

# Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

## Institut für Chemie

**Fachgebiet:** *Chemie*

Betreuer: Prof. Dr. Matthias Beller

Ihr Name: Hendrik Kempf

(e-mail: hendrik.kempf@catalysis.de)

## New Ruthenium Pincer Catalysts for (De)hydrogenation Reactions

### Deutsche Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mehrere neue Ruthenium-Pincer-Komplexe hergestellt und deren Eignung für verschiedene Modellreaktionen evaluiert.

Durch die Reaktion von  $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$  mit *N,N'*-Bis(diisopropylphosphino)-benzguanamin wurden Benzguanamin-basierte PNP-Pincer-Komplexe synthetisiert. Hierbei entstand eine monomere und eine dimere Spezies. In Letzterer agiert der Pincer-Ligand überbrückend, wodurch er mit einem Phosphor- und einem Stickstoffatom an das erste und mit einem weiteren Phosphoratom an das zweite Metallzentrum koordiniert. Beide Komplexe konnten durch SC-XRD und NMR charakterisiert und in Modellreaktionen, namentlich der Ameisensäuredehydrierung, der  $\text{CO}_2$  Hydrierung, sowie der Reduktion ungesättigter organischer Moleküle, eingesetzt werden. Weiterhin wurde die Umwandlung zwischen der monomeren und dimeren Spezies untersucht.

Durch die Reaktion von *N,N*-Bis(2-(diisopropylphosphanyl)ethyl)prop-2-yn-1-amin mit  $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$  wurde eine neue Klasse der Pincer-Komplexe eingeführt, nämlich PNPC-Pincer-Komplexe. Mehrere Repräsentanten dieser Unterkategorie wurden synthetisiert und durch eine Kombination aus NMR und SC-XRD charakterisiert. Das katalytische Potential der Komplexe wurde in der Ameisensäuredehydrierung und in Transfer(de)hydrierungen untersucht. Mechanistische Untersuchungen zeigten zwei konkurrierende Reaktionsmechanismen auf. Im Ru-C Mechanismus wird Ameisensäure durch den Bruch der Ru-C Bindung aktiviert, während diese Bindung im Ru-H Mechanismus intakt bleibt.

Schließlich wurden die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Katalysatoren in der wässrigen Niedertemperatur-Methanolreformierung eingesetzt. Hierzu wurden standardisierte Reaktionsbedingungen definiert, welche eine industrielle Anwendbarkeit zum Ziel haben. Unter diesen Reaktionsbedingungen wurden die neu synthetisierten Katalysatoren getestet und mit etablierten Katalysatoren verglichen. Abschließend wurde die generelle industrielle Anwendbarkeit der Methanolreformierung vor dem Hintergrund der standardisierten Reaktionsbedingungen kritisch diskutiert.

## Englisch Zusammenfassung

Several new ruthenium pincer complexes were prepared and their suitability for various model reactions was evaluated.

Benzoguanamine based PNP-pincer complexes were synthesized by the reaction of  $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$  with ligand *N,N'*-bis(diisopropylphosphino)-benzoguanamine. A monomeric and a dimeric species were formed. In the latter, the pincer ligand acts as a bridging ligand, coordinating with one phosphorous and one nitrogen atom to the first metal center and with the second phosphorous atom to the second metal center. Both complexes were characterized by SC-XRD and NMR investigations. They were employed in different model reactions, namely the dehydrogenation of formic acid, the hydrogenation of  $\text{CO}_2$  and the dehydrogenation of unsaturated organic compounds. Furthermore, the interconversion between the monomeric and dimeric species was investigated.

A new class of cyclometallated pincer complexes, namely PNPC ones, were synthesized by the reaction of *N,N*-bis(2-(diisopropylphosphaneyl)ethyl)prop-2-yn-1-amine with  $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{Cl})\text{H}(\text{PPh}_3)_3]$ . Multiple representatives of this subclass were synthesized and characterized by a combination of NMR and SC-XRD. Their catalytic potential was investigated in formic acid dehydrogenation and transfer (de)hydrogenation reactions. Mechanistic investigations of the formic acid dehydrogenation reaction revealed two competing reaction mechanisms. In the Ru-C pathway, reaction proceeds via the Ru-C bond cleavage, while this bond stays intact in the Ru-H mechanism.

These complexes were investigated in the low temperature methanol aqueous phase reforming (APR). For this purpose, standardized reaction conditions, focusing on the practical application of methanol APR, were defined. Herein synthesized as well as state-of-the-art complexes were tested under the proposed standard conditions. Having established practical reaction conditions, the general economic feasibility of methanol APR was discussed.