

1 Einleitung

Das Treibhausgas CO₂ ist Teil des globalen Kohlenstoffzyklus.^[1] Über Millionen von Jahren ist ein Teil des Kohlenstoffes aus dem Zyklus in die Lithosphäre eingelagert worden.^[1] Dies geschah durch die Bildung der fossilen Energieträger Kohle, Öl und Gas.^[1] Heute setzt der Mensch diese gebundenen Kohlenstoffreserven in kurzer Zeit wieder in großen Mengen frei.^[1] Dies hat zum einen dramatische Auswirkungen auf das globale Klima und die Ökosysteme des Planeten, und stellt die Menschheit zudem vor das Problem mit begrenzt verfügbaren Ressourcen zu wirtschaften.^[1,2] Pflanzen binden in ihrer Photosynthese unter Nutzung des Sonnenlichts als Energiequelle CO₂ und produzieren so die energiereichen Kohlenstoffverbindungen, die alle Lebewesen benötigen.^[1] Auf ähnliche Weise könnte eine Nutzung von CO₂ als unerschöpfliche Ressource auch für die Industrie eine alternative Kohlenstoffquelle sein.^[3] Um CO₂ allerdings in chemischen Konversionen zu nutzen, sind meist hoch reaktive Reaktionspartner wie metallorganische Verbindungen vonnöten oder eine vorherige Reduktion des CO₂ muss erfolgen.^[4] Diese ist energieaufwendig und kann zu verschiedenen Produkten führen.^[5] Somit stellt die CO₂-Reduktion eine Zukunftstechnologie mit großem Potential dar, die allerdings auch mit großen Herausforderungen einhergeht, weshalb die Reduktion von CO₂ ein Forschungsbereich von großem Interesse und großer Bedeutung ist.^[5–8]

1.1 CO₂ als Rohstoff

Fossile Kohlenstoffquellen wie Kohle, Erdöl oder Gas sind nur in begrenztem Maße verfügbar und stellen dennoch die Grundlage vieler industrieller Prozesse dar.^[1] In Zukunft wird es daher unumgänglich werden, die kohlenstoffbasierte Industrie auf alternativen Quellen aufzubauen. Hierbei ist es sinnvoll zu betrachten, was mit dem meisten Kohlenstoff aus fossilen Quellen geschieht. Dieser wird meist nach seiner Nutzung in Form von CO₂ in die Atmosphäre freigesetzt, wo er in den globalen natürlichen Kohlenstoffkreislauf einfließt und diesen beeinflusst.^[1] So stieg der Anteil an CO₂ in der Atmosphäre seit vorindustrieller Zeit von 280 ppm auf 380 ppm im Jahr 2013.^[9] Dies hat sowohl Einfluss auf die globale Klimaentwicklung als auch auf bestehende Ökosysteme, die bereits etwa die Hälfte des durch den Menschen zusätzlich freigesetzten CO₂ aufgefangen haben.^[1,2] Die Akkumulation von Kohlenstoff in CO₂ gemeinsam mit dem Bedarf neuer Kohlenstoffquellen, die nicht auf limitiert verfügbaren Ressourcen basieren, machen CO₂ zu einem interessanten Kandidaten als zukünftigen Ausgangsstoff für die kohlenstoffbasierte Industrie.^[3,4]

Um CO₂ als Rohstoff verwenden zu können, muss zunächst Energie aufgebracht werden,

1. Einleitung

wie sie in der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen bei Treibstoffen oder der Verbrennung von Abfällen frei wird.^[7] Aus diesem Grund ist eine direkte Verwendung von CO₂ als Rohstoff sehr limitiert und erfordert häufig den Einsatz metallorganischer oder anderer energiereicher Reagenzien, wie etwa von Epoxiden.^[4] Industrielle Anwendung findet CO₂ heute schon als Rohstoff in der Harnstoffsynthese, welcher für Dünger und die chemische Industrie benötigt wird, oder der Salicylsäuresynthese (KOLBE-SCHMITT-Reaktion), welche für die Pharmaindustrie von Interesse ist (Abb. 1).^[4,10]

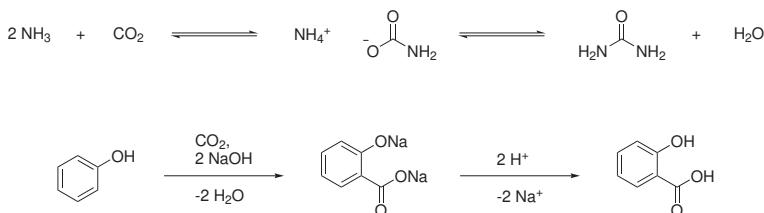


Abbildung 1 – Industrielle Prozesse, in denen CO₂ als Rohstoff dient. Harnstoffsynthese (oben) und KOLBE-SCHMITT-Reaktion (unten).^[4,10]

Zudem werden unter Verwendung von Epoxiden zyklische Carbonate oder Polycarbonate ausgehend von CO₂ synthetisiert.^[4]

Alternative Nutzung von CO₂ als Rohstoff basiert auf einer Reduktion des CO₂ zu reaktiveren und energiereicheren C1-Bausteinen wie CO, Ameisensäure, Formaldehyd oder Methanol.^[3,5] Diese läuft entweder über Hydrierung oder direkte Reduktion ab. In beiden Fällen kann es zu einer Vielzahl von Produkten kommen.^[5]

1.1.1 Reduktion von CO₂

Da eine Reduktion von CO₂ zu vielen verschiedenen Produkten führen kann, werden selektive Katalysatoren benötigt, die definierte Produkte kinetisch begünstigt bilden.^[5] Mögliche Produkte der CO₂-Reduktion sind, in absteigender Oxidationsstufe des Kohlenstoffs, Oxalat, Formiat, CO, Formaldehyd, elementarer Kohlenstoff, Methanol oder Methan.^[5,11] Neben der benötigten Selektivität stellt gerade in der direkten Reduktion von CO₂ das um ein Elektron reduzierte CO₂^{•-} ein Intermediat sehr hoher Energie dar, welches umgangen oder insbesondere stabilisiert werden muss, da die Reduktion zu Wertstoffen sonst nur bei sehr hohen Überpotentialen erreicht werden kann (Tab. 1).^[5]

1. Einleitung

Tabelle 1 – Thermodynamische Potentiale der H⁺- sowie der CO₂-Reduktion zu verschiedenen Produkten.^[5,11]

Reaktion	E / V vs. NHE bei pH 7
CO ₂ + e ⁻ → CO ₂ ^{•-}	-1.90
2 H ⁺ + 2 e ⁻ → H ₂	-0.42
2 CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → (CO ₂ H) ₂	-0.48
CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → CO + H ₂ O	-0.53
CO ₂ + 2 H ⁺ + 2 e ⁻ → HCO ₂ H	-0.61
CO ₂ + 4 H ⁺ + 4 e ⁻ → H ₂ CO + H ₂ O	-0.48
CO ₂ + 6 H ⁺ + 6 e ⁻ → CH ₃ OH + H ₂ O	-0.38
CO ₂ + 8 H ⁺ + 8 e ⁻ → CH ₄ + 2 H ₂ O	-0.24

Die Potentiale der protonengekoppelten CO₂-Reduktionen um mehrere Elektronen liegen alle in einem ähnlichen Potentialbereich.^[5,11] Somit ist thermodynamisch mit einem Produktgemisch zu rechnen und ein Katalysator muss kinetisch die Bildung eines definierten Produktes begünstigen und die Produktverteilung steuern.^[5,7]

Um die notwendige Energie der CO₂-Reduktion aufzubringen, bieten sich zwei nachhaltige Wege an.^[12] Zum einen kann Licht direkt als Energiequelle genutzt werden und die CO₂-Reduktion photokatalytisch erfolgen.^[12] Zum anderen können mittels Redoxkatalysatoren durch die Nutzung elektrischen Stroms vielseitig nutzbare Basischemikalien aus CO₂ hergestellt werden.^[3,12] Für beide Wege müssen die Katalysatoren verschiedene Anforderungen erfüllen, wofür ihre Eigenschaften sehr genau eingestellt werden müssen. Metallkomplexe bieten hierfür eine Vielzahl an Steuerungsmöglichkeiten ihrer Eigenschaften.^[7] So ermöglichen die Wahl des Metallzentrums und des Liganden die Einstellung sehr unterschiedlicher Eigenschaften.

1.1.2 Elektrochemische CO₂-Reduktion

Die Reduktion von CO₂ mittels Redoxkatalysatoren bedarf Komplexen, die einen Reaktionspfad bei geringer Überspannung ermöglichen. Energieriche Intermediate wie das CO₂^{•-} Radikal müssen hierfür stabilisiert werden und die Übertragung von Elektronen und Protonen gesteuert werden.^[5,13,14]

Hocheffiziente und selektive Katalysatoren in der CO₂-Reduktion sind aus verschiedenen Bereichen der d-Metallkomplexe bekannt.^[14–17] Unter den 3d-Metallkomplexen stellt der Komplex [Ni(cyclam)]²⁺ (**I**), dessen hohe Selektivität für die Bildung von CO bereits in den 1980er Jahren entdeckt wurde, ein frühes Beispiel der CO₂-Reduktionskatalysatoren

1. Einleitung

dar (Abb. 2).^[15]

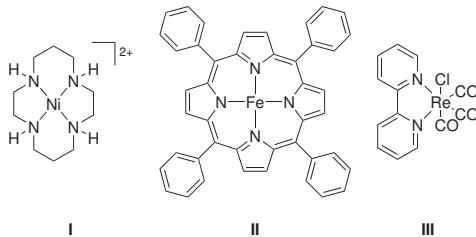


Abbildung 2 – CO_2 -Reduktionskatalysatoren basierend auf Übergangsmetallkomplexen.^[15,17,18]

Dabei zeigt **I** sogar in Wasser als Lösungsmittel eine sehr hohe Selektivität für die protonengekoppelte CO_2 -Reduktion zu CO und H_2O gegenüber der durch die Konzentration begünstigten Bildung von H_2 .^[15] Damit diese jedoch erreicht werden kann, wird eine Hg-Elektrode verwendet, da diese eine sehr hohe Überspannung für die Protonenreduktion aufweist.^[15] Eisenporphyrinkomplexe, wie $[\text{Fe}(\text{tpp})]$ (**II**) stellen eine weiter Klasse von 3d-Metallkomplexen dar, die eine selektive Reduktion von CO_2 zu CO katalysieren.^[18] Neben den 3d-Metallkomplexen **I** und **II** wurde der Komplex $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (**III**) 1983 von LEHN als selektiver Photokatalysator in der CO_2 -Reduktion zu CO entdeckt.^[17] Im Folgenden wurde auch die elektrochemische CO_2 -Reduktion mittels **III** entdeckt und detailliert untersucht.^[19] Die elektrochemische CO_2 -Reduktion mit **III** kann nach zwei Reaktionspfaden ablaufen.^[13]

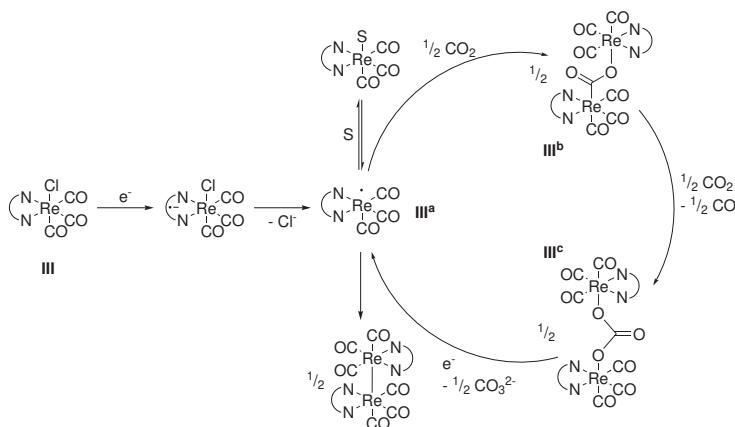


Abbildung 3 – Ein-Elektronen-Pfad der CO_2 Reduktion katalysiert durch **III**.^[13,20,21]

Im Ein-Elektron-Reduktionspfad verliert **III** nach Reduktion um ein Elektron seinen Chloridliganden (Abb. 3).^[13] Der neutrale 17 Valenzelektronenkomplex **III^a** kann nun dimerisieren. Die Dimerisierung wird durch die schnelle, reversible Bindung eines Lösungsmittelmoleküls weitgehend unterdrückt, die schneller abläuft als die bimolekulare Dimerisierung zu $[(\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO}))_3]_2$.^[20] Unter CO_2 Atmosphäre wird die Dimerisierung zusätzlich durch die schnellere Reaktion mit CO_2 zu einem CO_2 verbrückten Dimer (**III^b**) verhindert, wie Photolyseexperimente des Dimers $[(\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO}))_3]_2$ zeigten.^[20] Der CO_2 verbrückte Komplex insertiert ein weiteres CO_2 Molekül, wonach sich Rechnungen zufolge eine formale Disproportionierung der beiden $\text{CO}_2^{\bullet-}$ zu einem freigesetzten CO und einem Carbonatverbrückten Dimer (**III^c**) anschließt.^[21] Dieses kann reduziert werden, was erneut zu **III^a** führt und den Katalyzyzyklus schließt.^[21]

Anders als im Ein-Elektron-Reduktionspfad, bei dem es sich um eine formale Disproportionierung zweier um ein Elektron reduzierter CO_2 Moleküle handelt, läuft der Zwei-Elektronen-Reduktionspfad bei tieferen Potentialen ab, bei denen ein einzelner Rheniumkomplex direkt unter Verlust des Chloridliganden um zwei Elektronen zu dem 18 Valenzelektronenkomplex (**III^d**) reduziert wird (Abb. 4).^[13]

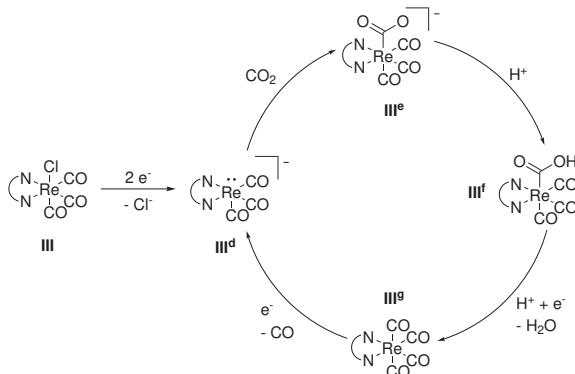


Abbildung 4 – Zwei-Elektronen-Pfad der CO_2 Reduktion katalysiert durch **III**.^[13,22]

Die Rhenium(0) Spezies **III**^d bindet CO_2 mit hoher Affinität und Selektivität anstelle einer Protonierung zu einem Hydridkomplex.^[22] Die Bindung von CO_2 an **III**^d bestimmt hierbei die Selektivität für die Bildung von CO anstelle von HCO_2^- oder H_2 , wie sie nach der Protonierung der Rhenium(-1) Spezies entstünden.^[22] Nach Berechnungen verläuft die CO_2 Bindung annähernd ohne eine kinetische Barriere, während eine Protonierung mit einer Barriere von $21.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ einhergeht.^[22] Nach Bildung von **III**^e wird dieses protoniert, was zu dem Hydroxycarbonylkomplex **III**^f führt.^[22] In dem Hydroxycarbonylkomplex kommt es in Folge einer Reduktion und einer weiteren Protonierung zum Bruch der C-O-Bindung des CO_2 und der Abspaltung von Wasser. Dies resultiert in einem Rheniumtetra-carbonylkomplex (**III**^g).^[22] Nach weiterer Reduktion dissoziert einer der CO Liganden, was den Katalysezyklus im Zwei-Elektronen-Reduktionsweg schließt.^[22] Im Zwei-Elektronen-Reduktionsweg läuft die Reduktion von CO_2 an einem einzelnen Rheniumzentrum ab und eine Sequenz von Reduktions- und Protonierungsschritten ist essentiell für die Katalyse.^[22]

Basierend auf den bekannten Mechanismen, dem Ein-Elektron- und dem Zwei-Elektronen-Reduktionsweg, kam es zu weiteren Optimierungen der CO_2 -Reduktion mit α -Diimin-tricarbonylrheniumkomplexen.^[6,7,23-25] Da für den Ein-Elektron-Reduktionsweg zwei Rheniumeinheiten zusammen kommen müssen, wurden dinukleare Komplexe entwickelt, die direkt beide Einheiten präorganisiert tragen.^[6,23-25] Im Vergleich zweier anthracenverbrückter Rheniumkomplexe, von denen der eine eine Interaktion der beiden Rheniumzentren erlaubt (**IV**), während diese in dem anderen (**V**) konformationell bedingt nicht möglich ist, wurde der Einfluss der Dinuklearität und des Ein-Elektron-Reduktionsweges auf die Katalyse

1. Einleitung

untersucht (Abb. 5).^[24]

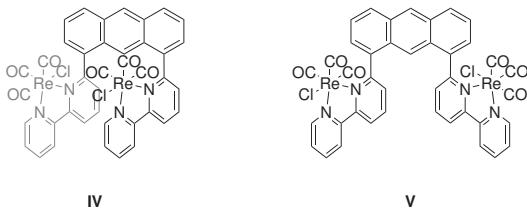


Abbildung 5 – Anthracenverbrückte dinukleare Rheniumkomplexe, die eine Kooperativität der Rheniumzentren erlauben (IV) und nicht direkt ermöglichen (V).^[24]

Die Untersuchungen ergeben mit 35 s^{-1} für **IV** eine deutlich höhere Umsatzfrequenz (*TOF*) als mit 23 s^{-1} für **V**.^[24] Zudem konnte gezeigt werden, dass beide Rheniumzentren in **V** an der Aktivierung von CO_2 beteiligt sind.^[24] Hiermit wird die Möglichkeit, die CO_2 -Reduktion durch Kooperativität zwischen zwei Metallzentren in dinuklearen Rheniumkomplexen zu erhöhen, aufgezeigt.^[24]

Im Zwei-Elektronen-Reduktionsweg ist das Protonenmanagement von entscheidender Bedeutung für die Katalyse.^[22] Auch in der CO_2 -Reduktion mit Eisenporphyrinkomplexen (Abb. 6) wurde eine deutliche Erhöhung der katalytischen Aktivität durch den Einbau acider Gruppen in der Nähe des Metallzentrums (**VI**) erreicht.^[14]

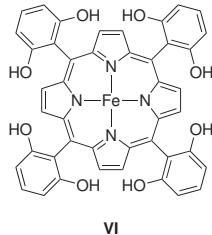


Abbildung 6 – Eisenporphyrinkomplex mit internen phenolischen Protonenquellen, der die CO_2 -Reduktion katalysiert.^[14]

Gegenüber $[\text{Fe}(\text{tpp})]$ (**II**) wurde durch die Installation von Hydroxygruppen in den 2- und 6-Positionen der Phenylreste (**VI**) ein deutlicher Anstieg der katalytischen Aktivität in der elektrochemischen CO_2 -Reduktion erreicht.^[14] Dabei ist die Selektivität für die Bildung von CO gegenüber der Protonenreduktion erhalten geblieben, obwohl die deutlich

1. Einleitung

erhöhte lokale Protonenkonzentration in der Nähe des Eisenzentrums auch einen gegen teiligen Effekt hätte zeigen können.^[14] Das hat verschiedene Gruppen motiviert, protische Gruppen in der Nähe zum Rheniumzentrum in α -Diimintricarbonylrheniumkomplexen zu installieren, um so intramolekulare Protonierungsreaktionen verschiedener Intermediate zu ermöglichen.^[6,23] In einer Kombination wurden Komplexe entwickelt, die sowohl zwei Rheniumzentren als auch eine protische Phenoleinheit in der Nähe der Rheniumzentren tragen (Abb. 7).^[6,23]

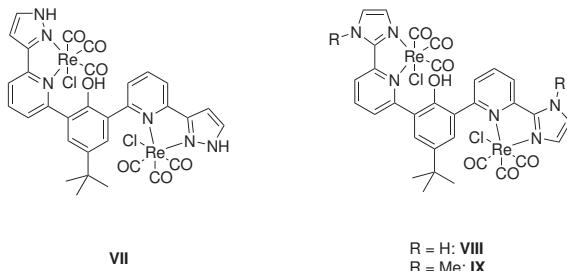


Abbildung 7 – Dimukrale Komplexe mit protischen Gruppen in der Nähe der Rheniumzentren.^[6,23]

Dabei zeigte sich, dass **VII** und **VIII** nach Reduktion homolytische N-H Bindungsbrüche eingehen, was zur Bildung von H_2 führt.^[6,23] Diese Reaktivität wurde zunächst durch FUJITA im Komplex $[Re(4,4'-(OH)_2-bpy)(CO_3)Cl]$ (**X**) beschrieben (Abb. 8).^[26] Diese durch Reduktion initiierte Abspaltung von Wasserstoff und Chlorid in **X** ist hierbei äquivalent zu einer Deprotonierung und einer HCl Eliminierung.^[26]

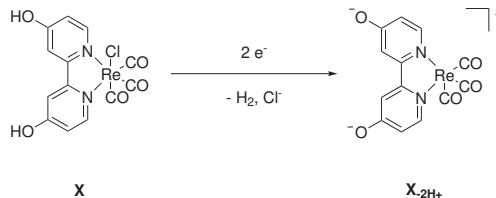


Abbildung 8 – Zweifache reduktive homolytische O-H-Bindungsspaltung in **X**.^[26]

In der elektrochemischen CO_2 -Reduktion zeigt **VII** nur eine geringe FARADAY-Effizienz (FE) von 40 % für die Bildung von CO .^[23] Eine Methylierung der Imidazoleinheiten wie

1. Einleitung

in **IX** verhindert eine reduktive Bildung von H₂ durch die N-Heterozyklen im Liganden.^[6] Weiterhin kommt es zu einer reduktiven homolytischen O-H-Bindungsspaltung der Phenoleinheit, welche jedoch unter katalytischen Bedingungen keinen großen Verlust der Selektivität für die Reduktion zu CO verursacht.^[6] Vielmehr konnte durch den Vergleich mit den mononuklearen Komplexen **XI** und **XII** (Abb. 9) gezeigt werden, dass die Phenoleinheit in der Nähe zum Rheniumzentrum zu einer Verringerung der Überspannung in der CO₂-Reduktion führt.^[27]

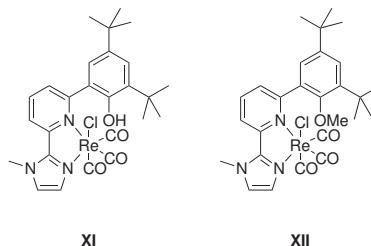


Abbildung 9 – Mononukleare Komplexe mit (**XI**) und ohne (**XII**) interne Protonenquelle.^[27]

Ebenso zeigt der Vergleich der mononuklearen Komplexe (**XI** und **XII**) mit dem Dinuklearen **IX**, dass **IX** die CO₂-Reduktion unter gleichen Bedingungen schneller katalysiert als **XI**.^[6,27] Dies zeigt, dass auch bei diesen Komplexen wie schon bei **IV** die Dimuklearität einen positiven Effekt auf die TOF der CO₂-Reduktion mit α -Diimintricarbonylrheniumkomplexen hat.^[24,27]

1.1.3 Heterogenisierung molekularer Katalysatoren der CO₂-Reduktion basierend auf α -Diimintricarbonylrheniumkomplexen

Sowohl homogene als auch heterogene Katalysatoren bieten praktische Vorteile.^[28–30] Die Eigenschaften homogener Katalysatoren können durch Modifikationen präzise gesteuert werden. Zudem folgen molekulare Systeme definierten Mechanismen und erzielen somit hohe Selektivitäten. Da homogene Katalysatoren genau definiert sind, ermöglichen sie über eine Vielzahl an Methoden Untersuchungen ihrer Reaktivität und katalytischen Eigenschaften, wodurch ein tiefes Verständnis der Katalyse gewonnen werden kann.^[28] Vorteile heterogener Katalysatoren bestehen in ihrer einfachen Abtrennung vom Reaktionsgemisch.^[28] Des Weiteren ist ein heterogener Katalysator insbesondere in der Redoxkatalyse praktisch, da hierbei keine aktiven Zentren inaktiv in der Lösung verteilt vorliegen, sondern alle katalytisch aktiven Zentren direkt an der Elektrode sind, wo die Elektronentransferschritte ablaufen. Mit immobilisierten Komplexen können Systeme aufgebaut werden, in denen eine direkte Kopplung molekularer Katalysatoren an Halbleiter erfolgen kann, die als Absorber die notwendige Energie für die CO₂-Reduktion bereitstellen.^[29] Dies eröffnet einen Weg hin zu künstlicher Photosynthese.^[29]

Die Vorteile homogener und heterogener Katalysatoren können verbunden werden, indem molekulare Katalysatoren an Festkörpern gebunden werden.^[8,28–31] So wurde bereits 1989 von MEYER ein heterogenisierter, von **III** inspirierter, Rheniumtricarbonylkomplex (**XIII**, Abb. 10) durch Elektropolymerisation auf einer Elektrode immobilisiert und seine katalytischen Eigenschaften untersucht.^[31]

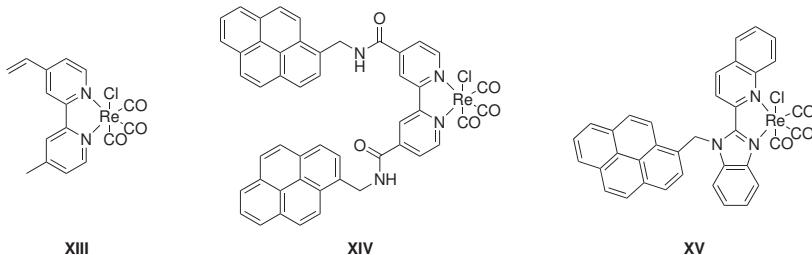


Abbildung 10 – Rheniumtricarbonylkomplexe, die auf Elektrodenoberflächen gebunden wurden und in der CO₂-Reduktion untersucht wurden.^[29–31]

Die Verankerung erfolgte hierbei durch radikalische Polymerisation der Vinylsubstituenten am Bipyridine, welche elektrochemisch initiiert wurde.^[31] Die hohe Selektivität für die