573	3.16123	-0.98294
C	1.46568	2.94571	1.75261
H	1.42581	4.03292	1.84732
H	2.49783	2.60799	1.84892
H	0.88344	2.48043	2.5486
N	-1.32671	-0.00038	-1.06357
N	-0.66896	-0.00043	1.51124
N	-0.56792	-0.00054	2.85124
P	0.8055	-2.38248	0.12386
P	0.80369	2.383	0.12423
Ru	0.67965	0.00022	-0.06206
H	1.76282	0.00052	1.08922
O	1.80952	8e-04	-1.91376
C	2.58933	0.00107	-0.93966
O	3.75465	0.00154	-0.67349
N	-2.76041	-0.00128	2.28882

Tabelle 7.74: Koordinaten von **37-TS₄₋₅**

Atom	x	y	z
C	2.23566	-0.74931	-0.11922
C	3.48837	-1.18229	-0.56159
H	4.23561	-1.44465	0.17526
C	3.72977	-1.26235	-1.92143
H	4.69336	-1.59515	-2.2874
C	2.71701	-0.9103	-2.81626
H	2.86673	-0.96003	-3.8865
C	1.49869	-0.48811	-2.31121
H	0.68012	-0.20209	-2.96057
C	1.84233	-0.62731	1.26159
C	1.60215	-0.59762	3.32322
H	1.78215	-0.68575	4.38373
C	1.93061	2.86198	-0.21415
H	2.23082	2.55199	-1.21533
H	2.51215	2.29382	0.51216
H	2.14767	3.92451	-0.08888
C	-0.18658	3.28652	1.69118
H	0.2436	4.28808	1.75784
H	0.23872	2.64622	2.46429
H	-1.26237	3.34379	1.86044
C	-0.66236	3.72851	-1.1286
H	-0.28048	4.73829	-0.96531
H	-1.74272	3.7246	-0.98482
H	-0.46361	3.42464	-2.15636
C	-2.55953	-2.58126	-1.35297
H	-2.01862	-2.55104	-2.29943
H	-3.42371	-1.92181	-1.43182
H	-2.9019	-3.60127	-1.16657
C	-0.20289	-3.35795	0.11335
H	-0.69792	-4.32395	0.23028
H	0.45624	-3.19026	0.96489
H	0.40153	-3.37667	-0.794
C	-2.47255	-2.27081	1.52663
H	-2.78964	-3.3125	1.61004
H	-3.34953	-1.6246	1.48285
H	-1.88276	-1.9912	2.40031
N	1.25336	-0.40626	-0.99506
N	0.58462	-0.20316	1.51094
N	0.41796	-0.17966	2.84303
P	0.12596	2.52551	0.03556
P	-1.45308	-1.99588	0.01208
Ru	-0.60411	0.25121	-0.11611
O	-2.08949	0.84705	-1.65716
C	-2.74932	0.74422	-0.60506
H	-1.99894	0.87855	0.59832
O	-3.89817	0.67166	-0.26114
N	2.52182	-0.88867	2.38744

Tabelle 7.75: Koordinaten von **37-5**

Atom	x	y	z
C	-2.34624	-0.00261	-0.17034
C	-3.64951	-0.0045	-0.67283
H	-4.47341	-0.00502	0.02795
C	-3.84333	-0.00562	-2.04233
H	-4.84557	-0.00711	-2.45269
C	-2.73219	-0.00479	-2.88898
H	-2.84238	-0.00558	-3.96511
C	-1.46647	-0.00293	-2.32941
H	-0.57028	-0.00225	-2.93737
C	-1.99021	-0.00105	1.22422
C	-1.8174	0.00254	3.2922
H	-2.04781	0.00408	4.34655
C	1.7421	-3.28468	-1.19404
H	2.77149	-2.93379	-1.12227
H	1.38496	-3.06683	-2.20096
H	1.71612	-4.36299	-1.02471
C	-0.92826	-3.28495	-0.10575
H	-0.78693	-4.36092	0.01349
H	-1.37492	-3.09165	-1.08166
H	-1.61328	-2.92969	0.6643
C	1.32944	-3.00822	1.66112
H	1.25876	-4.09561	1.73421
H	0.75752	-2.54285	2.46457
H	2.37171	-2.70641	1.7716
C	1.33424	3.01198	1.65369
H	2.37779	2.71235	1.75779
H	0.76819	2.54599	2.46097
H	1.26182	4.09927	1.72656
C	1.72752	3.28731	-1.20456
H	1.70207	4.36554	-1.03461
H	1.36257	3.06975	-2.20877
H	2.75763	2.93702	-1.1411
C	-0.93555	3.28237	-0.09854
H	-0.79591	4.35872	0.01927
H	-1.6147	2.92587	0.67611
H	-1.38812	3.08756	-1.07141
N	-1.26709	-0.00186	-1.00171
N	-0.67187	0.00072	1.51372
N	-0.54678	0.00306	2.85008
P	0.68886	-2.39357	0.04027
P	0.68454	2.39484	0.03743
Ru	0.63561	0.00055	-0.08408
O	2.26483	0.00118	-1.57373
C	2.97153	0.0018	-0.53927
H	2.30238	0.00239	0.55373
O	4.14636	0.00203	-0.27386
N	-2.75299	3e-05	2.32748

Tabelle 7.76: Koordinaten von **37-TS₅₋₆**

Atom	x	y	z
C	2.28252	-0.21385	0.48271
C	3.44331	-0.32484	1.25152
H	4.39168	-0.41394	0.7386
C	3.34651	-0.3179	2.6312
H	4.2366	-0.40327	3.24205
C	2.08824	-0.1997	3.22712
H	1.97136	-0.19104	4.30243
C	0.97028	-0.09119	2.41972
H	-0.03146	0.00371	2.82037
C	2.22166	-0.20735	-0.95256
C	2.46913	-0.24245	-3.0119
H	2.90541	-0.28813	-3.99806
C	-1.3478	-3.05695	1.45455
H	-2.19154	-2.51074	1.87638
H	-0.50172	-2.96031	2.13634
H	-1.60453	-4.11321	1.35388
C	0.49195	-3.37039	-0.7658
H	0.22035	-4.42768	-0.74616
H	1.36486	-3.21561	-0.13091
H	0.75671	-3.08161	-1.78314
C	-2.30263	-2.85899	-1.26758
H	-2.40403	-3.94635	-1.25569
H	-2.11327	-2.52853	-2.28956
H	-3.23541	-2.41028	-0.92472
C	-1.70878	3.27544	-1.24368
H	-2.70746	3.01562	-0.89152
H	-1.5999	2.92005	-2.269
H	-1.59611	4.36163	-1.22652
C	-0.69782	3.26351	1.46685
H	-0.74804	4.35023	1.37446
H	0.12429	3.00111	2.13419
H	-1.62342	2.88577	1.90134
C	1.1358	3.22557	-0.77822
H	1.07454	4.31517	-0.75112
H	1.32732	2.89735	-1.80001
H	1.96938	2.90034	-0.15521
N	1.05689	-0.09659	1.07732
N	0.99508	-0.09121	-1.50283
N	1.13995	-0.11144	-2.83473
P	-0.90675	-2.31284	-0.18012
P	-0.43471	2.45746	-0.17653
Ru	-0.56292	0.06132	-0.16458
O	-2.21105	0.22267	1.25108
C	-3.14628	0.26643	0.3798
H	-2.7184	0.29559	-0.70518
O	-4.35346	0.27259	0.48051
N	3.18849	-0.29637	-1.87932

Tabelle 7.77: Koordinaten von **37-6**

Atom	x	y	z
C	-2.1136	-0.01668	0.95507
C	-3.05037	-0.02332	1.99005
H	-4.10048	-0.02908	1.73032
C	-2.61199	-0.0218	3.3026
H	-3.32605	-0.02653	4.11685
C	-1.24031	-0.01388	3.56506
H	-0.85966	-0.01222	4.57755
C	-0.34975	-0.00806	2.50605
H	0.72611	-0.00253	2.63299
C	-2.41708	-0.01447	-0.45146
C	-3.18021	-0.00643	-2.38124
H	-3.85489	-0.00465	-3.22363
C	1.2231	3.2289	1.07183
H	2.1724	2.77872	1.36095
H	0.51437	3.07811	1.88716
H	1.35459	4.30032	0.90835
C	-0.96793	3.31137	-0.82758
H	-0.7865	4.38617	-0.88883
H	-1.70738	3.11849	-0.04972
H	-1.373	2.95407	-1.77451
C	1.74381	2.99749	-1.7665
H	1.7674	4.08893	-1.79382
H	1.4139	2.62596	-2.73767
H	2.75106	2.62679	-1.5732
C	1.86413	-2.96815	-1.70463
H	2.84978	-2.57592	-1.45193
H	1.58548	-2.60454	-2.69479
H	1.91247	-4.05883	-1.72867
C	1.17894	-3.21935	1.09473
H	1.35065	-4.28543	0.93387
H	0.41595	-3.09483	1.86431
H	2.09522	-2.74347	1.44319
C	-0.89597	-3.32747	-0.93364
H	-0.69459	-4.39874	-0.99559
H	-1.25283	-2.96524	-1.8979
H	-1.68138	-3.15413	-0.19725
N	-0.77307	-0.00938	1.22854
N	-1.36562	-0.00433	-1.29615
N	-1.84335	0.001	-2.54864
P	0.58991	2.39096	-0.44878
P	0.62219	-2.38648	-0.45793
Ru	0.47886	0.00101	-0.37293
O	2.21767	-0.00731	0.87498
C	3.42083	0.0382	0.40456
H	3.47362	0.07768	-0.71636
O	4.4561	0.04142	1.04519
N	-3.59072	-0.01612	-1.10275

Tabelle 7.78: Koordinaten von **37-7**

Atom	x	y	z
C	2.0605	-0.00864	1.05965
C	2.96195	-0.01381	2.12609
H	4.02118	-0.01731	1.90677
C	2.47268	-0.0144	3.42082
H	3.15493	-0.01844	4.26213
C	1.09285	-0.00985	3.62969
H	0.67319	-0.01014	4.62673
C	0.24651	-0.00469	2.53318
H	-0.83365	-0.00057	2.61888
C	2.43282	-0.00819	-0.33314
C	3.31761	-0.01049	-2.21247
H	4.04543	-0.01265	-3.0092
C	-1.05074	-3.15756	1.11843
H	-1.97188	-2.70309	1.4824
H	-0.26284	-2.96194	1.84624
H	-1.18372	-4.23659	1.01964
C	0.94454	-3.30004	-0.9763
H	0.78082	-4.37944	-0.97714
H	1.74302	-3.06015	-0.27374
H	1.26181	-2.97594	-1.9675
C	-1.85457	-3.11182	-1.65081
H	-1.87353	-4.20145	-1.58452
H	-1.61892	-2.82127	-2.67538
H	-2.84148	-2.7231	-1.39768
C	-1.86054	3.12825	-1.61265
H	-2.84266	2.74491	-1.33412
H	-1.65369	2.83799	-2.64353
H	-1.87129	4.21789	-1.54442
C	-0.98696	3.16553	1.13453
H	-1.11867	4.2451	1.04022
H	-0.18177	2.96639	1.84217
H	-1.90067	2.71366	1.52005
C	0.95717	3.29732	-1.00937
H	0.80108	4.37784	-1.0054
H	1.24788	2.97174	-2.00821
H	1.77095	3.05099	-0.3269
N	0.71517	-0.00405	1.27508
N	1.43786	-0.00424	-1.24473
N	1.99737	-0.0057	-2.46501
P	-0.59457	-2.39287	-0.50129
P	-0.57575	2.40027	-0.49686
Ru	-0.49008	0.00334	-0.49426
O	-2.18006	0.01351	0.80019
C	-3.44298	0.00577	0.50233
H	-3.65693	-0.00274	-0.59307
O	-4.36305	0.00701	1.29876
H	-1.65757	0.00853	-1.73318
H	-0.87279	0.00722	-2.13735
N	3.64392	-0.01223	-0.909

Tabelle 7.79: Koordinaten von **37-TS**₇₋₈

Atom	x	y	z
C	1.55173	-1.4371	0.91457
C	2.21995	-2.16516	1.90068
H	3.00266	-2.84773	1.59824
C	1.85782	-1.99235	3.22559
H	2.36245	-2.54846	4.00622
C	0.8348	-1.09795	3.5432
H	0.52173	-0.9398	4.56652
C	0.20836	-0.40264	2.52202
H	-0.59542	0.30328	2.69102
C	1.81745	-1.52416	-0.49967
C	2.45056	-1.89687	-2.44286
H	2.98208	-2.2886	-3.29643
C	-2.80511	-1.8272	0.96591
H	-3.27888	-0.96005	1.42742
H	-2.04355	-2.22416	1.6377
H	-3.5503	-2.6017	0.77338
C	-1.45652	-2.85622	-1.38673
H	-2.28461	-3.56265	-1.47325
H	-0.66707	-3.30413	-0.78268
H	-1.04675	-2.65017	-2.37561
C	-3.4903	-0.82309	-1.64258
H	-4.18961	-1.65939	-1.70981
H	-3.16484	-0.55075	-2.64737
H	-3.99494	0.02648	-1.18216
C	0.66907	3.80352	-1.13556
H	-0.30375	4.10806	-0.74922
H	0.5718	3.60231	-2.20312
H	1.38426	4.61563	-0.98983
C	1.5131	2.87612	1.45563
H	2.12866	3.77773	1.45456
H	2.01553	2.10237	2.03684
H	0.5485	3.08396	1.91849
C	2.91606	2.00136	-0.92908
H	3.52152	2.90485	-0.8354
H	2.84986	1.71026	-1.97749
H	3.39944	1.18792	-0.38721
N	0.55756	-0.56299	1.23603
N	1.06277	-0.76456	-1.32179
N	1.46301	-0.99558	-2.58154
P	-2.02315	-1.27501	-0.61169
P	1.212	2.26523	-0.26192
Ru	-0.33732	0.44249	-0.42385
O	-1.52761	1.54923	1.02518
C	-2.73202	1.96976	0.79973
H	-2.78748	2.9819	0.33548
O	-3.77435	1.38752	1.05904
H	-1.2211	1.34353	-1.57205
H	-0.6312	0.88135	-2.02969
N	2.71188	-2.25931	-1.1755

Tabelle 7.80: Koordinaten von **37-8**

Atom	x	y	z
C	2.27182	-0.04367	0.58431
C	3.42284	-0.06912	1.37569
H	4.38595	-0.08746	0.88346
C	3.29416	-0.07044	2.75353
H	4.1741	-0.0903	3.38479
C	2.01835	-0.04612	3.31949
H	1.87662	-0.04643	4.39212
C	0.9145	-0.02117	2.48349
H	-0.10203	-0.00125	2.85587
C	2.26484	-0.04098	-0.85677
C	2.63006	-0.04732	-2.901
H	3.12464	-0.05641	-3.86035
C	-0.85638	-3.19455	1.37701
H	-1.68572	-2.76136	1.93553
H	0.0626	-3.01232	1.93506
H	-1.00492	-4.27148	1.27595
C	0.63783	-3.29513	-1.09199
H	0.44599	-4.36996	-1.09445
H	1.57167	-3.10021	-0.5634
H	0.75101	-2.94072	-2.11664
C	-2.23753	-3.024	-1.15598
H	-2.30272	-4.11141	-1.07991
H	-2.18032	-2.74231	-2.20825
H	-3.13177	-2.56801	-0.73022
C	-2.13604	3.11577	-1.11494
H	-3.03795	2.69031	-0.67401
H	-2.11128	2.83925	-2.16981
H	-2.16017	4.20423	-1.03091
C	-0.69283	3.2265	1.38618
H	-0.80378	4.30848	1.29066
H	0.23172	3.00955	1.92244
H	-1.52436	2.82191	1.96276
C	0.7483	3.2748	-1.11662
H	0.59707	4.35608	-1.11636
H	0.82626	2.91553	-2.1428
H	1.68522	3.04454	-0.60813
N	1.03038	-0.01988	1.14622
N	1.06622	-0.01769	-1.47726
N	1.28915	-0.02153	-2.80041
P	-0.74455	-2.37497	-0.27848
P	-0.64973	2.40726	-0.27265
Ru	-0.59056	0.01418	-0.24107
O	-1.94981	0.04604	1.42685
C	-3.22795	0.05035	1.26979
H	-3.77902	0.06831	2.22978
O	-3.85168	0.03711	0.21087
H	-2.10479	0.03868	-1.06999
H	-1.49998	0.03593	-1.68697
N	3.28494	-0.06034	-1.72815

Tabelle 7.81: Koordinaten von **37-TS₈₋₉**

Atom	x	y	z
C	-2.33631	-0.00283	-0.40835
C	-3.60168	-0.00505	-1.00192
H	-4.47344	-0.00584	-0.36143
C	-3.698	-0.00637	-2.38223
H	-4.66841	-0.00822	-2.86382
C	-2.52849	-0.0054	-3.14516
H	-2.56058	-0.00651	-4.22672
C	-1.30686	-0.00302	-2.49192
H	-0.37008	-0.00215	-3.03554
C	-2.11058	-0.00215	1.01776
C	-2.19204	-0.00365	3.09398
H	-2.55138	-0.00477	4.11199
C	-0.83157	-3.30645	-0.07844
H	-1.13361	-3.16275	-1.11659
H	-1.62805	-2.93171	0.56481
H	-0.69519	-4.37347	0.11032
C	1.14373	-2.912	1.97171
H	1.04811	-3.9946	2.08037
H	0.47826	-2.40496	2.67098
H	2.16444	-2.60906	2.20508
C	1.95024	-3.31033	-0.77034
H	1.8999	-4.37928	-0.55259
H	2.96098	-2.95683	-0.56266
H	1.73898	-3.15253	-1.82894
C	1.94832	3.31464	-0.76394
H	1.74341	3.15685	-1.82379
H	2.95805	2.96179	-0.55032
H	1.8959	4.38353	-0.54634
C	-0.83798	3.307	-0.09037
H	-0.70427	4.37449	0.09769
H	-1.63788	2.93211	0.54856
H	-1.13348	3.16135	-1.13013
C	1.12451	2.91751	1.97295
H	1.02676	4.00011	2.07974
H	2.14404	2.6161	2.21328
H	0.4553	2.41049	2.66864
N	-1.19911	-0.00176	-1.15519
N	-0.83521	-8e-04	1.46726
N	-0.87859	-0.00178	2.81195
P	0.72937	-2.35862	0.25667
P	0.72226	2.36183	0.25576
O	1.91894	0.00312	-1.76336
C	3.13277	0.00216	-1.55088
H	3.84884	0.00231	-2.37664
O	3.66746	0.00084	-0.36857
Ru	0.64435	0.0014	0.02738
H	1.89096	0.00414	1.14433
H	2.74946	0.00172	0.38506
N	-3.00142	-0.00398	2.02193

Tabelle 7.82: Koordinaten von **37-9**

Atom	x	y	z
C	-2.33304	-0.00267	-0.44124
C	-3.58827	-0.0048	-1.05595
H	-4.47066	-0.00553	-0.43018
C	-3.66141	-0.00608	-2.43769
H	-4.62361	-0.00786	-2.93549
C	-2.47927	-0.00519	-3.18088
H	-2.4932	-0.00627	-4.26283
C	-1.26877	-0.0029	-2.50724
H	-0.323	-0.00208	-3.03506
C	-2.13127	-0.00202	0.98846
C	-2.24756	-0.00355	3.06302
H	-2.62393	-0.00467	4.07486
C	-0.83427	-3.3064	-0.08617
H	-1.11884	-3.16266	-1.12924
H	-1.64141	-2.93161	0.54362
H	-0.70115	-4.37343	0.10483
C	1.10637	-2.91211	1.99684
H	1.00887	-3.99471	2.10386
H	0.4293	-2.40504	2.68485
H	2.12304	-2.60925	2.24731
C	1.95875	-3.31046	-0.73131
H	1.9047	-4.3794	-0.51445
H	2.9659	-2.95703	-0.50669
H	1.7653	-3.15263	-1.7933
C	1.95718	3.31452	-0.72482
H	1.77007	3.15676	-1.78796
H	2.96315	2.96159	-0.4943
H	1.90119	4.3834	-0.50812
C	-0.84004	3.30705	-0.0981
H	-0.70943	4.37453	0.09219
H	-1.65057	2.93221	0.52731
H	-1.11805	3.16144	-1.14268
C	1.08754	2.9174	1.99785
H	0.98808	4	2.103
H	2.10286	2.61591	2.25526
H	0.40671	2.41041	2.6822
N	-1.18347	-0.00167	-1.16889
N	-0.86362	-0.00077	1.4593
N	-0.92956	-0.00177	2.80307
P	0.72089	-2.35868	0.2751
P	0.71412	2.36177	0.27414
O	1.95087	0.00302	-1.7335
C	3.17029	0.00204	-1.55589
H	3.8624	0.00223	-2.40183
O	3.73864	0.00067	-0.38939
Ru	0.63989	0.00136	0.04445
H	1.88051	0.00388	1.14576
H	2.9366	0.00136	0.30713
N	-3.03884	-0.00382	1.97754

MEIN herzlicher Dank gilt Herrn Prof. Dr. Werner R. Thiel für seine andauernde Unterstützung und die Möglichkeit nützliche Erfahrungen auf diesem interessanten Themengebiet sammeln zu können. Ganz herzlichst möchte ich mich auch bei Katrin, Isabel und Zhōu Zhōu für ihre unermüdliche Hilfsbereitschaft in wirklich allen Situationen und den vielen freudigen Momenten im Labor und im Privaten bedanken. Thomas, Claudia, Ezgi und Christoph danke ich herzlichst für die zahllosen Ideen, die nützlichen Vorschläge und die besonders zuvorkommenden Gespräche. Bei Frau Ina Berwanger-Nicklas möchte ich mich vielmals für die schnelle Bearbeitung meiner ausserordentlichen Wünsche bedanken. Dr. Yu Sun danke ich für das Messen der zahlreichen (und manchmal explodierenden) Kristallstrukturen. Ein großer Dank gilt auch dem gesamten Arbeitskreis Thiel und den lieben Kollegen des sechsten Stocks für vier unvergessliche Jahre. Vielen Dank auch meinen Praktikanten Simon Walg, Eric Enderle, Irina Ivanova, Maximilian Gafka, Christophe Heitz; Es war eine Freude mit euch arbeiten und lernen zu dürfen. Herrn Prof. Dr. Christoph van Wühlen danke ich freundlich für die bereitgestellte Rechenleistung auf seinen Computern und der Hilfeleistung bei theoretischen Problemen. Andreas Heimermann danke ich von Herzen für die gemeinsame Erarbeitung des Mechanismus und den hilfreichen Ratschlägen bei der Durchführung meiner eigenen Berechnungen. Einen großen Dank schulde ich auch Herrn Prof. Dr. Gereon Niedner-Schattenburg und seinem Team — Fabian Menges, Lars Barzen und Christine Merkert — für die Möglichkeit und die Durchführung der ESI- und CID-Messungen. Frau Christiane Müller danke ich für die unzähligen und kurzfristigen Messungen der NMR-Spektren. Dem luxemburgischen *Fonds Nationale de la Recherche* danke ich nachdrücklich für das gewährte Promotionsstipendium. Zu guter Letzt möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Familie für ihre liebevolle Unterstützung und den Rückhalt während des gesamten Studiums und der Promotion bedanken.



7.3 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Kaiserslautern, 31. August 2012

Keven Muller

Keven Muller

Hochschulstudium

- 08/2008 – 08/2012 **Promotion in der Anorganischen Chemie**
Betreuer: Prof. Dr. Werner R. Thiel, TU Kaiserslautern
Thema: Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen bei der katalytischen Hydrierung von Kohlenstoffdioxid mit Azolyipyridin-Rutheniumkomplexen
- 10/2003 – 04/2008 **Studium der Chemie, Dipl.-Chem.**, TU Kaiserslautern
Diplomarbeit bei Prof. Dr. Werner R. Thiel: *Katalytische Hydrosilylierung mit in-situ generierten Pyrazolyipyridineisen(II)komplexen*

Schulbildung

- 09/1996 – 06/2003 **Abitur**, Gymnasium, Lycée Technique Michel Lucius, Luxemburg, Diplôme de Fin d'Études Secondaires Techniques, Division Technique Générale
- 09/1990 – 09/1996 **Grundschule**, École de Bettembourg

Publikationen, Vorträge und Posterpräsentationen

- Publikationen** K. Muller, A. Schubert, Dr. T. Jozak, A. Ahrens-Bozong, Prof. Dr. V. Schünnemann, Prof. Dr. W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2011**, 887 – 892
- V. Vetokhina, K. Dobek, M. Kijak, I. I. Kamińska, K. Muller, W. R. Thiel, J. Waluk, J. Herbich, *ChemPhysChem*, angenommen.
- Vortrag** „2-(3-Pyrazolyl)pyridines as Ligands in the Ruthenium Catalysed Hydrogenation of Carbon Dioxide“, 7. Koordinationschemie-Treffen, Stuttgart 2011
- Poster** 6. Koordinationschemie-Treffen, Gießen 2010
 DGMK Konferenz, Berlin 2010
 SusChem, DECHEMA, Frankfurt am Main 2010

Auszeichnungen und Stipendium

- 2010 – 2012 Stipendium, Fonds National de la Recherche Luxembourg
- 2010 „Best Poster“, 6. Koordinationschemie-Treffen, Gießen
- 2003 Abiturpreis, „Certificat d'Excellence“, Lycée Technique Michel Lucius, Luxemburg