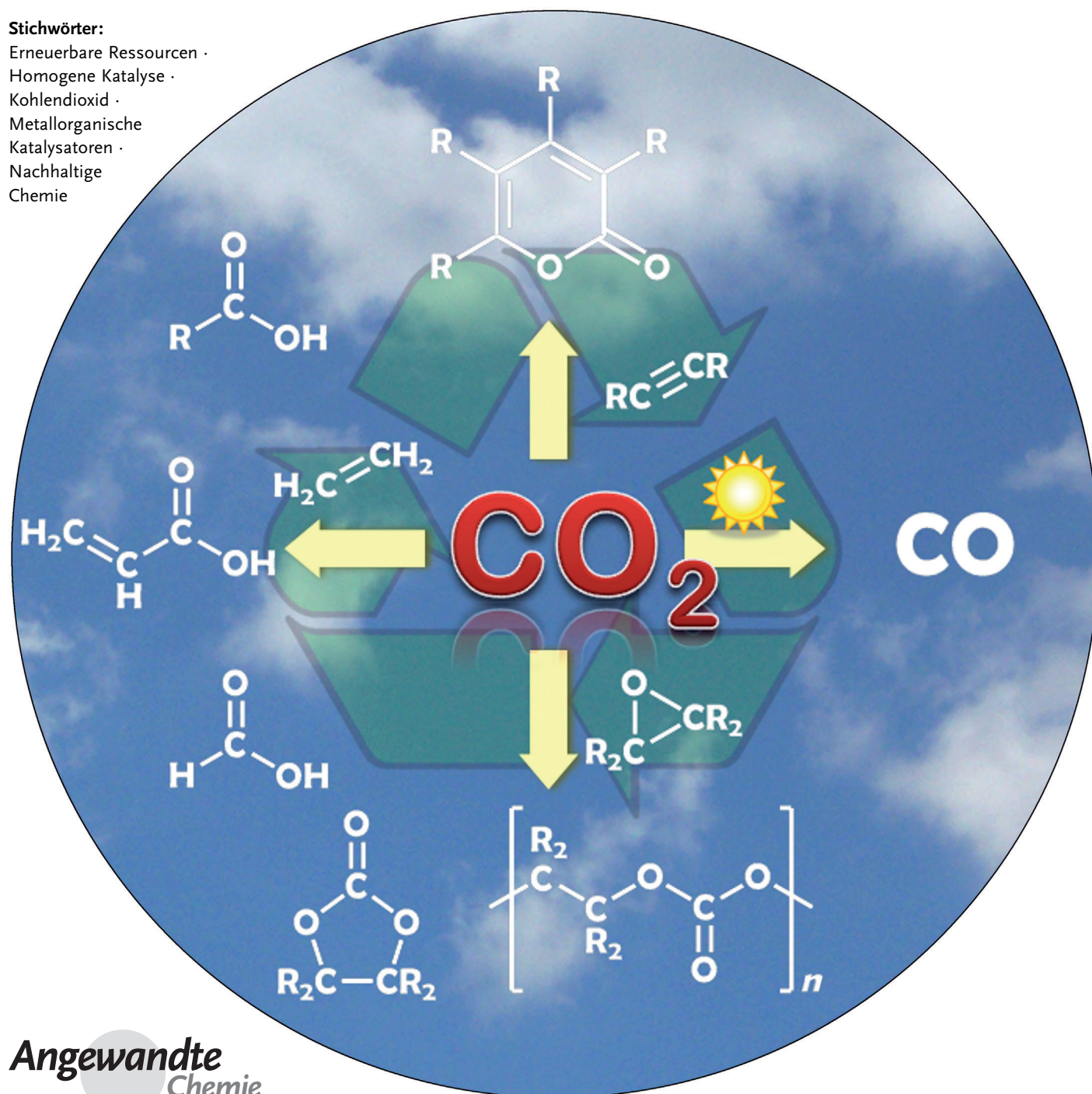


# Umwandlung von Kohlendioxid mit Übergangsmetall-Homogenkatalysatoren: eine molekulare Lösung für ein globales Problem?

Mirza Cokoja, Christian Bruckmeier, Bernhard Rieger,\* Wolfgang A. Herrmann und Fritz E. Kühn\*

## Stichwörter:

Erneuerbare Ressourcen ·  
Homogene Katalyse ·  
Kohlendioxid ·  
Metallorganische  
Katalysatoren ·  
Nachhaltige  
Chemie



*In der Vergangenheit wurde eine Vielzahl von Methoden zur Verwendung von Kohlendioxid in der organischen Synthese entwickelt. Trotz der breiten Gesamtverfügbarkeit von CO<sub>2</sub> auf der Erde ist sein Einsatz als Reaktant, insbesondere in der Synthesechemie, recht selten. In den letzten 35 Jahren wurde intensiv daran geforscht, kosten- und energieeffiziente katalytische Prozesse zu finden, um CO<sub>2</sub> zu Carbonsäuren, Estern, Lactonen und Polymeren umzusetzen. Dieser Aufsatz fasst die bis heute vorhandenen homogenkatalytischen Routen zur Verwendung von CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Kohlenstoffquelle für die Synthese industrieller Produkte sowie Feinchemikalien zusammen.*

## 1. Einleitung

Die seit der industriellen Revolution stetig zunehmende Konzentration von Kohlendioxid in der Atmosphäre ist ein vieldiskutiertes Thema in Medien, Politik und Wissenschaft.<sup>[1,2]</sup> Die durch Treibhausgase verursachten klimatischen Veränderungen und die Konsequenzen für die Natur fachen die Debatten darüber an, wie man dieser negativen, durch Menschen verursachten Entwicklung entgegenwirken könnte. Ungeachtet aller Bemühungen, die CO<sub>2</sub>-Emission zu reduzieren, ist der Energiehunger der stetig wachsenden Weltbevölkerung ungebrochen, und es besteht kein Zweifel daran, dass der weltweite anthropogene CO<sub>2</sub>-Ausstoß nicht stagnieren, sondern noch weiter anwachsen wird. Die Forschung konzentriert sich folglich auf die Frage, ob das ubiquitäre CO<sub>2</sub> stattdessen wenigstens als Reaktant in chemischen Reaktionen für die Synthese kommerzieller Großchemikalien Verwendung finden könnte.<sup>[2]</sup> Kohlendioxid wird neben Erdgas und Biomasse eine der größten Kohlenstoffquellen der Zukunft sein, da die Vorräte an fossilen Quellen (Kohle, Erdöl) begrenzt sind. Es ist gewiss, dass die Nutzung von CO<sub>2</sub> als Rohstoff für chemische Produkte seine Luftkonzentration nicht wesentlich wird verringern können; sie kann jedoch einen Zugang zu hochwertigen Produkten aus einer ungiftigen, erneuerbaren und preiswerten Quelle liefern. Aus diesem Grund ist die Umwandlung dieser alternativen, wenngleich unreaktiven Kohlenstoffquelle ein wichtiges Ziel in der Katalyseforschung.

Von der Gesamtmenge an CO<sub>2</sub> auf der Erde wird derzeit lediglich 1% in der chemischen Synthese verwendet, was in erster Linie mit der Inertheit und aufwändigen Speicherung von CO<sub>2</sub> zusammenhängt.<sup>[1]</sup> Heute wird CO<sub>2</sub> in der chemischen Industrie hauptsächlich für die Produktion von Grundchemikalien wie Harnstoff, Salicylsäure, cyclischen Carbonaten sowie Polypropylencarbonat verwendet.<sup>[2]</sup> Die Reduktion zu CO, Methan oder Methanol ist weitaus weniger untersucht, da diese Reaktionen thermodynamisch ungünstig verlaufen und die Energiebarrieren nur mithilfe von Katalysatoren erniedrigt werden können. Eines der Fernziele der heutigen Forschung besteht darin, „grüne“ Energiequellen wie Sonnenlicht zur Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu nutzen. Dieser Aufsatz beleuchtet die Umwandlung von CO<sub>2</sub> in Lösung durch Homogenkatalysatoren, die eine vielversprechende Alternative zu den vorhandenen industriellen Prozessen ist

und durch die die verfügbare Menge dieses Rohstoffs genutzt und somit ein Zugang zu Grundchemikalien geschaffen würde. Der Aufsatz beschreibt die verfügbaren metallorganischen Konzepte zur katalytischen CO<sub>2</sub>-Aktivierung.

Im Mittelpunkt steht die Frage, welche dieser Methoden die beste Perspektive hinsichtlich der Endprodukte (Treibstoffe, Polymere, Massenchemikalien usw.), der industriellen Aufskalierung sowie des Energiebedarfs zur Aktivierung bietet.

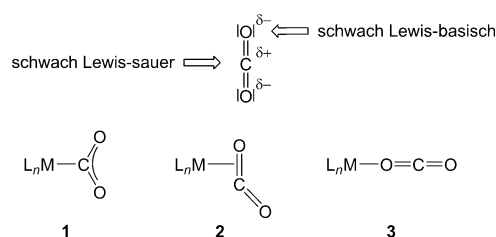
## 2. Koordination von CO<sub>2</sub> an Übergangsmetallkomplexe

Seit den ersten Berichten über die Synthese von Metallkomplexen mit koordiniertem Kohlendioxid vor einigen Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von Verbindungen mit CO<sub>2</sub> als Ligand synthetisiert und strukturell charakterisiert. Diese Arbeiten wurden bereits in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefasst.<sup>[3–7]</sup> CO<sub>2</sub> ist ein schwaches Elektrophil und benötigt ein Lewis-basisches Metallzentrum für die Koordination. Von allen möglichen Koordinationsmodi sind die häufigsten – und aus Sicht der Katalyse praktischsten – die  $\sigma$ -Bindung des Metall- und des Kohlenstoffatoms (**1**; Abbildung 1) und die  $\pi$ -Koordination einer C=O-Bindung an das

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8663
2. Koordination von CO <sub>2</sub> an Übergangsmetallkomplexe	8663
3. Reaktionen von CO <sub>2</sub> mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen an Metallzentren	8664
4. Insertion von CO <sub>2</sub> in M-C- $\sigma$ -Bindungen	8673
5. Insertion von CO <sub>2</sub> in M-H-Bindungen – Synthese von Ameisensäure	8676
6. Insertion von CO <sub>2</sub> in M-O-Bindungen – Synthese organischer Carbonate aus CO <sub>2</sub>	8679
7. Photokatalytische CO <sub>2</sub> -Aktivierung	8683
8. Zusammenfassung	8685

[\*] Dr. M. Cokoja, Prof. Dr. W. A. Herrmann, Prof. Dr. F. E. Kühn  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Molekulare Katalyse, Catalysis Research Center, Technische Universität München  
Ernst-Otto-Fischer Straße 1, 85747 Garching (Deutschland)  
E-Mail: fritz.kuehn@ch.tum.de  
Dipl.-Chem. C. Bruckmeier, Prof. Dr. B. Rieger  
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Catalysis Research Center, Technische Universität München  
Ernst-Otto-Fischer Straße 1, 85747 Garching (Deutschland)  
E-Mail: rieger@tum.de



**Abbildung 1.** Eigenschaften von CO<sub>2</sub> als Ligand (oben) und mögliche Modi der Koordination an Metallkomplexe (unten).

Metallzentrum (2).  $\sigma$ -O-koordiniertes CO<sub>2</sub> (3), wie im Komplex  $[(^{\text{Ad}}\text{ArO})_3\text{tacn}]\text{U}^{\text{III}}(\text{CO}_2)$  ( $(^{\text{Ad}}\text{ArOH})_3\text{tacn} = 1,4,7$ -Tris(3-adamantyl-5-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)1,4,7-triaza-cyclononan), ist zwar ebenfalls bekannt,<sup>[8]</sup> jedoch schwierig



Mirza Cokoja studierte Chemie an der Ruhr-Universität Bochum und promovierte dort 2007 bei R. A. Fischer. 2008 war er als Postdoc bei B. Chaudret am CNRS Laboratoire de Chimie de Coordination in Toulouse tätig, gefördert durch ein Feodor-Lynen Stipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung. Seit 2009 ist er Gruppenleiter am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität München (TUM). Seine Forschungsinteressen sind die Aktivierung kleiner Moleküle mit metallorganischen Katalysatoren, Oxidationskatalyse und die Synthese Metall-organischer Bausteine für das Design poröser Koordinationspolymere.



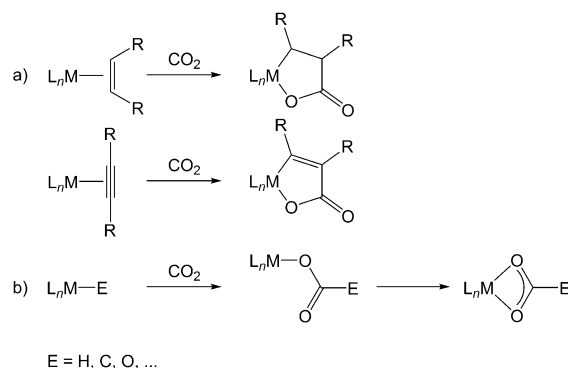
Wolfgang A. Herrmann studierte Chemie an der TUM und fertigte seine Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von E. O. Fischer an. Er promovierte 1973 an der Universität Regensburg unter der Anleitung von H. Brunner. Nach einem Postdoktorat bei P. S. Skell (Pennsylvania State University) habilitierte er in Regensburg, wo er 1979 eine Professur erhielt. 1982 nahm er einen Ruf an die Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main an und kehrte 1985 als Nachfolger von E. O. Fischer an die TUM zurück. Er ist seit 1995 Präsident der TU München.



Fritz E. Kühn studierte Chemie an der TUM, wo er 1994 bei W. A. Herrmann promovierte. Nach einem Postdoktorat bei F. A. Cotton (Texas A&M University, USA; 1995/96) schloss er 2000 seine Habilitation an der TUM ab und wurde dort Privatdozent. Von Juni 2005 bis März 2006 war er kommissarischer Leiter des Lehrstuhls für Anorganische Chemie an der TUM. Im April 2006 wurde er an das Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) in Sacavém (Portugal) berufen. Im Dezember 2006 kehrte er als Professor für Molekulare Katalyse an die TUM zurück und ist seit Oktober 2007 wieder kommissarischer Leiter des Lehrstuhls für Anorganische Chemie.

herzustellen, da CO<sub>2</sub> nur durch die Gestalt der Liganden am Metallzentrum in diese Koordination gezwungen wird. Die größte Hürde bei der Umwandlung von CO<sub>2</sub> an einem Metallzentrum ist die Abspaltung der transformierten Spezies vom Metallatom, wodurch das Schließen eines Katalysezyklus schwierig wird. Die Aufgabe der Forscher besteht folglich darin, eine Route zur Aktivierung oder Transformierung von CO<sub>2</sub> mit katalytischen Mengen eines molekularen Katalysators zu erschließen. Trotz der zahlreichen Berichte über verschiedene Methoden, die innerhalb der letzten 40 Jahre entwickelt wurden, um CO<sub>2</sub> entweder als direkten Liganden an Metallzentren oder als Reaktanten mit Liganden zu aktivieren, gibt es bislang nur wenige Konzepte zur katalytischen Aktivierung von CO<sub>2</sub>.<sup>[9]</sup>

Es ist symptomatisch, dass selbst kürzlich erschienene Artikel im Prinzip auf den ursprünglichen Arbeiten der Arbeitsgruppen von Inoue, Musco, Hoberg, Walther und Behr aus den 1970er und 1980er Jahren basieren, die immer noch als Referenzen auf dem Gebiet der CO<sub>2</sub>-Aktivierung gelten. Im Kern gibt es lediglich zwei grundsätzliche Routen (Schema 1): die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit a) Olefinen oder Alkinen und b) die Insertion von CO<sub>2</sub> in Metall-Element-Bindungen, die in Abhängigkeit von den Coreaktanten zu Produkten wie Carbonsäuren, Estern oder Carbonaten führen. In nahezu allen Fällen wurden Komplexe später Übergangsmetalle verwendet ( $d^8$ – $d^{10}$ : Fe<sup>0</sup>, Rh<sup>I</sup>, Ni<sup>0</sup>, Pd<sup>0</sup>, Pd<sup>II</sup>), da sie sehr basisch und damit in der Lage sind, einen schwachen Liganden wie CO<sub>2</sub> über Rückbindung zu binden.

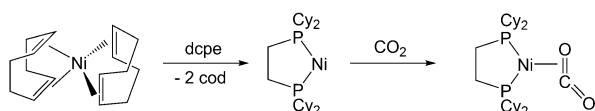


**Schema 1.** Prinzipielle Möglichkeiten bei einer Reaktion von CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Baustein mit metallorganischen Komplexen.

### 3. Reaktionen von CO<sub>2</sub> mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen an Metallzentren

Die oxidative Kupplung von Kohlendioxid mit Olefinen und Alkinen ist sehr gut untersucht. Seit dem ersten Bericht von Aresta et al. über die Isolierung eines side-on gebundenen CO<sub>2</sub>-Liganden an das aus [Ni(cod)<sub>2</sub>] und dcpe in situ gebildete [Ni(dcpe)]-Fragment (Schema 2; cod = *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien, dcpe = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphanyl)ethan)<sup>[10]</sup> konzentrierte sich die Forschung auf Studien zur Aktivierung gebundener CO<sub>2</sub>-Moleküle. Der [Ni(CO<sub>2</sub>)]-Komplex weist eine hohe Reaktivität mit Olefinen und Alkinen auf, wie in den Pionierarbeiten der Arbeitsgruppen von Inoue, Hoberg und Walther gezeigt werden konnte.



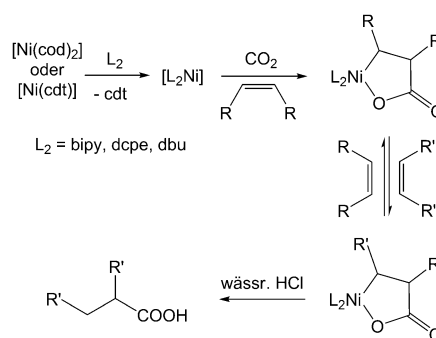


**Schema 2.** Synthese von  $[(\eta^2\text{-CO}_2)\text{Ni}(\text{dcpe})]$  durch Aresta et al.  
Cy = Cyclohexyl.

### 3.1. Kupplung von CO<sub>2</sub> und Olefinen

#### 3.1.1. Stöchiometrische Reaktionen – Synthese von Metallalactonen

Vor etwa 30 Jahren begannen die Arbeitsgruppen von Hoberg und Walther mit den Untersuchungen der oxidativen Kupplung von Kohlendioxid (1 bar) und Olefinen an Nickelzentren. Die Reaktionen lieferten stabile Nickelalactone bei Raumtemperatur in THF-Lösung (Schema 3).<sup>[11–14]</sup> Üblicherweise wurden Nickel(0)-Olefin-Komplexe wie  $[\text{Ni}(\eta^4\text{-cod})_2]$ <sup>[15]</sup> oder  $[\text{Ni}(\eta^6\text{-cdt})]$ <sup>[16]</sup> als Vorstufen für die Reaktion mit sterisch anspruchsvollen  $\sigma$ -Donorliganden wie Phosphanen bzw. zweizähligen Liganden (dcpe, bipy usw.) verwendet. Die in situ gebildete, carbenoide 14-Valenzelektronenspezies  $[\text{NiL}_2]$  ( $d^{10}\text{ML}_2$ ) hat äußerst starke nucleophile und  $\pi$ -rückbindende Eigenschaften. Im zweiten Schritt „insertiert“ CO<sub>2</sub> in die M- $\eta^2$ -Olefinbindung, was zur Bildung des Metallacyclus führt. Die Reaktion ist reversibel. Die Behandlung einer Lösung eines Nickelalactons mit einem anderen Olefin resultiert im Olefinaustausch und der Bildung eines neuen Nickelalactons (Schema 3).<sup>[17]</sup> Dichtefunktionaltheoretische (DFT-)Rechnungen von Pápai et al. zeigen, dass in der Tat im ersten Schritt die Olefinliganden am Metallzentrum durch zweizählige Liganden ersetzt werden, gefolgt von der Koor-



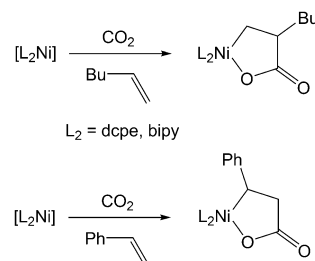
**Schema 3.** Synthese von Nickelalactonen und deren Protonierung zu Carbonsäuren. bipy = 2,2'-Bipyridin, cdt = *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclo-dodecatrien, dbu = Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en.

dination eines Olefinsubstrats.<sup>[18]</sup> Es wurde gefunden, dass die anschließende Lactonbildung ein konzentrierter Prozess ist und nicht zwingend eine vorherige Koordination von CO<sub>2</sub> an den Metall-Olefin-Komplex erfordert.

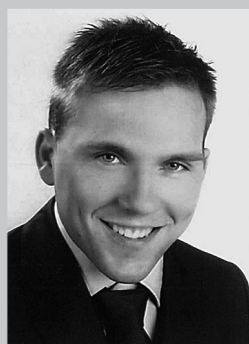
Bernskoetter et al. zeigten jedoch kürzlich anhand von NMR-spektroskopischen Experimenten, dass bei der Reaktion von Molybdän(0)-Ethylen-Komplexen mit CO<sub>2</sub> sowohl Ethylen als auch CO<sub>2</sub>  $\pi$ -gebunden am Molybdänatom koordinieren, bevor sie zum Molybdäalacton kuppeln und sich schließlich zu einem Acrylatliganden umlagern (siehe Abschnitt 3.1.2).<sup>[19]</sup>

Die saure Hydrolyse von Nickelalactonen führt zur Protonierung des Liganden, d. h. zur Zersetzung des Nickelkomplexes und zu freier Carbonsäure. Seitdem wurden nur die Produkte der Umwandlung von CO<sub>2</sub> und Olefinen nach Hydrolyse oder Methanolyse unter Bildung von Carbonsäuren bzw. Methylcarboxylaten isoliert, wobei die Komplexzerstörung in Kauf genommen wurde. Seit der Entdeckung, dass CO<sub>2</sub> und ungesättigte Kohlenwasserstoffe oxidative Kupplungen eingehen, wurden ausgiebige Studien zur Mechanismusaufklärung und Reaktionskontrolle bezüglich der Produktausbeute und der Regioselektivität bei unsymmetrischen Olefinen durchgeführt.

Hoberg et al. zeigten, dass bei substituierten Olefinen der Substituent R vorzugsweise in der  $\alpha$ -Position zur Carbonylgruppe steht (Schema 4). Wenn jedoch Styrol verwendet wird, findet sich die Phenylgruppe in  $\beta$ -Position, besonders bei höheren Reaktionstemperaturen.<sup>[17]</sup> Später wurde gefunden, dass Nickelacyclopropionat, erhalten durch oxidative Kupplung von Ethylen und CO<sub>2</sub>, mit einem weiteren Ethylen-



**Schema 4.** Regioselektivität der oxidativen Kupplung in Abhängigkeit von den Substituenten am Olefin.



Christian Bruckmeier studierte Chemie an der TUM, gefördert durch die Studienstiftung des deutschen Volkes, und schloss das Studium 2009 mit einer Arbeit über die Synthese von Methylacrylat aus Nickelalactonen in der Arbeitsgruppe von B. Rieger mit Auszeichnung ab. In seiner Doktorarbeit beschäftigt er sich mit der photokatalytischen Reduktion von Kohlendioxid und ist angestelltes Mitglied des DFG-Graduiertenkollegs „Chemische Photokatalyse“. Seine Doktorarbeit wird vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

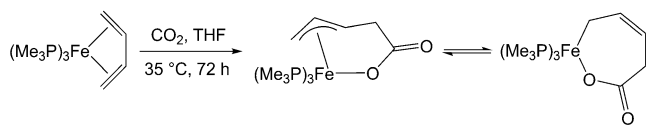


Bernhard Rieger studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München (LMU) und schloss seine Doktorarbeit 1988 ab. Nach Forschungsaufenthalten an der University of Massachusetts in Amherst sowie im Labor für Kunststoffe der BASF SE habilitierte er 1995 an der Eberhard Karls Universität Tübingen. 1996 wurde er Lehrstuhlinhaber des Instituts für Materialien und Katalyse an der Universität Ulm. Seit 2006 ist er Inhaber des WACKER-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie und Direktor des Instituts für Siliziumchemie an der TU München. Er erhielt den Lehrpreis des Landes Baden-Württemberg und den Philip-Morris Forschungspreis.

molekül zu einer abermaligen Kupplungsreaktion und zur Ringvergrößerung unter Bildung eines C<sub>5</sub>-Nickelalactons führt.<sup>[20]</sup> Analog zur Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Olefinen ergibt die oxidative Kupplung mit Heteroolefinen E=CR<sub>2</sub> (E = O, NR) ebenfalls Metallacyclen. Walther et al. berichteten über die oxidative Kupplung von CO<sub>2</sub> mit Aldehyden an [Ni(bipy)] und die Isolierung von Nickelacarbonaten.<sup>[21,22]</sup> Interessanterweise befindet sich das Aldehydsauerstoffatom in  $\alpha$ -Position zur C=O-Gruppe. Hoberg et al. untersuchten die Reaktion von Iminen mit CO<sub>2</sub>, die zu Nickel-2-oxazolidinon führt, bei dem das Stickstoffatom selektiv die  $\alpha$ -Position zur Carbonylgruppe einnimmt.<sup>[17]</sup> Kürzlich griffen Baum et al. diese Reaktion wieder auf und setzten mehrere Imine mit CO<sub>2</sub> um, was jedoch zur Dimerisierung der Imine oder zur Bildung von 1,2-Diaminen führte.<sup>[23]</sup>

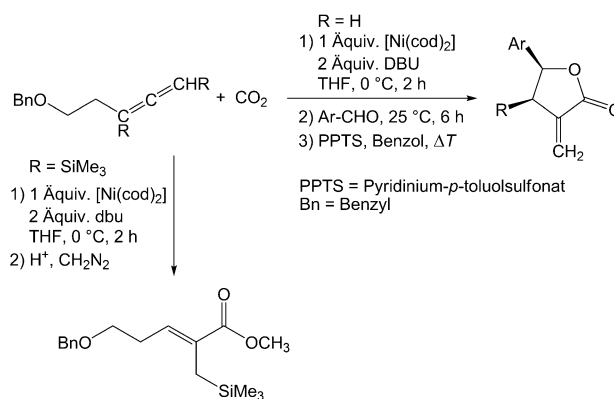
Oxidative Kupplungen von CO<sub>2</sub> mit Allenen und konjugierten 1,3-Dienen wurden ebenfalls untersucht. Hoberg und Schaefer stellten Sorbinsäure aus [Ni(cod)<sub>2</sub>], dcpe oder bipy als Liganden, 1,3-Pentadien und 1 bar CO<sub>2</sub> in THF bei Raumtemperatur her.<sup>[24]</sup> Untersuchungen zeigten, dass die Kupplung von 1,3-Dienen und CO<sub>2</sub> an Nickel(0) nicht zu Nickelalactonen führt, sondern zu Metallallylcarboxylaten (siehe Abschnitt 3.2.2), die jedoch ebenfalls protoniert werden müssen, um das CO<sub>2</sub>-haltige Produkt zu erhalten.<sup>[25]</sup> Wenn tmeda (tmeda = *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin) als Ligand verwendet wird, kann ein weiteres Molekül CO<sub>2</sub> mit Allylcarboxylaten zu  $\alpha,\omega$ -Dicarboxylatliganden am Nickelzentrum führen.<sup>[26]</sup> Allene wie R<sub>2</sub>C=C=CH<sub>2</sub> (R = H, CH<sub>3</sub>) gehen die Kupplungsreaktion mit CO<sub>2</sub> zwar ein, nach Hydrolyse entsteht jedoch ein Gemisch aus 1- und 2-Butensäure, was zeigt, dass die Reaktion nicht regioselektiv ist.<sup>[27]</sup>

Es konnte gezeigt werden, dass die oxidative Kupplung von Olefinen und CO<sub>2</sub> zu Metallalactonen nicht nur mit Nickel(0)-Komplexen, sondern auch mit Eisen(0)-Komplexen durchgeführt werden kann. Hoberg et al. untersuchten die Reaktion von [Fe( $\eta^4$ -1,3-Butadien)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit 3 bar CO<sub>2</sub> in THF, wobei sie einen Eisen(II)-Allylcarboxylat-Komplex bei –80 °C isolieren konnten.<sup>[28,29]</sup> Die Hydrolyse dieses Komplexes ergibt zwei Produkte, aus denen gefolgert werden kann, dass der isolierte Komplex in THF-Lösung bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht mit einem Ferracyclobutenatkomplex vorliegt (Schema 5). Wenn ein Diethyleisenkomplex anstatt des Butadienkomplexes verwendet wird, zeigt sich, dass in Abhängigkeit vom Phosphanliganden (dcpe gegenüber PMe<sub>3</sub>)  $\beta$ -H-Eliminierung des gebildeten Ferracyclopriopionats eintritt. Der Carboxylatligand lagert sich jedoch bevorzugt zum Oxa-ferracyclobutanon um und wird folglich nicht vom Eisenzentrum freigesetzt. Sowohl das dcpe-Ferracyclopriopionat als auch das PMe<sub>3</sub>-Oxa-ferracyclobutanon können mit CO<sub>2</sub> zu Dicarboxylaten weiterreagieren.<sup>[30]</sup>



Schema 5. Reaktion von [Fe( $\eta^4$ -1,3-Butadien)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] mit CO<sub>2</sub>.

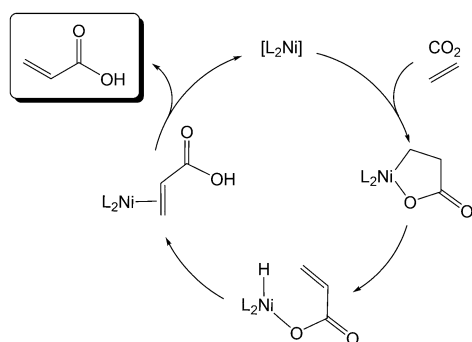
Die komplexvermittelte oxidative Kupplung von CO<sub>2</sub> und Olefinen umfasst immer eine saure, wässrige Aufarbeitung, die den Metallkomplex zerstört, um das Umwandlungsprodukt zu erhalten. Obwohl dies unpraktisch ist, weil der Komplex nicht wiedergewonnen werden kann und der Prozess damit nicht katalytisch ist, gilt diese Reaktion in der Literatur immer noch als nützlich, um spezielle organische Produkte zu erhalten. In jüngerer Zeit erschienen mehrere Berichte über die regioselektive Synthese von Carbonsäuren durch oxidative Kupplung von Olefinen und CO<sub>2</sub>. Mori und Mitarbeiter berichteten über die Reaktion von 1 bar CO<sub>2</sub> mit Arylaldehyden und Allenen zu fünfgliedrigen Lactonen in Ausbeuten von 56 bis 66 % (Schema 6).<sup>[31]</sup> Die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Trimethylsilyllallen und in situ gebildetem [Ni(dbu)<sub>2</sub>] liefert Allylsilanester in Ausbeuten von 45 bis 78 %.<sup>[32]</sup>



Schema 6. Oxidative Kupplung von Allenen, CO<sub>2</sub> und Arylaldehyden mit Nickel(0)-Komplexen.

### 3.1.2. Synthese von Acrylsäure – eine Herausforderung für die homogene Katalyse

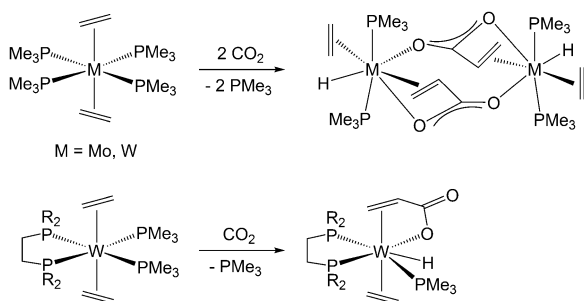
Acrylsäure ist eine wichtige Grundchemikalie für die Synthese von Polyacrylaten, die als Spezialplastiken und Superabsorber Verwendung finden. Heute wird Acrylsäure im Maßstab von 3 × 10<sup>6</sup> Tonnen pro Jahr im industriellen SOHIO-Verfahren durch Oxidation von Acrolein bei 300 °C über Molybdänoxid-Vanadiumoxid-Heterogenkatalysatoren synthetisiert. Acrolein selbst wird durch Propylenoxidation über Bismut-Molybdän-Oxidkatalysatoren hergestellt.<sup>[33]</sup> Es ist folglich von besonderem Interesse, einen preis- und energie günstigen Syntheseweg zur Acrylsäure zu finden. Die Bildung von Nickelalactonen aus Ethylen und CO<sub>2</sub> (siehe Abschnitt 3.1.1) spricht dafür, dass es möglich sein sollte, das Nickelalacton über  $\beta$ -H-Eliminierung zu einem Nickel-Acrylat-Komplex umzuwandeln, was letztlich zur Abspaltung von Acrylsäure und der Wiedergewinnung des Nickel(0)-Komplexes und damit zur Schließung des Katalysezyklus führen sollte (Schema 7). In diesem Kontext ist die Synthese von Acrylsäure aus den billigen Ausgangsstoffen Ethylen und CO<sub>2</sub> besonders interessant. Die  $\beta$ -H-Eliminierung ist jedoch aus sterischen Gründen ungünstig; die Rigidität des planaren Fünfrings erschwert es  $\beta$ -H-Atomen, in die Nähe des Nickelzentrums zu gelangen. Nickelalactone sind daher in den



**Schema 7.** Hypothetische katalytische Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Ethylen zu Acrylsäure in Gegenwart von Nickel(0)-Katalysatoren.

meisten Fällen recht stabile Moleküle, und die Spaltung der Ni-C- oder Ni-O-Bindungen würde zur Komplexzersetzung führen. Aus diesem Grund ist die einzige Möglichkeit, Carbonsäuren aus CO<sub>2</sub> zu erhalten, die stöchiometrische saure Hydrolyse der Nickelalactone (siehe Abschnitt 3.1.1), die aber den Komplex zerstört und damit einen Katalysezyklus zunichte macht.

Hoberg et al. konnten beobachten, dass die oxidative Kupplung von CO<sub>2</sub> und Styrol in Gegenwart von [Ni(dbu)<sub>2</sub>] und die anschließende saure Hydrolyse unter anderem zu Zimtsäure führen.<sup>[34]</sup> Daraus wurde gefolgert, dass eine  $\beta$ -H-Eliminierung als Nebenreaktion zur Bildung eines (RCOO)Nickel(II)-Hydrid-Komplexes geführt haben muss.<sup>[35]</sup> Dieser Befund hat es jedoch bislang noch nicht ermöglicht, diese Reaktion in Richtung eines katalytischen Prozesses zu lenken, da das Hydrid auf den dbu-Liganden übertragen wird. Wenn andere Liganden verwendet werden, wird keine  $\beta$ -H-Eliminierung beobachtet. Das offensichtliche Auftreten von Nickelhydriden aus der  $\beta$ -H-Eliminierung von Nickelalactonen führte zu umfangreichen Untersuchungen der Nickel-katalysierten Synthese von Acrylsäure. Carmona et al. zeigten, dass Komplexe des Typs  $[M^0(\eta^2-C_2H_4)_2(PR_3)_4]$  (M = Mo, W; R = CH<sub>3</sub>) mit 1 bar CO<sub>2</sub> bei 25 °C zu monomeren und dimeren Komplexen reagieren, die infolge von  $\beta$ -H-Eliminierung Acrylat- und Hydridliganden aufweisen (Schema 8).<sup>[36,37]</sup> Erst kürzlich wurde von Bernskoetter und Tyler gezeigt, dass  $[(Ph_2PCH_2CH_2)PPh]Mo(N_2)_2(C_2H_4)]$  mit CO<sub>2</sub> analog reagiert.<sup>[19]</sup> DFT-Rechnungen von Pápai und

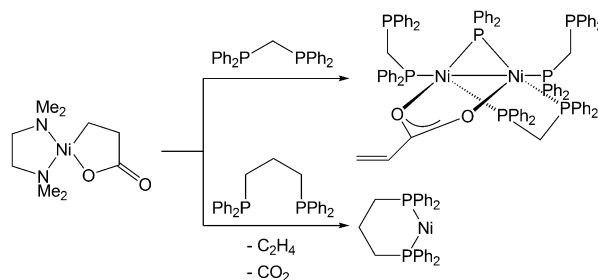


**Schema 8.** Carmonas Synthese von Acrylat-koordinierten Molybdän- und Wolframkomplexen durch oxidative Kupplung von CO<sub>2</sub> und Ethylen und anschließende  $\beta$ -H-Eliminierung.

Schubert ergaben, dass im ersten Schritt ein Phosphanligand dissoziiert, worauf ein CO<sub>2</sub>-Molekül die freie Koordinationsstelle einnimmt. Daraufhin kommt es zur oxidativen Kupplung zu einem Metallalacton, das eine nichtplanare Konformation einnehmen muss, damit eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und dem  $\beta$ -H-Atom möglich ist, die schließlich zur  $\beta$ -H-Eliminierung führt.<sup>[38]</sup> Alle bisherigen experimentellen Arbeiten zeigen dabei zwei Schlüsselprobleme auf: Erstens ist es schwierig, die Bildung des Acrylats aus dem Metallalacton und die reduktive Eliminierung zu kontrollieren, und zweitens sind die Rückbildung des Metallkomplexes und Bildung von neuem Metallalacton schwierig. Es ist daher nicht überraschend, dass der Katalysezyklus gemäß Schema 7 bislang noch nicht realisiert wurde.

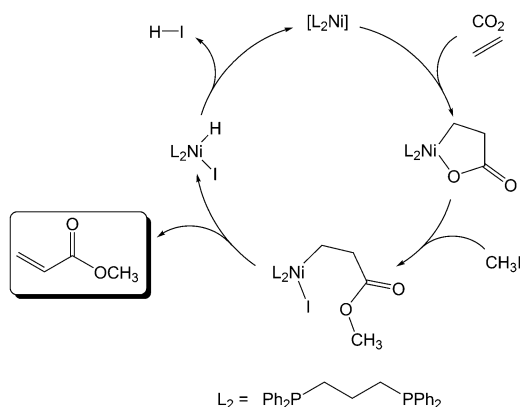
Yamamoto et al. untersuchten die Koordination von Acrylsäure an Nickel(0)-Komplexe und fanden eine schnelle Umlagerung zu Nickelalactonen, was zeigt, dass die  $\beta$ -H-Eliminierung nicht bevorzugt ist.<sup>[39]</sup> Walther et al. berichteten über den Effekt verschiedener Bisphosphan-Chelatliganden an Nickelzentren auf die Reaktivität der oxidativen Kupplung von CO<sub>2</sub> und Ethylen (Schema 9).<sup>[40]</sup> Der Austausch eines tmeda-Liganden im (tmeda)Ni-Lacton durch 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan (dppp) führt zur Umkehrung der Kupplungsreaktion, während eine Substitution durch Bis(diphenylphosphanyl)methan (dppm) zur Bildung einer zweikernigen Nickelverbindung mit einem verbrückenden Acrylatliganden führt. In dieser Reaktion wird jedoch ein dppm-Ligand zum verbrückenden PPh<sub>2</sub> und zu einer Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>-Spezies gespalten, die das entstandene Nickelhydrid absplattet und zu Ph<sub>2</sub>PCH<sub>3</sub> führt, was Ähnlichkeiten zur Rolle des dbu-Liganden in den Arbeiten von Hoberg aufweist (siehe Abschnitt 3.1.1). Aus diesem Grund konnte Acrylsäure nicht freigesetzt werden.

Auf Basis dieser Untersuchungen wurden mehrere Studien über den Einfluss der Liganden am Nickelzentrum (sterische und elektronische Effekte) auf die Möglichkeit der  $\beta$ -H-Eliminierung durchgeführt und Nickelacyclopropionat-Modellkomplexe mit Liganden wie tmeda<sup>[41]</sup> oder Pyridin<sup>[42]</sup> synthetisiert, jedoch mit unbefriedigenden Ergebnissen.<sup>[43]</sup> 2007 präsentierten Buntine und Mitarbeiter DFT-Rechnungen, denen zufolge die Bildung von Nickelhydriden aus der  $\beta$ -H-Eliminierung von Nickelalactonen wegen der Ringspannung und des weiten Abstandes von  $\beta$ -H-Atomen zum Nickelzentrum energetisch ungünstig ist.<sup>[44]</sup> Auf Basis der Rechnungen wurde jedoch vorgeschlagen, dass eine Verlän-



**Schema 9.** Bildung von Acrylatliganden aus Nickelalactonen.

gerung der Ni-O-Bindung sehr wohl zu einer agostischen Wechselwirkung des Nickelzentrums mit dem  $\beta$ -H-Atom führen kann. Demzufolge wäre eine  $\beta$ -H-Eliminierung im Falle einer Metallalactonringöffnung, d.h. einem Ni-C- oder Ni-O-Bindungsbruch, begünstigt. Pápai et al. führten ebenfalls DFT-Rechnungen zur  $\beta$ -H-Eliminierung aus Palladestern durch und stellten fest, dass eine Veresterung von Metallalactonen die  $\beta$ -H-Eliminierung ermöglichen sollte.<sup>[45]</sup> Rieger et al. bestätigten diese Annahme experimentell, indem sie zeigten, dass durch Spaltung der Ni-O-Bindung in Nickelalactonen tatsächlich eine  $\beta$ -H-Eliminierung stattfindet.<sup>[46]</sup> Die oxidative Addition von Methyljodid und (dppp)Ni-Lacton liefert eine Nickel(II)-iodid-Spezies mit einem kohlenstoffgebundenen Methylpropionatliganden, der eine  $\beta$ -H-Eliminierung eingeht und Methylacrylat freisetzt (Schema 10). Das folglich gebildete [(dppp)Ni(H)(I)] reagiert in einer reduktiven Eliminierung zu [(dppp)Ni], womit der Katalysezyklus geschlossen wird. Dies ist der erste Bericht über die Freisetzung eines Acrylats aus einem Metallalacton. Die Reaktion ist allerdings nicht katalytisch, und die maximale Ausbeute an Methylacrylat (33 %) wird nur in einem 100-fachen Überschuss an  $\text{CH}_3\text{I}$  erreicht. Zudem wurde eine teilweise Zersetzung zu elementarem Nickel beobachtet.



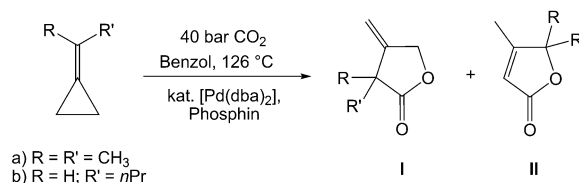
**Schema 10.** Synthese von Methylacrylat aus  $\text{CO}_2$ , Ethylen und Methyljodid, eingeleitet von [(dppp)Ni].

Daraufhin konnte gezeigt werden, dass die Wahl des zweizähligen Liganden einen großen Einfluss auf die Umsetzung von Nickelalactonen mit  $\text{CH}_3\text{I}$  zu Methylacrylat hat: Ist der Ligand zu voluminös, kann die ringgeöffnete Spezies, gezeigt in Schema 10, keine  $\beta$ -H-Eliminierung eingehen. Die bislang höchsten Ausbeuten an Methylacrylat wurden mit tmeda-Liganden erzielt (56 %).<sup>[47]</sup> Alle Studien der letzten Jahrzehnte über die Übergangsmetallkatalysierte Reaktion von  $\text{CO}_2$  und Ethylen zeigten jedoch, dass es aus thermodynamischen Gründen sehr schwierig ist, Acrylsäure aus Nickelalactonen freizusetzen, solange der Lactonring nicht geöffnet und damit der Zugang von  $\beta$ -H-Atomen zum Nickelzentrum erleichtert ist.

### 3.2. Katalytische Umsetzung von Olefinen und $\text{CO}_2$

#### 3.2.1. Palladium-katalysierte Synthese von Lactonen aus $\text{CO}_2$ und Olefinen

Bereits 1979 veröffentlichten Inoue et al. einen Bericht über die Synthese fünfgliedriger Lactone aus  $\text{CO}_2$  und Methylcyclopropanen mit Palladium-Phosphan-Komplexen als Katalysatoren.<sup>[48]</sup> Die quantitative Umsetzung von Isopropylidencyclopropan mit 40 bar  $\text{CO}_2$ , 2.35 Mol-%  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  (dba = Dibenzylidenacetone) und 10 Mol-%  $\text{PPh}_3$  oder dppe in Benzol bei  $126^\circ\text{C}$  binnen 20 h führt zu einem Gemisch zweier Lactone in guten Ausbeuten (Schema 11). Die Verwendung von  $\text{PPh}_3$  führt zu **I** als Hauptprodukt, während



**Schema 11.** Palladium-katalysierte Synthese von Lactonen durch Kupplung von  $\text{CO}_2$  und Methylcyclopropanen.

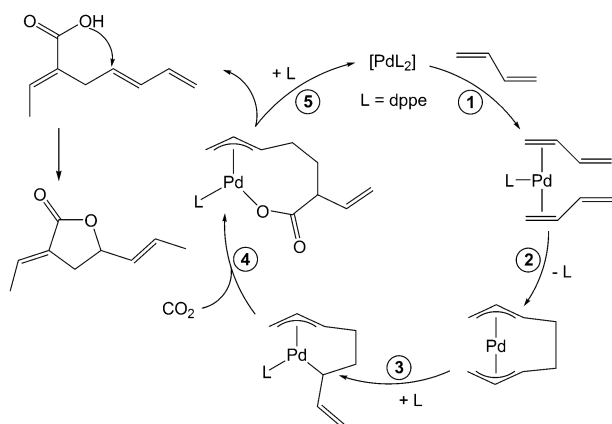
mit dem Chelatliganden dppe bevorzugt **II** entsteht. Die Autoren berichteten jedoch nicht über die Aktivität und Wiederverwendbarkeit des Katalysators. Mechanistisch betrachtet ist der erste Schritt der Reaktion die Ringöffnung des Cyclopropanes am katalytisch aktiven  $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_n]$  und die Bildung eines Palladacyclobutans. In der Folge insertiert  $\text{CO}_2$  in die Pd-C-Bindung des Palladacyclus zum Palladalacton, das zu **II** reagiert. Binger und Weintz berichteten, dass die Palladium-katalysierte Reaktion von Methylcyclopropanen mit 60 bar  $\text{CO}_2$  gemäß Schema 11 zu Lactonen führt, die jedoch Palladium(0)-katalysiert mit der Startverbindung reagieren.<sup>[49]</sup> Die C-H-Bindungen in 2- und 4-Position des Butenolids **II** können leicht durch Palladium aktiviert werden und so C-C-Kupplungen mit der ringgeöffneten Cyclopropanspezies eingehen. Die Reaktion läuft solange, bis alle Protonen in 2- und 4-Stellung abgespalten worden sind. Binger et al. unterdrückten diese unerwünschte Seitenreaktion durch Änderung der Konzentrationen der Metallvorstufe (0.33 Mol-%) und des Liganden (3.3 Mol-%) sowie des Lösungsmittels (DMF) und erzielten so eine Produktausbeute von 51 %.

#### 3.2.2. Palladium- und Nickel-katalysierte Telomerisation von Dienen und $\text{CO}_2$

Während die oxidative Kupplung von Monoolefinen mit  $\text{CO}_2$  an Übergangsmetallzentren in allen bisher erschienenen Berichten eine stöchiometrisch ablaufende Reaktion von Olefin,  $\text{CO}_2$  und dem Metallzentrum zum Metallalacton ist, das die Carbonsäure erst nach Umsetzung mit wässrigen Säuren freibt, folgen Reaktionen von  $\text{CO}_2$  und Dienen einem ganz anderen Reaktionsmuster.<sup>[50,51]</sup> Die Reaktionen laufen normalerweise metallkatalysiert ab und liefern mehr als ein Produkt, da Diene zur Telomerisierung an späten

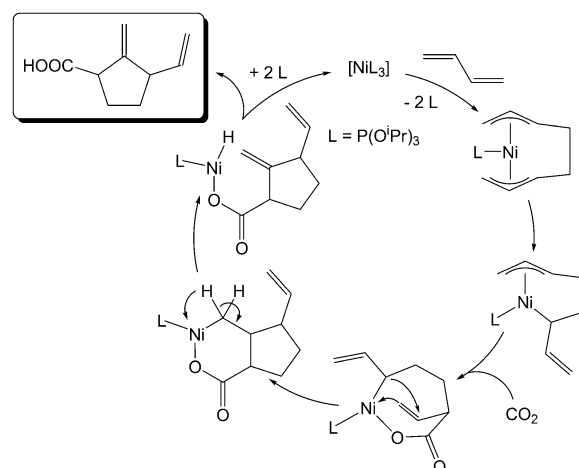


Übergangsmetallen neigen. Es ist lange bekannt, dass metallisches Nickel diese und verwandte Reaktionen katalysiert; beispielsweise ist die Synthese von cdt ursprünglich ausgehend von 1,3-Butadien und Nickelmetall durchgeführt worden.<sup>[52]</sup> Die Arbeitsgruppen von Inoue und Musco berichteten als erste über die Palladium-katalysierte Reaktion von Kohlendioxid und Dienen.<sup>[53,54]</sup> Die Umsetzung von 1,3-Butadien mit 50 bar CO<sub>2</sub> und 0.15 Mol-% [Pd(dcppe)<sub>2</sub>] bzw. [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] bei 120 °C über 20 h (in DMF, DMSO, *t*BuOH oder Benzol) ergab Mischungen von Butadienoligomeren, wie 1,3,6-, 1,3,7- und 2,4,6-Octatrien. Es wurden jedoch Spuren des Lactons 2-Ethylidenhept-5-en-4-olid und ungesättigter Carbonsäuren gefunden, die vermutlich nach einem Mechanismus gemäß Schema 12 gebildet wurden. Die Insertion von CO<sub>2</sub> in die Palladium-Allyl-Bindung (Schema 12, Schritt 4) wurde von Jolly und Mitarbeitern bestätigt, die Nickel- und Palladiumcarboxylate aus der Reaktion von [Ni(η<sup>3</sup>-(2-Methylallyl)<sub>2</sub>)] und [Pd(η<sup>3</sup>-Allyl)<sub>2</sub>] unter einem CO<sub>2</sub>-Strom in Gegenwart von Phosphanen isolieren konnten.<sup>[55,56]</sup> Es wurde gefunden, dass zweizählige Phosphanliganden zur Erhöhung der Lactonausbeute führen.<sup>[57]</sup> Kurz darauf berichteten mehrere Gruppen über homogenkatalysierte Synthesen von Säuren und Lactonen. Hoberg et al. versuchten, dieses Konzept auf Nickel zu übertragen; sie fanden jedoch, dass Nickel – im Unterschied zu Palladium – nicht die reduktive Eliminierung des Allylcarboxylatliganden ermöglicht (Schema 12, Schritt 5); vielmehr wurde ein stabiler Nickel(II)-Komplex isoliert, der durch saure Hydrolyse zerstört werden musste, um die Carbonsäure freizusetzen (siehe Abschnitt 3.1.1).



**Schema 12.** Palladium-katalysierte Reaktion von CO<sub>2</sub> mit 1,3-Butadien der Arbeitsgruppen von Inoue und Musco.

Später fanden Hoberg und Mitarbeiter einen Weg zur katalytischen Umsetzung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> mit Nickel(0)-Katalysatoren.<sup>[58]</sup> Die Behandlung einer Lösung von 1,3-Butadien in THF/DMF mit 20 bar CO<sub>2</sub> in Gegenwart von 0.12 Mol-% [Ni(cod)<sub>2</sub>] und drei Äquivalenten P(O*i*Pr)<sub>3</sub> bei 60 °C über 30 h führt zu einer olefinfunktionalisierten Cyclopentancarbonsäure in einer Ausbeute von 95 % mit einer Umsatzzahl (TON) von 30 (Schema 13). Dies ist bis heute der einzige Bericht über die *katalytische* Telomerisation von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> mit Nickelkatalysatoren geblieben.



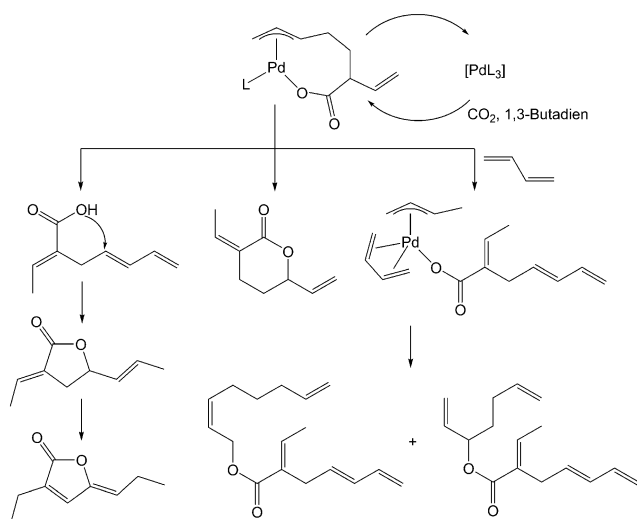
**Schema 13.** Nickel(0)-katalysierte Umsetzung von 1,3-Butadien und CO<sub>2</sub> zu Carbonsäuren nach Hoberg et al.

Walther et al. fanden, dass die Reaktion von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und CO<sub>2</sub> [(*t*meda)Ni<sup>0</sup>] nicht zur Abspaltung von Carbonsäuren oder Estern führt, sondern zu isolierbaren Nickelverbindungen, die thermisch labil sind und bei erhöhten Temperaturen eine Komplexzersetzung und Produktabspaltung erfahren.<sup>[59]</sup> In ähnlicher Weise setzten Behr und Kanne 1,3,7-Octatrien und CO<sub>2</sub> mit stöchiometrischen Mengen von [(bipy)Ni(cod)] um und erhielten Mono- und Diester nach Behandlung mit Methanol.<sup>[60]</sup>

Von Walther et al. wurde gezeigt, dass Nickel(0)-Komplexe mit N-heterocyclischen Carbenen (NHCs) als Liganden ebenfalls zu einer Reihe von stabilen Nickel(II)-Lactonen führen.<sup>[61]</sup> Dies führte zur Schlussfolgerung, dass die Nickel-induzierten Umsetzungen von Dienen und CO<sub>2</sub> nicht katalytisch sind und dass der einzige Weg, das CO<sub>2</sub>-Umwandlungsprodukt zu erhalten, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, saure Hydrolyse ist.<sup>[62,63]</sup> Aus diesem Grund hat sich diese Route auch nie in einer breiten Anwendung durchgesetzt.

Nach diesen Befunden wurde berichtet, dass Palladium(0)-Komplexe die Reaktion von Dienen und CO<sub>2</sub> zu Carbonsäuren katalysieren. In den Katalysereaktionen wurden ebenfalls Nickel(II)- und Palladium(II)-Verbindungen untersucht. Jolly und Döhring erforschten die Cooligomerisierung von Allenen und CO<sub>2</sub> mit katalytischen Mengen [Pd(η<sup>3</sup>-Allyl)<sub>2</sub>] und Mono- oder Bisphosphanen in Toluol und erhielten ein Gemisch von sechsgliedrigen Lactonen und Estern.<sup>[64]</sup> Behr und Mitarbeiter verbesserten die Originalsynthese von Inoue und Musco, indem sie als Katalysatorsysteme Palladium(II)-acetat oder Palladium(II)-Acetylacetonat-Komplexe mit Phosphanen in Acetonitril verwendeten, was zu einer deutlichen Steigerung der Lactonausbeute führte.<sup>[65]</sup> Sie fanden, dass die Basizität und der Kegelwinkel der eingesetzten Phosphane einen großen Einfluss auf die Produktverteilung haben. Mit voluminösen Phosphanen werden Lactone bevorzugt, während kleinere Phosphane zu offenen Estern führen.<sup>[66]</sup> Insgesamt können demnach sechs Produkte, dargestellt in Schema 14, mit Pd(OAc)<sub>2</sub><sup>[67,68]</sup> und [Pd(NCMe)<sub>4</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> erhalten werden.<sup>[69]</sup>





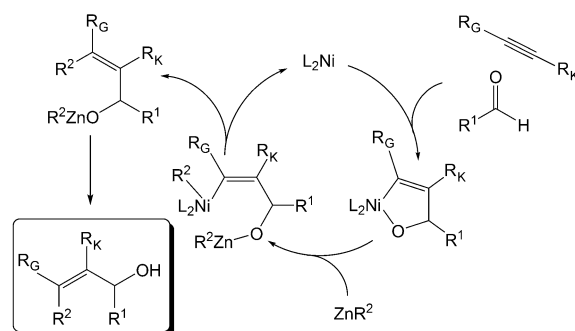
**Schema 14.** Produktverteilung der Palladium(II)-katalysierten Reaktion von 1,3-Butadien mit  $\text{CO}_2$ .

Rutheniumhydridkatalysatoren wurden ebenfalls untersucht, zeigten jedoch keine katalytische Aktivität. In analoger Weise verwendeten Behr und He auch den Komplex  $[\text{Rh}^I(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_2(\text{acac})]$  ( $\text{acac}$  = Acetylacetonat) als Katalysator der Trimerisierung von 1,3-Butadien und  $\text{CO}_2$  zum Lacton 2-Ethyl-2,4,9-undecatrien-4-olid.<sup>[70]</sup> Dinjus und Leitner untersuchten die Reaktion von Isopren und  $\text{CO}_2$  mit einer Reihe von Palladiumkatalysatoren und Phosphanen, die jedoch allesamt sehr niedrige Ausbeuten lieferten (ca. 1 %).<sup>[71]</sup>

Alle Studien in diesem Abschnitt zeigen, dass molekulare Palladiumkomplexe in der Lage sind, Diene und  $\text{CO}_2$  katalytisch zu carboxylathaltigen Produkten umzuwandeln. Ein Nachteil ist allerdings die mangelnde Kontrolle über die Produktverteilung. Außerdem sind die Reaktionsbedingungen trotz einiger Fortschritte<sup>[72]</sup> immer noch recht harsch und mit Blick auf die Produkte energetisch ungünstig.

### 3.2.3. Katalysierte Synthese von Carbonsäuren aus Olefinen und $\text{CO}_2$ – Carboxylatabspaltung durch Transmetallierung

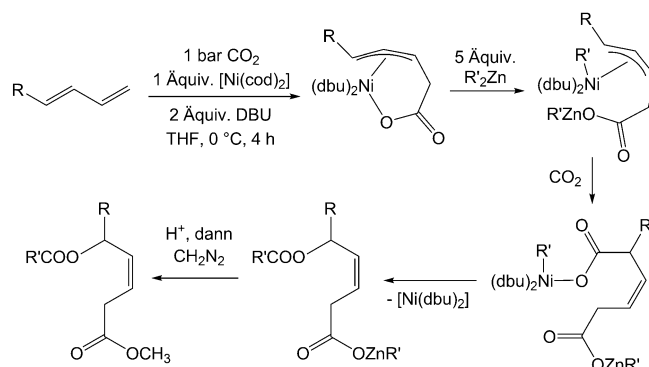
Wie bereits in den Abschnitten 3.1 und 3.2.1 gesehen, gibt es zahlreiche Beispiele für die Umwandlung von  $\text{CO}_2$  an Übergangsmetallzentren. Die Produktabspaltung ist jedoch eine große Hürde, da die entstandenen Spezies entweder als Liganden stark gebunden sind (Carboxylate, Ester usw.) oder eine Ligandumlagerung, beispielsweise  $\beta$ -H-Eliminierung, erfordern, um vom Metallzentrum gelöst zu werden, was aber aus sterischen oder thermodynamischen Gründen oft ungünstig ist. Die bislang gezeigten Reaktionen zu Säuren, Estern oder Lactonen sind daher üblicherweise stöchiometrische Reaktionen, die eine große Menge an Metall verbrauchen. Hinzu kommt, dass die Metallvorstufen aufwändig zu synthetisieren und größtenteils sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, sodass diese Methoden nicht im industriellen Großmaßstab einsetzbar sind. In den letzten Jahren untersuchten einige Arbeitsgruppen die Abspaltung von Carboxylatliganden mit oxophilen Reagentien. 1997 stellten Montgomery und Oblinger die Synthese von Allylalkoholen



**Schema 15.** Darstellung des ersten Berichts über die Spaltung einer Ni-O-Bindung mit Organozinkverbindungen durch Montgomery und Oblinger.  $R_G$  = großer Rest,  $R_K$  = kleiner Rest.

aus Alkinen und Aldehyden mit Nickel(0)-Katalysatoren vor (5 Mol-%; Schema 15).<sup>[73]</sup> Nach Bildung eines Oxanickelacyclus, ähnlich zur oxidativen Kupplung von  $\text{CO}_2$  und Olefinen, wird die Ni-O-Bindung durch Diorganozinkverbindungen gespalten, die eine Gruppe R auf das Nickelzentrum transferieren, während die  $R\text{Zn}$ -Gruppe an das Sauerstoffatom bindet (Schema 15). Das Produkt wird durch reduktive Eliminierung abgespalten und der Nickelkatalysator wiedergewonnen. Durch anschließende Hydrolyse kann der Allylalkohol in guten Ausbeuten erhalten werden. Es wurde jedoch nicht über die Aktivität und Aufarbeitung des Katalysators oder über die Umsatzzahlen berichtet.

Später haben Mori et al. dieses Konzept systematisch erweitert und mit den Arbeiten von Hoberg und Walther vereint.<sup>[74]</sup> Sie nutzten Diorganozinkreagentien, um Umwandlungsprodukte von Olefinen oder Alkinen (siehe Abschnitt 3.3.) mit  $\text{CO}_2$  von Metallzentren abzuspalten.<sup>[75]</sup> In ihrem ersten Bericht beschrieben sie die Kupplung von 1,3-Dienen und 1 bar  $\text{CO}_2$  an Nickel(0)-Komplexen unter anschließender Transmetallierung mit Dimethyl- oder Diarylzink (Schema 16).<sup>[76]</sup> Die Transmetallierung führt zu einer  $[\text{Ni}^I\text{R}']$ -Spezies, die eine reduktive Eliminierung eingeht und das Produkt sowie den ursprünglichen Nickel(0)-Komplex freisetzt. Da das Zink jedoch aus dem Produkt durch Hydrolyse entfernt werden muss, wird abermals der aktive Metallkomplex zersetzt, was wiederum eine Katalyse verhindert.



**Schema 16.** Stöchiometrische Reaktion von 1,3-Dienen,  $\text{CO}_2$ , Nickel(0) und  $\text{ZnR}'_2$  ( $R' = \text{Ar}, \text{Me}$ ) zu ungesättigten Diestern.

Diese Synthese hatte dennoch das Potenzial zu einer katalytisch ablaufenden Reaktion, da vor der Hydrolyse das Produkt ohne Zersetzung von Nickel(0) abgespalten werden konnte.

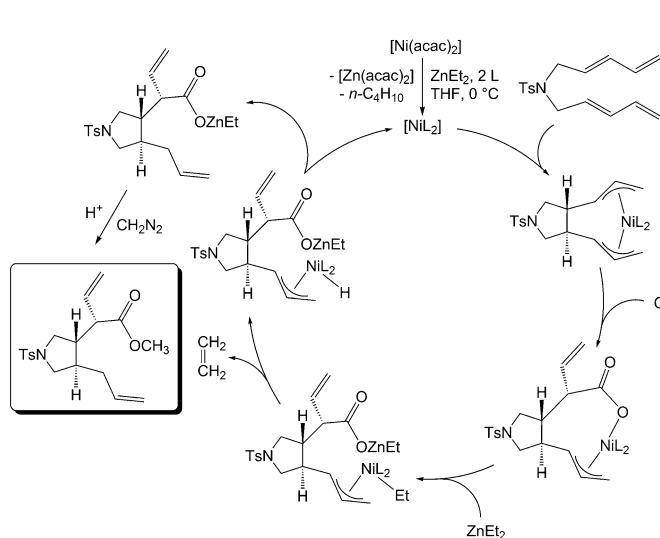
Daraufhin zeigten Mori et al., dass die Reaktion von Bis-1,3-dienen und CO<sub>2</sub> mit 10 Mol-% [Ni(acac)<sub>2</sub>] oder [Ni(cod)<sub>2</sub>], Phosphanen und einem Überschuss Diethylzink zu einer Ringschlusscarboxylierung in sehr guter Ausbeute und Stereoselektivität führt.<sup>[77,78]</sup> ZnEt<sub>2</sub> hat dabei nicht nur die Rolle des Transmetallierungsreagens, sondern wirkt auch als Reduktionsmittel zur Bildung der katalytisch aktiven Nickel(0)-Phosphanspezies aus [Ni(acac)<sub>2</sub>], das kommerziell erhältlich und luftstabil ist. Wie schon in Abschnitt 3.2.1 beschrieben (Schema 13), reagieren Diene mit Nickel(0) zu Bisallylliganden. Die Zugabe von 1 bar CO<sub>2</sub> führt zur Insertion in eine Nickel-Allyl-Bindung (Schema 17).

ZnEt<sub>2</sub> überträgt eine Ethylgruppe auf das Nickelzentrum, und die ZnEt-Gruppierung spaltet die Ni-O-Bindung. Durch  $\beta$ -H-Eliminierung wandelt sich der Ethylligand am Nickelatom zu Ethylen und einem Nickelhydrid um, das instabil ist und auf die Allylgruppe übertragen wird, was zur Abspaltung des carboxylierten Produkts führt. Die Aufarbeitung mit Salzsäure und Diazomethan führt schließlich zum Produkt. Der Nickelkomplex wird dabei zwar zerstört, die Reaktion ist aber dennoch katalytisch und weist eine hohe Stereoselektivität am  $\alpha$ -Carboxylatom auf. Die Stereoselektivität kann durch Zugabe chiraler Mono- oder Bisphosphane gesteuert werden. Die höchsten Enantiomerenüberschüsse wurden mit 2-Diphenylphosphanyl-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl (MeO-MOP) erzielt. Es wurde jedoch nicht berichtet, ob das Zinkcarboxylatprodukt vom Nickelkatalysator abgetrennt werden kann, sodass dieser als „wirklicher“ Katalysator wiederverwendet werden kann, oder ob Katalysatorzerstörung in Kauf genommen werden muss, um das Produkt isolieren zu können, ungeachtet, ob die Reaktion katalytisch ist oder nicht. Folglich gibt es auch keine Angaben über Umsatzfrequenzen (TOF) oder -zahlen (TON). Analog zu dieser Reaktion behandelten Mori et al. Trimethylsilylalkine mit 1 bar

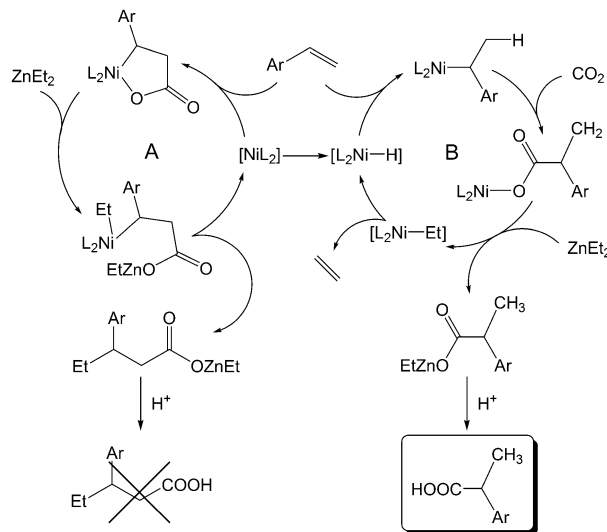
CO<sub>2</sub> in Gegenwart von in situ gebildetem 20 Mol-% an [Ni<sup>0</sup>(dbu)<sub>2</sub>]-Katalysator in THF bei 0°C.<sup>[79]</sup> Dies ergibt einen Oxanickelacyclus, bei dem die SiMe<sub>3</sub>-Gruppe in  $\alpha$ -Position zum Nickelzentrum steht. Die nachfolgende Transmetallierung mit Dialkylzink führt zum Alkyltransfer von Zink auf Nickel; die ZnR-Gruppe öffnet den Ring und bindet an die Carboxylateinheit. Aufarbeitung mit HCl und CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> liefert  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Methylcarboxylate in Ausbeuten von 49 bis 76%. Mori et al. entwickelten Synthesvorschriften für einige Naturstoffe, wie Erythrocarin<sup>[80]</sup> und Tamoxifen,<sup>[81]</sup> bei denen die Reaktion eines Alkins mit CO<sub>2</sub> ein Schlüsselschritt ist.

Vor Kurzem berichteten Rovis et al. über die Übertragung des Konzeptes der Transmetallierung auf die katalytische oxidative Kupplung von Olefinen und CO<sub>2</sub> mit Nickelkatalysatoren.<sup>[82]</sup> Die Umsetzung von Styrol oder seinen Derivaten mit *para*-Substituenten mit 1 bar CO<sub>2</sub> in THF bei Raumtemperatur (Schema 18) unter Zugabe von 10 Mol-% [L<sub>2</sub>Ni<sup>0</sup>] (L = Pyridin, dbu oder CsCO<sub>3</sub>) und ZnEt<sub>2</sub> (15-facher Überschuss im Verhältnis zu Nickel) führte überraschenderweise nicht zu 3- oder 4-Phenylpentansäure, die sich gemäß Hobergs Arbeiten (Schema 4) aus einem Nickelalacton bilden würde (Schema 18, Weg A). Stattdessen wurde 2-Phenylpropansäure (und Derivate) in Ausbeuten zwischen 56 und 92% in Abhängigkeit von den Substituenten am Phenylring isoliert. Rovis et al. postulierten eine Reaktion von Nickelhydriden mit Styrol (Schema 18, Weg B) vor der CO<sub>2</sub>-Insertion in die Ni-C-Bindung (siehe Abschnitt 4). Die Produkte sprechen zwar ganz klar für Weg B, jedoch ist der Ursprung der Hydridbildung unklar. Es ist am wahrscheinlichsten, dass die Reaktion von [Ni(acac)<sub>2</sub>] mit ZnEt<sub>2</sub> und die darauffolgende  $\beta$ -H-Eliminierung zur Hydridbildung führen. Die Langzeitstabilität und Rezyklisierbarkeit des Katalysatorsystems sind auch hier nicht angesprochen worden; die Produktaufarbeitung erfolgte mit HCl.

Die Beispiele in diesem Abschnitt zeigen, dass die Transmetallierung mit Diorganozink ein vielversprechender Schritt auf dem Weg zur Verwendung von CO<sub>2</sub> und Olefinen als Bausteine für wirkliche katalytische, enantioselektive



**Scheme 17.** Nickel(0)-katalysierte stereoselektive Ringschlusscarboxylierung von Bis-1,3-dienen. Ts = Toluol-4-sulfonyl.



**Scheme 18.** Von Rovis et al. vorgeschlagener Mechanismus der Nickelkatalysierten Carboxylierung von Styrol mit CO<sub>2</sub>.

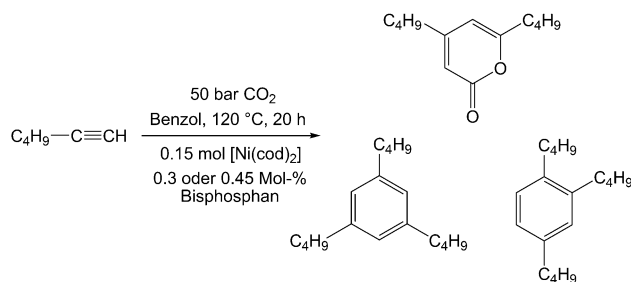
Synthesen komplexer Verbindungen und Feinchemikalien ist, die bei niedrigen  $\text{CO}_2$ -Drücken und moderaten Temperaturen hergestellt werden können. Bislang gibt es jedoch keinen Bericht darüber, ob die Katalysatoren für mehr als einen Katalysezyklus verwendet werden können – wahrscheinlich, weil noch kein Weg zur Abtrennung des Katalysators vom Produkt gefunden wurde.

### 3.3. Kupplung von $\text{CO}_2$ und Alkinen

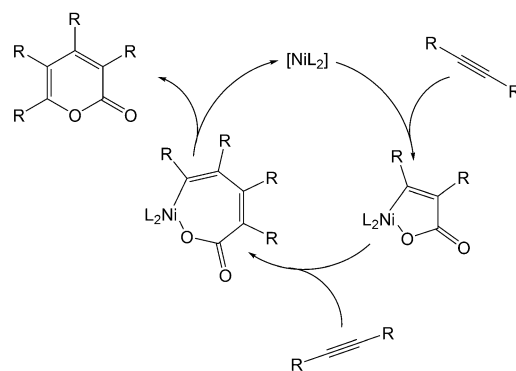
Kurze Zeit nach Arestas Bericht über die Synthese des Komplexes  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\eta^2\text{-CO}_2)]$  veröffentlichten Inoue et al. die erste Arbeit über die katalytischen Eigenschaften von Nickel(0)-Verbindungen in der Umsetzung von  $\text{CO}_2$  mit ungesättigten organischen Molekülen. Die Behandlung von 1-Hexin mit 50 bar  $\text{CO}_2$  in Gegenwart von 1.5 Mol-%  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  und Bisphosphanen (dppm, dppe, dppp oder Bis(diphenylphosphanyl)butan (dppb)) in Benzol bei  $120^\circ\text{C}$  über 20 h führte zu einem Gemisch von Cyclotrimerisierungsprodukten (Schema 19).<sup>[83]</sup> Interessanterweise findet man selbst bei 50 bar  $\text{CO}_2$ -Druck 4,6-Dibutyl-2-pyron in einer Ausbeute von lediglich 10%, während die  $\text{CO}_2$ -freien Produkte 1,3,5- und 1,2,4-Tributylbenzol zu 16.4 bzw. 3.3% gebildet werden. Analog dazu verwendeten Aresta und Albano 0.75 Mol-%  $[(\text{dppe})\text{Rh}][\text{BPh}_4]$  als Katalysator der Oligomerisierung von Methylacetylen ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 12 h), wobei sie ein Gemisch dimerer, trimerer und aromatischer Produkte fanden.<sup>[84]</sup> In Gegenwart von  $\text{CO}_2$  (60 bar,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $120^\circ\text{C}$ ) entstand 4,6-Dimethyl-2-pyron als Nebenprodukt, wenn auch in einer Ausbeute von nur 3%. Inoue et al. fanden, dass der maximale Umsatz von 1-Hexin und die maximale Ausbeute an Pyron erreicht werden, wenn dppb in einem vierfachen Überschuss zum Nickel zugegeben wird. Später fand man heraus, dass die Pyronausbeute höher ist, wenn 3-Hexin verwendet wird (4.5 Mol-%  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  und 9 Mol-% dppb; maximale Ausbeute: 54% bei einem Umsatz von 99%, zusammen mit mehreren Nebenprodukten).<sup>[85]</sup>

Inoue et al. schlugen einen Mechanismus vor, in dem das Nickelzentrum mit zwei Äquivalenten Alkin ein Nickela-cyclopentadien bildet, gefolgt von einer  $\text{CO}_2$ -Insertion und der Pyronbildung. Alkinmoleküle konkurrieren mit  $\text{CO}_2$  um die Insertion in den Metallacyclus, wodurch die Entstehung von Nebenprodukten erklärt werden kann.<sup>[86]</sup> Tsuda et al. setzten Diene und 50 bar  $\text{CO}_2$  mit äquimolaren<sup>[87]</sup> oder katalytischen Mengen (10 Mol-%)<sup>[88,89]</sup>  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  und Bisphosphanen um (20 h in Benzol oder THF bei erhöhten Temperaturen) und erhielten bicyclische Pyrone in mäßigen bis guten Ausbeuten. Sie fanden heraus, dass elektronendonierende Substituenten am Alkinstoffatom die Cycloadition begünstigen. Walther et al. untersuchten den Einfluss von Phosphanliganden und dem Lösungsmittel auf die Produktverteilung. Im Allgemeinen führen Phosphane mit einem kleinen Kegelwinkel zu einer Steigerung der Pyronausbeute; die Reaktion von 3-Hexin mit 10 bar  $\text{CO}_2$  in Gegenwart von 1.7 Mol-%  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  und 3.4 Mol-%  $\text{PET}_3$  in einem 1:1-THF/Acetonitril-Gemisch führt zu einem quantitativen Umsatz und einer Ausbeute von 96% Tetraethyl-2-pyron.<sup>[90]</sup> Walther et al. postulierten die Oxanickelacyclenbildung als ersten Reaktionsschritt, analog zur Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Olefinen. Im zweiten Schritt inseriert ein weiteres Alkinmolekül in die Ni-C-Bindung des Oxanickelacyclus (Schema 20).<sup>[91]</sup> Dies widerspricht Inoues Vorschlag der Entstehung von Metallacyclopentadienen, ist jedoch in Einklang mit den Befunden anderer Gruppen, die aus der Reaktion von  $[\text{NiL}_2]$  mit  $\text{CO}_2$  trotz eines Alkinüberschusses Oxanickelacyclen isolieren konnten.<sup>[92]</sup> Basierend auf DFT-Rechnungen stellten Buntine et al. fest, dass – in Analogie zur Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Olefinen an Nickel(0)-Komplexen – die oxidative Kupplung eines Alkinmoleküls mit  $\text{CO}_2$  zu einem thermodynamisch sehr stabilen Produkt führt.<sup>[93]</sup>

In den letzten Jahren untersuchten mehrere Gruppen diese Reaktion auf ein Neues. Louie et al. synthetisierten bicyclische Pyrone aus Diinen mit  $\text{CO}_2$  in Gegenwart von Nickel(0)-NHC-Komplexen.<sup>[94]</sup> Die Reaktion verschiedener Diene mit 1 bar  $\text{CO}_2$  und 5 Mol-%  $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$  in Toluol, Benzol oder THF bei  $60^\circ\text{C}$  führte nur zu guten Ausbeuten, wenn NHCs als Liganden verwendet wurden. Die Ursache dafür liegt im Raumvolumen von NHCs, die durch ihren sterischen Anspruch Seitenreaktionen wie Alkinycycloadition ohne  $\text{CO}_2$ -Insertion oder die Bildung reaktiver 14-Valenzelektronen-Intermediate des Typs  $[\text{Ni}(\text{Alkin})_2]$  verhindern. Ein vorgeschlagener Mechanismus der Bildung bicyclischer Pyrone ist in Schema 21 abgebildet. Die Autoren zeigten, dass Diene mit ungleichen Substituenten mit  $\text{CO}_2$  regioselektiv zu Oxanickelacyclen reagieren. Das Alkin mit dem größeren Rest  $\text{R}_G$  geht bevorzugt die oxidative Kupplung mit  $\text{CO}_2$  ein, da somit  $\text{R}_G$  ansonsten den NHC-Liganden

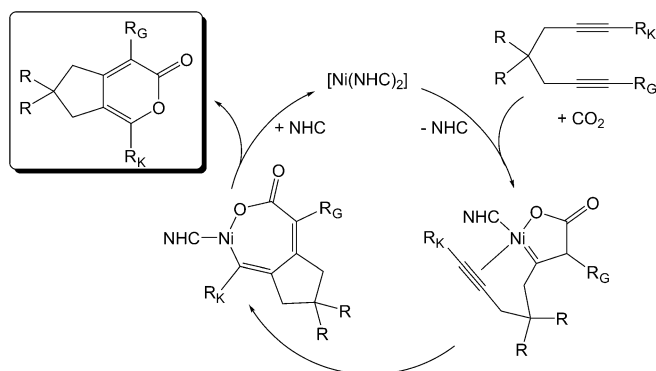


**Schema 19.** Nickel(0)-katalysierte oxidative Kupplung von  $\text{CO}_2$  und Alkinen.



**Schema 20.** Vorgeschlagener Mechanismus der katalytischen Umwandlung von  $\text{CO}_2$  mit Alkinen zu Pyronen ( $\text{L}_2 = (\text{PR}_3)_2$ , bipy, tmeda).





**Schema 21.** Vorgeschlagener Mechanismus der Cycloaddition von Diinen mit CO<sub>2</sub> in Gegenwart von [Ni(NHC)<sub>2</sub>]-Katalysatoren.

zu nahe käme und eine größere Abstoßung erfahren würde als der kleinere Rest R<sub>K</sub>.<sup>[95]</sup>

Duñach et al. wählten einen alternativen Zugang zu Nickel(0)-Katalysatoren für die Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Alkinen und Diinen.<sup>[96–98]</sup> Anstelle von [Ni(cod)<sub>2</sub>] oder anderen Nickel(0)-Quellen, die sehr schwierig in Herstellung und Umgang sind, reduzierten die Autoren [Ni<sup>II</sup>(bipy)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> elektrochemisch mit Magnesium als Anode zu [Ni<sup>0</sup>(bipy)<sub>2</sub>] und MgBF<sub>4</sub>. Zum Beispiel zeigten sie, dass die Reaktion von 1-Octin, 1 bar CO<sub>2</sub> und 10 Mol-% [Ni<sup>II</sup>(bipy)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub> in DMF und 3 % Methanol bei 20 °C zu 2-Methylenoctansäure in einer Ausbeute von 95 % mit einem Umsatz von 70 % führt. Zur Produktisolierung wurde das Gemisch jedoch mit HCl aufgearbeitet, sodass die Rezyklierbarkeit des Präkatalysators [Ni<sup>II</sup>(bipy)<sub>3</sub>] mehr als fraglich ist. Die Autoren postulierten einen Mechanismus der Bildung eines Oxanickelacyclus aus dem in situ entstandenen Nickel(0), dem Alkin und CO<sub>2</sub> und anschließendem Carboxylattransfer zu Mg<sup>2+</sup>, was zu [Mg(OOC-R)<sub>2</sub>] führt, das mit Säuren aufgearbeitet werden muss, um das Produkt zu erhalten.

Einfache Kupfer(I)- und Silber(I)-halogenid-Salze wurden ebenfalls als Katalysatoren der oxidativen Kupplung von CO<sub>2</sub> mit Alkinen verwendet und sind mögliche Alternativen zu den sehr empfindlichen Nickel(0)-Systemen. Inoue et al. berichteten über die Synthese von Alkylalkynoaten aus Alkinen, 1 bar CO<sub>2</sub> und Alkylhalogeniden, katalysiert durch 2 Mol-% CuBr in polaren, aprotischen Lösungsmitteln bei 100 °C bei einer Reaktionszeit von 4 h.<sup>[99]</sup> Die Autoren behaupteten, dass zunächst CuBr mit dem Alkin zu Kupferacetylenid reagiert und anschließend CO<sub>2</sub> in die Cu-C-Bindung inseriert. Die Reaktion mit Alkylhalogeniden führt zur Esterbildung und der Regenerierung des Katalysators. Auf ähnliche Weise setzten Anastas et al. Phenylacetylen, (3-Bromprop-1-in-1-yl)benzol und CO<sub>2</sub> mit 5–10 Mol-% AgI um und erhielten Arylnaphthalinlactone in mäßigen Ausbeuten.<sup>[100]</sup> Li und Yoo verwendeten 30 Mol-% Kupfer(I)-halogenide als Katalysatoren der Synthese von cyclischen Carbamaten über eine Kupplungsreaktion von Aldehyden, Aminen, Alkinen und CO<sub>2</sub> in guten Ausbeuten.<sup>[101]</sup>

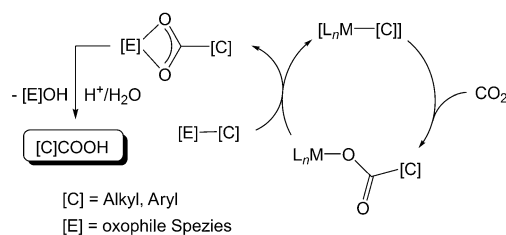
Ähnlich wie die Produkte der Reaktion von Olefinen mit CO<sub>2</sub> werden die Nickelacyklen, die aus der Reaktion von Alkinen mit CO<sub>2</sub> erhalten werden, ebenfalls größtenteils mit

wässrigen Säuren aufgearbeitet. Die Arbeitsgruppe von Hoberg hat die oxidative Kupplung von Alkinen mit CO<sub>2</sub> an Nickel(0)-Zentren ausgiebig untersucht. Wie bei den Reaktionen von Olefinen mit CO<sub>2</sub> waren alle Reaktionen stöchiometrisch und nicht katalytisch, und die Produkte wurden entweder mit Säuren aufgearbeitet oder mit Kohlenmonoxid behandelt, um Anhydride der Bernsteinsäure und [Ni(CO)<sub>4</sub>] zu erhalten.<sup>[77,102,103]</sup> Auch andere Gruppen berichteten über die Produktaufarbeitung mit Säuren.<sup>[104–109]</sup>

#### 4. Insertion von CO<sub>2</sub> in M-C-σ-Bindungen

Die Insertion von Kohlendioxid in die Metall-Kohlenstoff-σ-Bindung ist eine lange bekannte Reaktion. Ein CO<sub>2</sub>-Molekül inseriert in die M-C-Bindung einer Koordinationsverbindung, was zur Bildung einer Carboxylatspezies führt. Diese ist entweder über ein Sauerstoffatom oder über das Carboxylatkohlenstoffatom an das Metallzentrum gebunden. Der zweite Fall ist eher exotisch, und nur wenige Beispiele sind hierzu bekannt. Ursprünglich standen oxophile Metalle im Mittelpunkt dieser Forschung. Bereits 1960 berichteten Karl Ziegler und Mitarbeiter, dass Triethylaluminium bereitwillig mit CO<sub>2</sub> zu Et<sub>3</sub>Al(OOCe<sub>t</sub>) reagiert, das – in Abhängigkeit von der Stöchiometrie – mit AlEt<sub>3</sub> weiterreagieren kann. Anschließend Hydrolyse führt zu einem Gemisch von Carbonsäuren und Alkoholen.<sup>[110]</sup> Später untersuchten die Gruppen um Zweifel, Eisch und Giannini die Reaktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Aluminium-, Titan- und Zirkonalkylverbindungen mit CO<sub>2</sub>.<sup>[111–113]</sup> Die saure Hydrolyse führt zu den entsprechenden Carbonsäuren und [Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>. Der erste Bericht über die CO<sub>2</sub>-Insertion in Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen kam von Vol'pin et al., die [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhPh] mit CO<sub>2</sub> umsetzten, wobei der Benzoatkomplex [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>Rh(OOCPh)] gebildet wurde.<sup>[114]</sup> Seither ist eine Reihe von Veröffentlichungen und Übersichtsartikeln über die Insertion von CO<sub>2</sub> in die M-C-Bindung erschienen.<sup>[4,7,9,50,115,116]</sup>

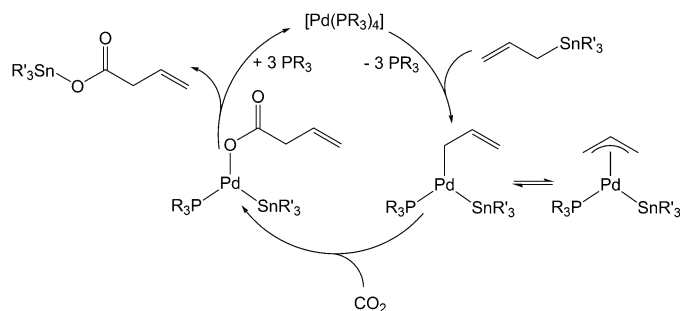
Allgemein besteht der Mechanismus der katalytischen Umsetzung von CO<sub>2</sub> über diese Route aus zwei Schritten (Schema 22): Im ersten Schritt findet die Insertion statt, woraufhin das umgesetzte Carboxylat im zweiten Schritt abgespalten werden muss, um den Metallkatalysator zu regenerieren. Dies ist üblicherweise – wie in allen bisherigen Fällen beschrieben – aufwändig, und häufig ist es nötig, den Metallkomplex zu hydrolysieren, was eine Katalyse unmöglich macht.



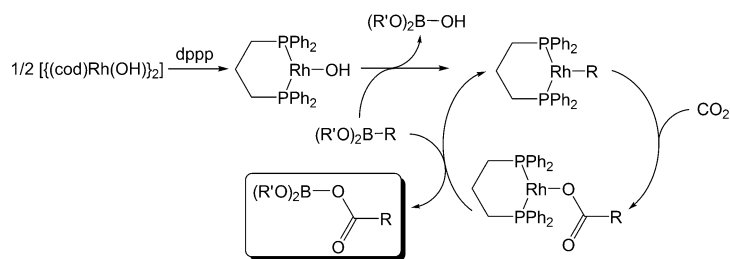
**Schema 22.** Allgemeine Route zur Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu Carbonsäuren über Insertion in eine M-C-σ-Bindung.

Einer der ersten Berichte über die katalytische  $\text{CO}_2$ -Umsetzung über Insertion in die M-C-Bindung wurde 1984 von Fujiwara et al. veröffentlicht.<sup>[117]</sup> Die Umsetzung einfacher Palladiumacetate mit Arenen führt über die Ar-H-Bindungsaktivierung zu  $[\text{Ar-Pd-H}]$ -Spezies. Durch anschließende Anwendung von 1–30 bar  $\text{CO}_2$  erhält man aromatische Carbonsäuren in Ausbeuten von 2–66 %. Allerdings beobachteten die Autoren auch Ausbeuten von bis zu 60 % an Biphenylprodukten durch Kreuzkupplung, was für Palladiumkomplexe nicht ungewöhnlich ist. Einige Jahre später berichteten Shi und Nicholas über die Reaktion von 8 Mol-%  $[\text{Pd}^0(\text{PR}_3)_4]$  mit Allylstannanen, wobei  $[(\text{Allyl})\text{Pd}(\text{SnR}'_3)(\text{PR}_3)]$  als Produkt einer oxidativen Addition gebildet wurde.<sup>[118]</sup> Die Zugabe von  $\text{CO}_2$  (33 bar, 70 °C, THF) führt zu einer Insertion in die Palladium-Allyl-Bindung, wodurch ein Carboxylatligand gebildet wird, der vom Palladiumzentrum durch die oxophile  $[\text{R}'_3\text{Sn}]$ -Spezies abgespalten wird (Schema 23). Leider nehmen die Autoren weder Bezug auf die Produktabtrennung oder die Hydrolyse der Stannylcarboxylate zur korrespondierenden Säure noch auf die Effizienz des Katalysators (Aktivität, Wiederverwendbarkeit usw.). Später berichteten Wendt et al. über die Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Palladium-Methyl-Bindung von  $[(\text{PCP})\text{Pd}(\text{CH}_3)]$  ( $\text{PCP}$  = 2,6-Bis $[(\text{R}_2\text{P})\text{methyl}]$ phenyl oder Resorcinolbis $(\text{R}_2\text{PO})$ ).<sup>[119,120]</sup> Danach kamen sie auf die Arbeit von Shi und Nicholas zurück und setzten Allylstannane und  $\text{CO}_2$  in Gegenwart von Palladiumpinzettenkatalysatoren um (5.5–10.5 Mol-% Katalysator, 4 bar  $\text{CO}_2$ , THF, 80 °C), wobei sie Stannylcarboxylate in Ausbeuten zwischen 75 und 80 % erhielten.<sup>[121]</sup> Die Autoren fanden, dass der katalytische Prozess demselben Mechanismus folgt, wie in Schema 23 angegeben. Kürzlich berichteten Hazari und Wu über die Carboxylierung von Allylstannanen und -boranen mit  $[\text{L-Pd}(\text{Methylallyl})_2]$ -Katalysatoren (5 Mol-%, 1 bar  $\text{CO}_2$ , Benzol, 25 °C, L = Phosphan, NHCs) mit Ausbeuten bis zu 91 %.<sup>[122]</sup>

Die Insertion von  $\text{CO}_2$  in die M-C-Bindung ist, wie viele Beispiele zeigen, eine eher unkomplizierte Reaktion. Die Abspaltung des Produktes und die Regenerierung des Katalysators stellen sich jedoch als schwierig dar. Wie es die Beispiele von Nicholas und Wendt zeigen, ist das Konzept einer Abspaltung der Carboxylate mit Oxophilen (siehe Abschnitt 3.2.2) bislang die zweckmäßigste Methode. In den letzten Jahren haben daher einige Arbeitsgruppen entweder



**Schema 23.** Synthese von Carboxystannanen aus Allylstannanen und  $\text{CO}_2$ , katalysiert durch Palladium(0).

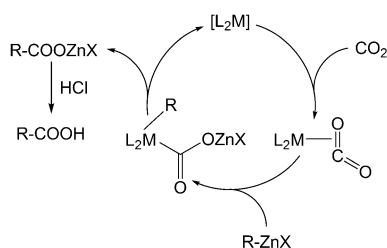


**Schema 24.** Synthese von Carbonsäuren aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{RB}(\text{OR}')_2$  mit Rhodiumkatalysatoren.

Borsäuren oder Zink-/Aluminiumalkyle verwendet. 2006 berichteten Iwasawa et al. über die Synthese verschiedener Carbonsäuren aus 1 bar  $\text{CO}_2$  sowie Aryl- und Alkenylborsäureestern in Ausbeuten von 59 bis 95 %, mit  $[(\text{dppp})\text{Rh}(\text{OH})]$  als Katalysator.<sup>[123]</sup> Der Katalysemechanismus, wie er in Schema 24 dargestellt ist, wurde durch DFT-Rechnungen von Lin und Marder bestätigt.<sup>[124]</sup> Im ersten Schritt reagiert  $\text{RB}(\text{OR}')_2$  mit dem Katalysator (3 Mol-%, 1,4-Dioxan, 60 °C) zur katalytisch aktiven Spezies  $[(\text{dppp})\text{RhR}]$  und  $\text{HOB}(\text{OR}')_2$ . Anschließend inseriert  $\text{CO}_2$  (1 bar) in die Rh-R-Bindung, wobei der Ligand R in ein Carboxylat umgewandelt wird. Schließlich wird durch ein weiteres Äquivalent  $\text{RB}(\text{OR}')_2$  das Carboxylat abgespalten und die Gruppe R wieder auf das Rhodiumzentrum übertragen. Die Autoren fanden, dass mit der Zugabe von  $\text{CsF}$  die Alkylierung des Katalysators beschleunigt wird. Die Carbonsäuren wurden durch saure Hydrolyse des Reaktionsgemisches und anschließende Chromatographie über Kieselgel erhalten. Entsprechend ist keine Wiederverwendung des Katalysators möglich. Zusätzlich fand man heraus, dass der Rhodiumkatalysator nur geringe Verträglichkeit für funktionelle Gruppen am Aryl-/Alkenylrest zeigt. Wenig später nutzten Iwasawa et al. Komplexe des Typs  $[(\text{Bisoxazolin})\text{Cu}^{\text{I}}]$  als Katalysator für die Carboxylierung von Aryl- und Alkenylborsäureestern mit Ausbeuten bis zu 74 %.<sup>[125]</sup> Der Katalysemechanismus ist analog zu dem des Rhodiumkatalysators, jedoch sind die Kupferkomplexe etwas stabiler gegenüber Substraten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen.

Basierend auf Iwasawas Arbeiten untersuchten Hou et al. die katalytischen Eigenschaften von Kupferhalogenkomplexen mit NHCs für die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Organoborsäureestern zu Carbonsäuren.<sup>[126]</sup> Die Autoren nutzten  $\text{KO}t\text{Bu}$ , um das Halogenid über Salzmetathese auszutauschen, um somit  $[(\text{NHC})\text{Cu}(\text{O}t\text{Bu})]$  zu erhalten (THF, 25 °C, 30 min), das anschließend mit Aryl- oder Alkenylborsäureestern zur letztlich aktiven Spezies  $[(\text{NHC})\text{CuR}]$  und  $(\text{R'O})_2\text{BO}t\text{Bu}$  als Nebenprodukt umgewandelt wird. Die anschließende  $\text{CO}_2$ -Insertion wird bei 1 bar in THF (–78 bis 25 °C) durchgeführt. Zahlreiche Substrate wurden getestet, wobei die Carbonsäuren (nach Aufarbeitung mit  $\text{HCl}$ ) in Ausbeuten von 73 bis 99 % erhalten wurden.

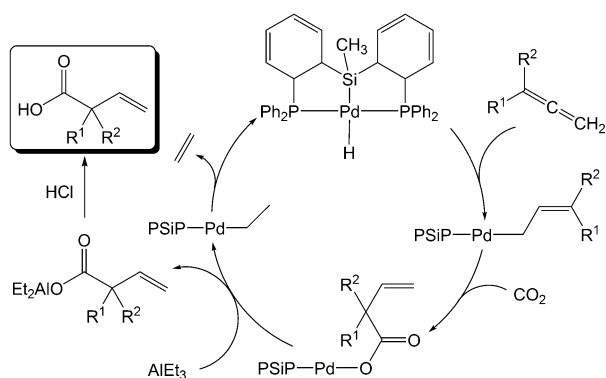
2008 veröffentlichten die Gruppen um Oshima und Dong fast zeitgleich ihre Untersuchungen zur Reaktion des in situ gebildeten Aresta-Komplexes  $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{M}(\eta^2\text{-CO}_2)]$  (Oshima:  $\text{M} = \text{Ni}$ ; Dong:  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) mit Alkyl- und



**Schema 25.** Allgemeiner Katalysemechanismus der Carboxylierung von Organozinkhalogeniden.

Arylzinkhalogeniden.<sup>[127]</sup> Mithilfe oxidativer Addition wird ein  $[(\text{CO}_2)\text{MR}]$ -Intermediat gebildet, woraufhin  $\text{CO}_2$  (1 bar, THF, 0–25 °C) in die Ni-R-Bindung insertiert (Schema 25). Die Katalysatorkonzentration variiert zwischen 5 und 20 Mol-%. Iwasawa et al. modifizierten dieses Konzept, indem sie PSiP-Pinzetten-Palladium-H-Komplexe verwendeten.<sup>[128]</sup>

Durch Umsetzung von Allenen mit katalytischen Mengen (0,5–1 Mol-%) an  $[(\text{PSiP})\text{PdH}]$  erhält man die Palladiumallylspezies. Durch Anwendung von  $\text{CO}_2$  (1 bar, DMF, 25 °C) wird durch Insertion intermediär ein Palladiumallylcarboxylat gebildet. Bei Zugabe von Triethylaluminium überträgt man eine Ethylgruppe auf das Palladiumzentrum und spaltet das Allylcarboxylat in Ausbeuten von 88 % ab (Schema 26). Dabei wird das Palladiumhydrid durch  $\beta$ -H-Eliminierung regeneriert. Interessanterweise ist diese Reaktion hoch regioselektiv.  $\text{CO}_2$  insertiert nicht in die  $\alpha$ -Position der Palladium-Allyl-Bindung, sondern erzwingt eine Uorientierung und insertiert in die  $\gamma$ -C-Bindung, die die Gruppen  $\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  trägt. Kurz darauf wurde von Martin und Correa eine ähnliche Methode angewendet.<sup>[129]</sup> Durch Behandlung von Arylhalogeniden mit  $[(\text{NHC})_2\text{Pd}^0]$ -Katalysatoren wird  $[(\text{NHC})_2\text{Pd}^{\text{II}}(\text{Ar})(\text{X})]$  als Produkt einer oxidativen Addition gebildet, das wiederum mit  $\text{CO}_2$  (1 bar, Diethylacetamid, 40 °C) zu einem Palladiumbenzoat reagiert. Die anschließende Umsetzung mit  $\text{ZnEt}_2$  führt zu einer Transmetallierung des Carboxylates auf das Zinkatom und der Übertragung einer Ethylgruppe auf das Palladium(II)-Zentrum, das in einer reduktiven Eliminierung weiterreagiert. Die Carbon-

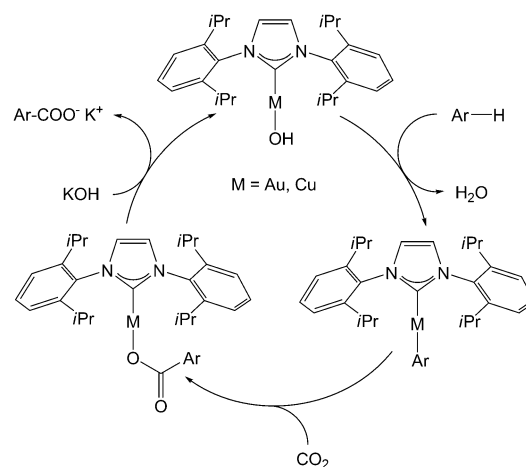


**Schema 26.** Palladium-katalysierte Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Allenen zu  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Carbonsäuren.

säure wurde in den meisten Fällen durch saure Hydrolyse in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert.

In jüngerer Zeit nutzten die Gruppen um Nolan und Larrosa sehr basische Gold(I)-Katalysatoren mit NHC-Liganden für die Aktivierung von Aryl-Wasserstoff-Bindungen.<sup>[130]</sup> Die C-H-Aktivierung ist regioselektiv, da der Katalysator die acideste C-H-Bindung angreift. Nolan et al. übertrugen dieses Konzept auf die Synthese von Carbonsäuren durch In-situ-Bildung der Au-Ar-Bindung mithilfe einer C-H-Aktivierung aromatischer Substrate in Gegenwart von  $[(\text{NHC})\text{Au}(\text{OH})]$ -Katalysatoren und anschließender Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Au-Ar-Bindung (Schema 27).<sup>[131]</sup> In einer orientierenden Studie konnten sie zeigen, dass Oxazole mit Goldkatalysatoren carboxyliert werden können, indem als erstes die C-H-Bindung gebrochen wird (3 Mol-% Katalysator, KOH, THF, 45 °C) und anschließend  $\text{CO}_2$  hinzugegeben wird (1,5 bar, 20 °C, 12 h). Der so gebildete Carboxylatligand wird mithilfe von KOH abgespalten, wodurch Kaliumcarboxylat in 94 % Ausbeute erhalten wird. Trotz der sehr geringen TOF-Werte und obgleich die Aufarbeitung der Carbonsäuren durch Hydrolyse erfolgt, bringt diese Reaktion einige Vorteile gegenüber anderen in diesem Abschnitt beschriebenen Systemen mit sich: Zum einen kann der Katalysator zersetzungsfrei vom Produkt getrennt werden, indem man Kaliumcarboxylat mit Wasser extrahiert, was die Wiederverwendung des Katalysators ermöglicht. Zum anderen kann eine Vielzahl unterschiedlicher Komponenten mit funktionellen Gruppen verwendet werden, ohne dass dies einen großen Einfluss auf die Katalysatoraktivität hätte. Kürzlich zeigten Nolan et al., dass der gleiche Au-NHC-Katalysator, der für die Carboxylierung von Ar-H-Bindungen verwendet wird, auch genutzt werden kann, um Benzoessäurederivate zu decarboxylieren, was andeutet, dass die  $\text{CO}_2$ -Insertion in Abhängigkeit vom Substrat reversibel zu sein scheint.<sup>[132]</sup>

Nolan et al. zeigten ebenfalls, dass analoge Kupferkatalysatoren ähnliche Aktivitäten aufweisen und erweiterten ihre Studien auf andere Substrate mit sauren Element-Wasserstoff-Bindungen, wie Imidazole, was zu einer N-Carboxylierung N-heterocyclischer Verbindungen führte.<sup>[133]</sup> Zahlrei-



**Schema 27.** Katalysezyklus der C-H-Aktivierung von Arenen und anschließende  $\text{CO}_2$ -Insertion mit Au-NHC-Katalysatoren.

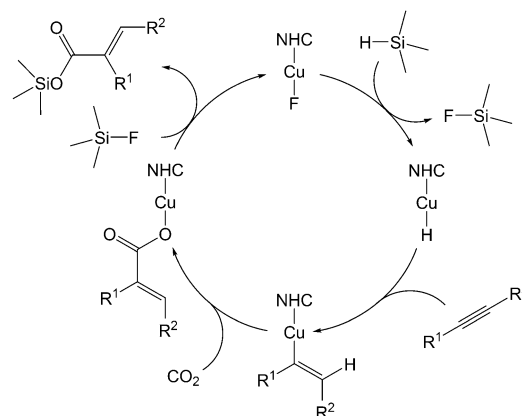


che weitere Arbeitsgruppen arbeiten aktuell an der Synthese von Carbonsäuren, wie sie von Nolan et al. eingeführt wurde. Hou et al., die vorher [(NHC)Cu]-Katalysatoren für die Synthese von RCOOH aus Organoborsäureestern und CO<sub>2</sub> genutzt hatten,<sup>[126]</sup> synthetisierten gemäß Schema 27 eine Reihe von Alkylbenzoxazol-2-carboxylaten (1 bar CO<sub>2</sub>, THF, 80 °C) entsprechend der Route von Nolan et al.<sup>[134]</sup> Als Base wurde KO<sup>t</sup>Bu anstelle von KOH verwendet; die Katalysatorkonzentration war mit 10 Mol-% eher hoch. Interessanterweise gelang es den Autoren, einige [(NHC)Cu(Oxazolyl)]-Intermediate mithilfe von Röntgeneinkristallstrukturanalyse zu charakterisieren, wodurch sowohl die C-H-Bindungsaktivierung durch den Kupferkatalysator als auch der Katalysemechanismus gemäß Schema 27 bestätigt werden konnten. Die Autoren beobachteten jedoch eine Decarboxylierung beim Aufarbeiten des Kaliumcarboxylats mit HCl. Daher wählten sie Alkyljodid, um so den Ester und KI zu erhalten. Bei den verschiedenen Katalysatoren variierten die Ausbeuten zwischen 53 und 70 %. Setzt man CO<sub>2</sub> mit ähnlichen Katalysatoren in Gegenwart von Bis(pinakolato)diboran um, führt dies erstaunlicherweise zur Reduktion des Kohlendioxids zu CO.<sup>[135]</sup>

Im Mittelpunkt der Arbeiten von Gooßen et al. steht die Synthese von Propiolsäuren, die zwar wichtige Synthesereagentien, aber eher aufwändig in ihrer Synthese sind. Die Autoren näherten sich dieser Synthese ausgehend von terminalen Alkinen und CO<sub>2</sub> in Gegenwart von [(Phenantrolin)Cu(PR<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]-Katalysatoren. Die Deprotonierung des Alkins durch Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und anschließende CO<sub>2</sub>-Insertion in die Kupfer-Alkynyl-Bindung führen zu Kupfercarboxylaten, die mithilfe von HCl in Carbonsäuren überführt werden.<sup>[136]</sup> Behandelt man verschiedene Alkinsubstrate mit 2 Mol-% Katalysator, 1 bar CO<sub>2</sub> und 1.2 Mol-% Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (DMF; 35–50 °C, 16 h), erhält man Ausbeuten zwischen 62 und 99 %. In einer ähnlichen Veröffentlichung berichteten Yu und Zhang über die Verwendung von [(NHC)CuCl]-Katalysatoren für die Carboxylierung verschiedener terminaler Alkine in guten bis sehr guten Ausbeuten.<sup>[137]</sup>

In analoger Weise synthetisierten Tsuji et al. neue [(NHC)CuF]-Komplexe, die als Katalysatorvorstufen für die Hydrocarboxylierung von Alkinen dienen.<sup>[138]</sup> Gemäß Schema 28 wird im ersten Schritt der Fluoridligand des Katalysators (1 Mol-%) mithilfe von Silanen (zwei Äquivalente pro Substrat) abgespalten, wodurch eine Kupfer-H-Spezies und ein Fluorsilan gebildet werden. Im Anschluss daran wird, ähnlich dem Mechanismus nach Iwasawa et al. (Schema 26), der Kupfer-H-Komplex mit einem Alkin umgesetzt, wodurch ein Kupfer-Vinyl-Komplex gebildet wird. Daraufhin insertiert CO<sub>2</sub> (1 bar, 1,4-Dioxan oder *n*-Hexan, 70–100 °C, 4–14 h) in die Cu-C-Bindung, wodurch ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carboxylatligand gebildet wird. Der Carboxylatligand wird durch das Fluorsilan abgespalten, wodurch der Katalysator zurückgehalten wird und sich ein Silylester bildet. Dieser wird zur entsprechenden Carbonsäure hydrolysiert.

Diese Reaktion ist wahrscheinlich wegen des sterischen Anspruchs des NHC-Liganden am Kupferatom, wodurch der Substituent in die *cis*-Position geschoben wird, regioselektiv bezüglich der *cis*-Position der Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>. Für den Fall R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> liegen die Ausbeuten bei 58–78 %. Für den



**Schema 28.** Hydrocarboxylierung von Alkinen mit Kupferkatalysatoren nach Tsuji et al.

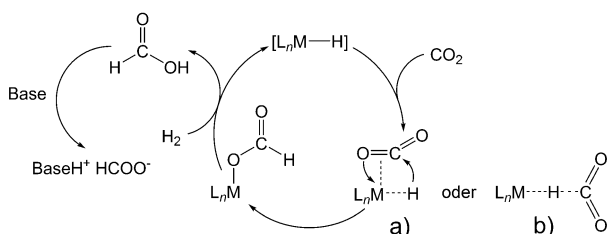
Fall R<sup>1</sup> ≠ R<sup>2</sup> werden moderate bis gute Stereoselektivitäten erreicht. Meist befindet sich dabei der sterisch weniger anspruchsvolle Substituent neben der Carboxylatgruppe. Allerdings diskutieren die Autoren nicht die Lebenszeit und Aktivität des Katalysators sowie seine Wiederverwendbarkeit.

## 5. Insertion von CO<sub>2</sub> in M-H-Bindungen – Synthese von Ameisensäure

Ameisensäure und ihre Salze finden Verwendung als Ausgangskemikalien in einer Vielzahl von Produkten, vornehmlich in der organischen Synthese (Ester, Alkohole, Aspartame, pharmazeutische Produkte usw.), als Siliermittel und als Färbezusatzstoff in der Lederindustrie sowie als Enteisungsmittel für Flugzeuge und Landebahnen. Industriell gibt es vier Syntheserouten für die Produktion von Ameisensäure:<sup>[139]</sup> 1) die Hydrolyse von Ameisensäuremethylester, der wiederum aus Methanol und CO synthetisiert wird, 2) die Carbonylierung des Hydroxids mit anschließender Säurehydrolyse sowie – in geringerem Umfang – 3) Oxidation von Kohlenwasserstoffen und 4) Hydrolyse von Formamid. Der Großteil dieser Prozesse basiert auf giftigem Kohlenmonoxid oder Synthesegas, das wiederum hauptsächlich über den sehr energieaufwändigen Dampfreformierprozess hergestellt wird. Die Synthese von Ameisensäure aus dem weit weniger giftigen und im Überfluss verfügbaren Kohlendioxid ist jedoch ohne Katalyse kaum zu realisieren, da die Reaktion von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu HCOOH ein endergonischer Prozess ist ( $\Delta G_{298}^\circ = +33 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Die Hydrierung von Kohlendioxid zu Ameisensäure über CO<sub>2</sub>-Insertion in die Metall-Wasserstoff-Bindung des Katalysators ist eine der bestuntersuchten katalytischen Reaktionen von CO<sub>2</sub> in homogener Phase. Die Entwicklung dieser Reaktion und die neuesten Katalysatorsysteme sind vielfach beschrieben und Gegenstand mehrerer Übersichtsartikel.<sup>[140–144]</sup> Daher liegt der Schwerpunkt dieses Abschnitts auf der Beschreibung der aktivsten Katalysatoren und des Reaktionsmediums. Zusätzlich finden sich zahlreiche Publikationen zu Übergangsmetallkatalysierten Hydrierungen von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäureestern und Formami-

den.<sup>[140,145–147]</sup> Diese Studien wurden im vorliegenden Aufsatz ausgeklammert, da die zugrunde liegenden Mechanismen im Prinzip den Abläufen in der katalytischen Ameisensäure-synthese sehr ähneln.

Mechanistisch gesehen kann die Insertion von CO<sub>2</sub> in die M-H-Bindung auf zwei Wegen vonstattengehen (Schema 29): a) η<sup>2</sup>-Koordination von CO<sub>2</sub> an das Metallzentrum, gefolgt von einer Migration des Wasserstoffatoms zum Kohlenstoff-



**Schema 29.** Allgemeiner Reaktionsmechanismus der katalytischen Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure oder Formiaten.

atom, was letztlich zur Bildung des Formiatliganden führt, oder b) eine schwache H...CO<sub>2</sub>-Wechselwirkung, die zum M-H-Bindungsbruch und damit zur Bildung des Formiatliganden führt. Gemeinhin ist der Mechanismus (a) anerkannt,<sup>[148]</sup> kann aber in Abhängigkeit vom Katalysator und seiner Koordinationssphäre durchaus variieren: Theoretische Untersuchungen zeigten, dass der zweite Mechanismus ebenfalls möglich ist.<sup>[149]</sup> Bereits 1976 berichteten Inoue et al. über die katalytische Fixierung von CO<sub>2</sub> zu Ameisensäure unter Zuhilfenahme zahlreicher Katalysatoren mit Mono- und Bisphosphanliganden, darunter dem Wilkinson-Katalysator, [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RhCl].<sup>[150]</sup> Als bester Katalysator erwies sich dabei [(Ph<sub>3</sub>P)<sub>3</sub>RuH<sub>2</sub>] mit einer Ausbeute von 87 mol Ameisensäure pro Mol Katalysator in Gegenwart von Triethylamin nach 20 h bei 25 °C in Benzol (25 bar H<sub>2</sub>, 25 bar CO<sub>2</sub> 0.1 Mol-%

Katalysator). Da die Reaktion von CO<sub>2</sub> mit Wasserstoff zu Ameisensäure thermodynamisch ungünstig ist, muss eine Base zugegeben werden, um das Gleichgewicht durch die Salzbildung auf die Produktseite zu verlagern. In organischem Medium werden Amine bevorzugt, wogegen in Wasser Natronlauge und Carbonate verwendet werden (siehe unten). Dadurch wird die Katalysatorrekyclisierung erleichtert, da in einigen Fällen (in unpolaren Lösungsmitteln) die Salze ausfallen und so leicht vom Katalysator abgetrennt werden können. Seit den Entdeckungen von Inoue et al. wurde diese Reaktion von zahlreichen Forschergruppen mit Übergangsmetallen wie Ru, Rh, Ir, Ni und Pd untersucht. Unter all diesen Folgepublikationen sind die Arbeiten der Gruppen um Noyori, Jessop, Leitner, Joó und Himeda herauszustellen.<sup>[152–155,157–165]</sup>

1992 berichteten Nicholas und Tsai<sup>[151]</sup> sowie Leitner und Graf<sup>[152]</sup> über die direkte Bildung von Ameisensäure aus CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> mit molekularen Rhodiumphosphankatalysatoren. Leitner und Graf nutzten ein Gemisch aus [(cod)RhCl]<sub>2</sub> und dppb, das sich als aktiver Katalysator bei Raumtemperatur erwies (die Aktivitäten finden sich in Tabelle 1, Einträge 1–3). Darauf basierend konnten die Autoren als katalytisch aktive Spezies den Komplex [(dppb)<sub>2</sub>RhH] identifizieren, der sich durch Hydrierung der cod- und Chloroliganden und Koordination der Phosphane bildet, was die Ausfällung metallischen Rhodiums verhindert.<sup>[153]</sup> In Abwesenheit von Phosphanen wurde keine Bildung von Ameisensäure beobachtet. Durch Zugabe von NaOH kann den Autoren zufolge die Rhodiumspezies ausgefällt und über zehn Katalysezyklen ohne nennenswerte Aktivitätseinbußen wiederverwendet werden. Daraufhin testeten die Forscher zahlreiche Rhodiumkatalysatorvorstufen wie [(cod)RhH]<sub>4</sub><sup>[154]</sup> oder [(hfac)Rh(Bisphosphan)]<sup>[155]</sup> (hfac = Hexafluoracetylacetonat). Chen und Lau untersuchten [(Cl<sub>2</sub>bipy)<sub>2</sub>Ru(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>][OTf]<sub>2</sub> für die katalytische CO<sub>2</sub>-Hydrierung, wobei sie bis zu 5000 Katalysatorzyklen erreichten (Tabelle 1, Eintrag 7).<sup>[156]</sup>

1994 führten Noyori et al. die Hydrierung von CO<sub>2</sub> in überkritischem CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) durch. Als Katalysator fungierte

**Tabelle 1:** Ausgewählte Übergangskatalysatoren für die Hydrierung von CO<sub>2</sub> bzw. HCO<sub>3</sub><sup>−</sup> zu Formiaten.

Eintrag	(Prä-)Katalysator	Lösungsmittel	Additive	p(H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ) [bar]	T [°C]	t [h]	TOF [h <sup>−1</sup> ]	TON	Lit.
1	[(cod)RhCl] <sub>2</sub>	DMSO	NEt <sub>3</sub> , dppb	20/20	25	22	52	1150	[152]
2	[(cod)RhH] <sub>4</sub>	DMSO	NEt <sub>3</sub> , dppb	40	25	18	122	2200	[152]
3	[(cod)RhCl] <sub>2</sub>	DMSO	NEt <sub>3</sub> , dppe	40	25	18	11	205	[152]
4	[(Me <sub>3</sub> P) <sub>4</sub> RuH <sub>2</sub> ]	scCO <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	85/120	50	1	1400	1400	[157]
5	[(Me <sub>3</sub> P) <sub>4</sub> RuCl <sub>2</sub> ]	scCO <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	85/120	50	47	150	7200	[157]
6	[(Me <sub>3</sub> P) <sub>4</sub> (OAc)RuCl]	scCO <sub>2</sub>	NEt <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> OH	70/120	50	–	95 000	–	[159]
7	[(Cl <sub>2</sub> bipy) <sub>2</sub> Ru(OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ][OTf] <sub>2</sub>	EtOH	NEt <sub>3</sub>	30/30	150	8	–	5000	[156]
8	[(cod)RhCl] <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NHMe <sub>3</sub> , tppts <sup>[a]</sup>	20/20	25	12	287	3439	[160]
9	[(tppts) <sub>2</sub> RuCl] <sub>2</sub> <sup>[b]</sup>	H <sub>2</sub> O	NaHCO <sub>3</sub>	35/5	25	2	262	524	[161]
10	[(tppts) <sub>2</sub> RuCl] <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	NaHCO <sub>3</sub>	60/35	80	–	9600	–	[162]
11	[(C <sub>6</sub> Me <sub>6</sub> )Ru(dhbipy)] <sup>[c]</sup>	H <sub>2</sub> O	KOH	30/30	120	8	4400	13 620	[164]
12	[Cp*Ir(dhbipy)Cl]	H <sub>2</sub> O	KOH	30/30	120	57	42 000	190 000	[141]
13	[Cp*Ir(dhpt)Cl] <sup>[d]</sup>	H <sub>2</sub> O	KOH	30/30	120	48	33 000	220 000	[141]
14	[(NHC) <sub>2</sub> RuCl][PF <sub>6</sub> ]	H <sub>2</sub> O	KOH	20/20	200	75	–	23 000	[167]
15	[(PNP)IrH <sub>3</sub> ]	H <sub>2</sub> O	KOH	30/30	120	48	73 000	3 500 000	[168]
16	[(dppm)Ru(H)(Cl)]	H <sub>2</sub> O	dppm, NaHCO <sub>3</sub>	50/0	70	2	687	1374	[169]
17	Fe(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	PP <sub>3</sub> <sup>[e]</sup>	60/0	80	20	–	610	[170]

[a] tppts = Tris(triphenylphosphinidyl)phosphine, [b] tppts = 3-Sulfonatophenyldiphenylphosphan, [c] dhbipy = 4,4'-Dihydroxy-2,2'-bipyridin, [d] dhpt = ,7-Dihydroxy-1,10-phenanthrolin, [e] PP<sub>3</sub> = P(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.

$[(\text{Me}_3\text{P})_4\text{RuX}_2]$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ ).<sup>[157]</sup> Dabei zeigte sich, dass die Reaktion mit  $\text{scCO}_2$  als Lösungsmittel effizienter abläuft als mit organischen Lösungsmitteln (TOF siehe Tabelle 1, Einträge 4 und 5); damit war das aktivste Katalysatorsystem zu dieser Zeit gefunden. Diese hohe Aktivität ist mehr der hohen Wasserstofflöslichkeit in  $\text{scCO}_2$  zuzuschreiben als der hohen Konzentration von  $\text{CO}_2$ .

Noyori et al. erweiterten diese Reaktion um die Umsetzung von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäurealkylestern und Formamiden.<sup>[158]</sup> Später präsentierten Jessop et al. einen neuen Katalysator mit hoher Effizienz in  $\text{scCO}_2$  (Tabelle 1, Eintrag 6).<sup>[159]</sup> Die Autoren fanden heraus, dass die Zugabe von Wasser oder Alkoholen die Bildung von Formiaten unterstützt. Im Unterschied dazu beobachteten Leitner et al., dass im Fall von Rhodiumkomplexen Wasser hinderlich für die Reaktion ist. Man nimmt an, dass der begünstigende Effekt der Alkohole auf der Koordination von ROH an das Metallzentrum und der Wechselwirkung des Kohlendioxids mit dem MH-Atom oder dem Proton des Alkohols basiert.<sup>[142]</sup> Es bleibt jedoch zu sagen, dass wegen der hohen Drücke, die zur Verflüssigung von Kohlendioxid nötig sind, die Reaktionsbedingungen sehr drastisch sind und entsprechende Schwierigkeiten für großvolumige Ansätze mit sich bringen.

Sehr bald rückte die Frage in den Fokus, ob die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  mit Homogenkatalysatoren in wässrigen Medien durchführbar sei. Leitner et al. testeten hierfür in situ gebildetes  $[(\text{tppts})\text{RhCl}]$  als lösliches Derivat des Wilkinson-Katalysators.<sup>[160]</sup> Dabei erreichten sie unter recht milden Bedingungen sehr gute Aktivitäten (Tabelle 1). Joó et al. untersuchten eingehend die katalytische Aktivität verschiedener wasserlöslicher Ruthenium- und Rhodiumkatalysatoren für die Hydrierung von  $\text{CO}_2$  im wässrigen Medium in Gegenwart von Hydrogencarbonaten, wodurch die Aktivität weiter gesteigert werden konnte. Als am aktivsten erwies sich dabei der Komplex  $[(\text{tppms})_2\text{RuCl}]_2$  mit einem TOF-Wert von  $9600 \text{ h}^{-1}$  (Tabelle 1, Einträge 9 und 10).<sup>[161,162]</sup> Für Bicarbonate wurde gezeigt, dass sie durch den Katalysator ohne Zugabe von Aminen reduziert werden können. Theoretische mechanistische Studien von Joó et al. ergaben, dass in basischer wässriger Lösung Metaldihydridkomplexe mit  $\text{HCO}_3^-$  zu Wasser und  $\{\text{MH}\}$  reagieren. Daraufhin wird ein Metall-Formiat-Komplex gebildet, gefolgt von einem Bindungsbruch mit anschließender Koordination von Wasser ans Metallzentrum. Durch Addition von Wasser wird die aktive Spezies zurückgebildet.<sup>[163]</sup>

Die Gruppen von Himeda und Gonsalvi präsentierten Metall- $\text{Cp}^*$ -Komplexe ( $\text{Cp}^* = 1,2,3,4,5$ -Pentamethylcyclopentadienyl) mit N-Donorliganden als aktive Katalysatoren für die Hydrierung von  $\text{CO}_2$ .<sup>[164–166]</sup> Himeda et al. untersuchten die Aktivität von  $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}]$  und  $[\text{Cp}^*\text{IrCl}]$  mit dhbipy- und 4,7-Dihydroxy-1,10-phenantrolin(dhpt)-Liganden. Diese Komplexe erwiesen sich als deutlich aktiver als bereits bekannte Systeme, mit TOFs für die Formiatbildung von 13 620, 42 000 und  $33\,000 \text{ h}^{-1}$  (Tabelle 1, Einträge 11–13). Himeda et al. stellten fest, dass die Hydroxygruppen an den aromatischen Bipyridin- und Phenanthrolinliganden einen ausgeprägten Einfluss auf die Lewis-Acidität des Liganden und damit auf das Metallzentrum und dessen katalytische Aktivität haben – wenn der Ligand protoniert wird, ist der

Katalysator inaktiv. Der deprotonierte Hydroxypyridinligand bildet beispielsweise ein Pyridinolat, das ein weitaus stärkerer  $\sigma$ -Donor als das protonierte Pyridinol ist. Dies lässt sich über den pH-Wert der Reaktionslösung einstellen.<sup>[141]</sup> Die pH-Wert-abhängige Aktivierung und Deaktivierung des Katalysators spielt auch bei der Wiederverwendbarkeit des Katalysators in saurem Medium eine Rolle. Der Katalysator fällt aus der Reaktionslösung aus und kann so aus der Reaktionslösung abgetrennt werden. Die analogen  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{pta})\text{Cl}]$ -Katalysatoren (pta = 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan) von Gonsalvi et al. sind weit weniger aktiv als andere wasserlösliche Katalysatoren, was deutlich macht, wie entscheidend die Ligandensphäre für die Katalysatoraktivität ist. Peris et al. untersuchten die katalytischen Eigenschaften von  $\{(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}\}^+$  und  $\{\text{Cp}^*\text{IrCl}\}^+$  mit Bis(NHC)-Liganden bei der Bildung von Formiat.<sup>[167]</sup> Dabei erreichten sie mit Rutheniumkatalysatoren TON-Werte von bis zu 23 000 (Tabelle 1, Eintrag 14). Allerdings war hierfür eine Reaktionstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  nötig. Des Weiteren untersuchten die Autoren die Bildung der Formiate aus  $\text{CO}_2$  durch Transferhydrierung mithilfe von Isopropylalkohol, allerdings mit sehr geringen Ausbeuten.

In jüngerer Zeit erforschten zahlreiche Forschergruppen andere Übergangsmetallkatalysatoren für die Synthese von Ameisensäure aus  $\text{CO}_2$  und Wasserstoff. Nozaki et al.<sup>[168]</sup> arbeiteten mit Iridiumhydridkomplexen mit PNP-Pinzettenliganden. Diese wasserlöslichen Iridiumkomplexe zeigten sowohl hohe TOF- ( $73\,000 \text{ h}^{-1}$ ) als auch hohe TON-Werte (3 500 000; siehe Tabelle 1, Eintrag 15) und damit die bis dato höchsten Werte für die Reaktion. Beller et al. untersuchten die Aktivität von Ruthenium- und Eisenkatalysatoren im Hinblick auf die Hydrierung von Bicarbonaten im wässrigen Medium ohne Zugabe von  $\text{CO}_2$ . Der in situ gebildete Komplex  $[(\text{dppm})\text{Ru}(\text{H})(\text{Cl})]$  reagiert mit  $\text{H}_2$  zum entsprechenden Formiatkomplex in 55 % Ausbeute an Natriumformiat (Tabelle 1, Eintrag 16).<sup>[169]</sup> Dieselbe Gruppe berichtete später über die erste eisenkatalysierte Synthese von Formiat aus Bicarbonat, auch hier ohne zusätzliche Anwendung von  $\text{CO}_2$ -Druck.<sup>[170]</sup> Das Gemisch aus  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und dem vierzähligen Liganden  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  führt zum Komplex  $[\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}\text{FeH}]$  (Katalysatorkonzentration 0.14 Mol-%), mit dem 88 % Ausbeute an Natriumformiat erzielt werden (Tabelle 1, Eintrag 17). Darüber hinaus untersuchten die Autoren die Aktivität von  $[\{\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\}\text{FeH}]$  für weitere Umsetzungen von Kohlendioxid (60 bar  $\text{H}_2$ , 30 bar  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $100^\circ\text{C}$ , 20 h) mit Produkten wie Ameisensäuremethylester und Dimethylformamid in moderaten bis guten Ausbeuten.

Zwar gibt es bereits zahlreiche Veröffentlichungen über die katalytische Bildung von Formiaten aus  $\text{CO}_2$  und Wasserstoff in homogener Phase, jedoch ist die Realisierung im Großmaßstab noch durch eher harsche Reaktionsbedingungen (hohe Temperaturen, hohe Drücke) gekennzeichnet. Für nachhaltige Prozesse mit Ameisensäure oder ihren Derivaten als Energieträger ist dies gewiss sehr ungünstig. Demnach müssen weitere Arbeiten auf die Entwicklung von Katalysatoren gerichtet werden, die Wasserstoff mit Kohlendioxid unter milden Bedingungen umsetzen. Die Entwicklung eines solchen Prozesses geht Hand in Hand mit der Suche nach



alternativen großvolumigen und kosteneffizienten Methoden zur Produktion von Wasserstoff, der eine eher kostenintensive Chemikalie ist. Außer im Fall von Himedas Katalysator ist die Wiedergewinnung des Katalysators in der Aufarbeitung ein großes Problem. In vielen Berichten fehlen auch Angaben über den CO<sub>2</sub>-Umsatz.

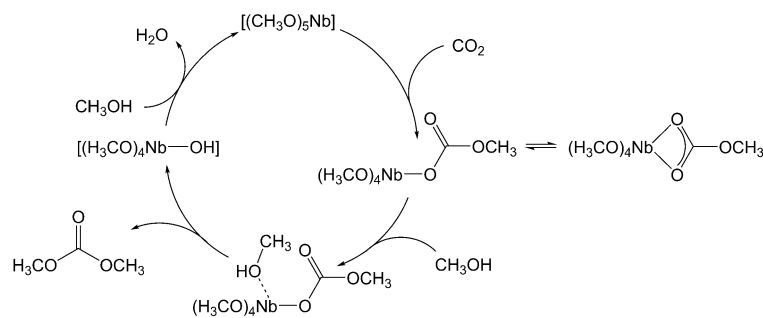
## 6. Insertion von CO<sub>2</sub> in M-O-Bindungen – Synthese organischer Carbonate aus CO<sub>2</sub>

Die Insertion von CO<sub>2</sub> in M-O-Bindungen führt zur Bildung von Carbonatspezies an Metallzentren. Diese Reaktion ergibt prinzipiell drei mögliche Produkte: lineare oder cyclische Carbonate und Polycarbonate – alle zusammen wichtige Produkte der chemischen Industrie. In einem katalytischen Prozess wird die M-O-Bindung in situ aus Alkoholen oder Epoxiden gebildet. Die Produktverteilung hängt dabei wesentlich von der Art des Katalysators sowie den Reaktionsbedingungen und -medien ab, wie in Abschnitt 6 näher ausgeführt wird.

### 6.1. Synthese linearer Carbonate

Die Synthese von linearen Carbonaten – von Dimethylcarbonat (DMC) und Derivaten – ist, ebenso wie die von cyclischen Carbonaten und besonders die von Polycarbonaten, eine sehr wichtige Reaktion. DMC kann sowohl als basische Chemikalie in der organischen Synthese als auch auf viele weitere Arten (als Lösungsmittel, Schmiermittel usw.) verwendet werden.<sup>[171,172]</sup> Die am weitesten verbreitete industrielle Syntheseroute basiert auf dem Einsatz von Phosgen und wird daher gewiss keine Zukunft als industrieller Prozess haben.

Daher ist die Frage, ob Carbonate aus CO<sub>2</sub> im Großmaßstab zugänglich sind, von großer Bedeutung.<sup>[173]</sup> Aresta et al. konnten DMC und andere Carbonate aus CO<sub>2</sub> mithilfe von Niob-Alkoxid-Katalysatoren erhalten.<sup>[174]</sup> Jedoch waren die Ausbeuten und die Katalysatoraktivitäten sehr gering. Auch der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht aufgeklärt. Schema 30 zeigt einen Vorschlag für den Mechanismus, der jedoch in Wirklichkeit weitaus komplexer, unter Beteiligung von mehr Nebenreaktionen, zu sein scheint.<sup>[175]</sup>



**Schema 30.** Vorgeschlagener Mechanismus der Synthese von DMC aus Methanol und CO<sub>2</sub> mit  $[Nb(OCH_3)_5]$ .

Andere Arbeitskreise berichten über die Verwendung von  $[Sn(R_2(OR')_2)]$ -Katalysatoren mit moderaten bis guten Ausbeuten, wobei die Verwendung giftiger Stannane wohl kaum eine erstrebenswerte Route für die Synthese von Carbonaten ist.<sup>[176]</sup>

### 6.2. Synthese cyclischer Carbonate

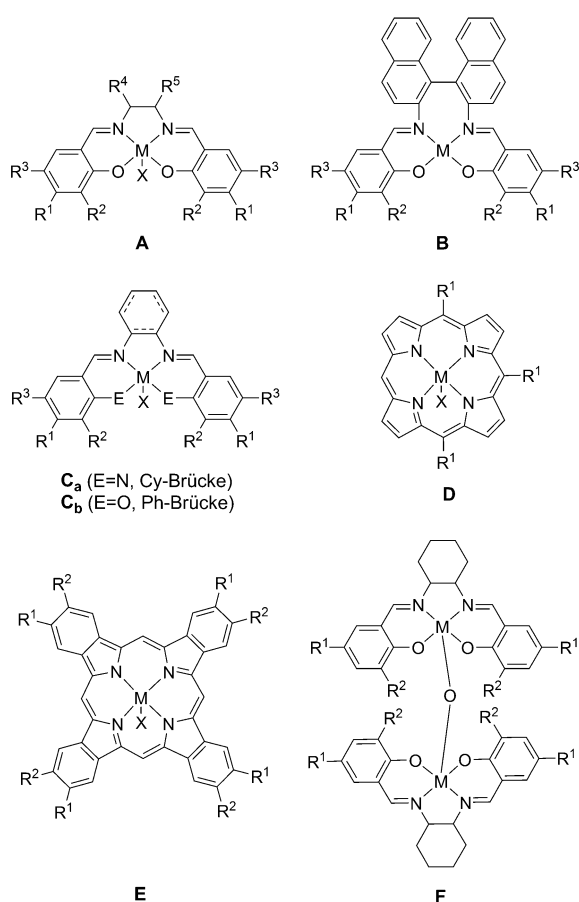
Cyclische Carbonate werden hauptsächlich als Polymerbaustein, als Zwischenprodukt für die Synthese von Feinchemikalien und für andere organische Reaktionen wie Umesterungen<sup>[171]</sup> oder als Lösungsmittel und Elektrolyt in Lithiumionenbatterien verwendet.<sup>[172,177]</sup> Bis jetzt gibt es zwei Routen, um cyclische Carbonate aus Kohlendioxid über homogene Übergangsmetallkatalyse zu erhalten: mit (Propargyl-)Alkoholen oder mit Epoxiden (Oxiranen).

#### 6.2.1. Cyclische Carbonate aus CO<sub>2</sub> und Epoxiden

Cyclische Carbonate sind wichtige chemische Produkte in der Industrie und werden hauptsächlich für die Produktion von Polycarbonaten und linearen Carbonaten eingesetzt. Ähnlich zu Dialkyl- und Arylcarbonaten wurden cyclische Carbonate aus Phosgenen und Diolen synthetisiert. Diese Route wurde allerdings mittlerweile durch die Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Epoxiden ersetzt, die entweder vorher isoliert oder auch in situ gebildet werden. Das am meisten angestrebte und daher auch am besten untersuchte Produkt ist Propylencarbonat (PC), das oft als Lösungsmittel, Elektrolyt und Weichmacher für Plastik Anwendung findet.

In den letzten 30 Jahren wurden große Anstrengungen unternommen, molekulare Single-Site-Katalysatoren für die Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Epoxiden zu entwickeln. Zum ersten Mal wurde von Inoue und Takeda über die katalytische Synthese von Polycarbonaten aus CO<sub>2</sub> und Epoxiden mithilfe von Aluminiumporphyrinkatalysatoren mit beinahe quantitativem Umsatz berichtet. Die Reaktionszeiten waren jedoch sehr lang (mehr als zwei Wochen).<sup>[178]</sup> In der Folge wurde weitere Liganden untersucht. Die aktuell meistverwendeten Katalysatoren sind einkernige Salenkomplexe von Al<sup>III</sup>, Cr<sup>III</sup> und Co<sup>III</sup> mit Aminen oder Ammonium oder Phosphoniumhalogeniden als Cokatalysatoren<sup>[179,180]</sup> sowie zweikernige Salenkatalysatoren.<sup>[181]</sup> Seither wurden vielfältige Katalysatorstrukturen sowie die Einflüsse der Ligandvariationen auf die Produktverteilung und Polymereigenschaften untersucht. Abbildung 2 gibt einen Überblick über die häufigsten Katalysatortypen.

Die Ergebnisse sind in einer Reihe von Übersichtsartikeln von Darensbourg,<sup>[196,197]</sup> Sakakura<sup>[172,173]</sup> und aktuell von Kleij et al. zusammengefasst.<sup>[179]</sup> In Tabelle 2 finden sich die aktivsten Katalysatoren für die Bildung cyclischer Carbonate aus CO<sub>2</sub> und Epoxiden. In einigen Fällen ergeben sich relativ lange Reaktionszeiten, und der Umsatz an Epoxid sowie die Ausbeute an cyclischem Carbonat werden nicht genannt. Neben anderen Koordinationsverbindungen wie



**Abbildung 2.** Die effizientesten Metallkomplexe für die katalysierte Synthese cyclischer Carbonate aus CO<sub>2</sub> und Epoxiden.

[M(PR<sub>3</sub>)X<sub>2</sub>] (M = Ni,<sup>[198]</sup> Zn<sup>[199]</sup>) und [(dppp)Mn(CO)<sub>3</sub>X]<sup>[200]</sup> sind auch verschiedene Kupferkomplexe mit makrocyclischen Liganden,<sup>[201]</sup> [(OC)CpRu(μ-dppm)Mn(CO)<sub>4</sub>]<sup>[202]</sup> und

[(acac)<sub>2</sub>VO]<sup>[203]</sup> aktiv für die Synthese cyclischer Carbonate aus CO<sub>2</sub> und Epoxiden. Ihre Bedeutung ist jedoch gegenüber jener der Komplexe des Typs **A–E** aus Abbildung 2 eher gering.

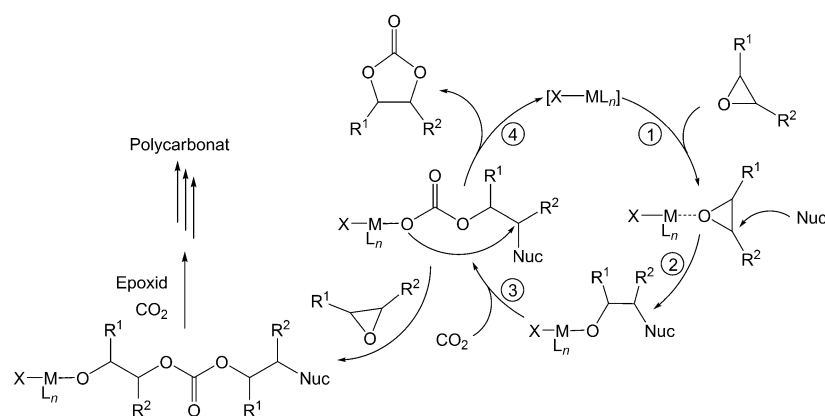
Mehrere Arbeitskreise arbeiteten an der Immobilisierung von Komplexen des Typs **A** (Abbildung 2) auf Kieselgel und Polymermaterialien.<sup>[172]</sup> Der Ringschluss konkurriert hierbei mit der Copolymerisation der Reaktanten. Cyclische Carbonate sind jedoch die thermodynamisch begünstigten Produkte. Auch sind die Katalysatoren für die Copolymerisation häufig dieselben wie für die Cyclisierung (siehe unten). Aus Sicht von Polymerchemikern ist die Cyclisierung dementsprechend eine unerwünschte Nebenreaktion auf dem Weg zum Polymer. Der allgemeine Mechanismus für die Bildung cyclischer Carbonate aus Epoxiden und CO<sub>2</sub> mithilfe molekularer Katalysatoren ist in Schema 31 dargestellt. Im ersten Schritt koordiniert das Epoxid an das Metallzentrum über das Sauerstoffatom, was zu einer Aktivierung führt. Die Ringöffnung hin zu einem Alkoxylianden wird in Gegenwart von Halogeniden (oder anderen Basen) erleichtert. Anschließend inseriert CO<sub>2</sub> in die M–O-Bindung, wodurch der fünfgliedrige Ring gebildet wird. Der genaue Reaktionsmechanismus ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Offen bleibt insbesondere noch die Frage, wodurch genau die Ringöffnung eingeleitet wird. Eine der Hypothesen ist, dass ein Katalysatormolekül das Epoxid bindet, wobei die Base den Halogenidliganden eines weiteren Katalysatormoleküls substituiert. Die freie Koordinationsstelle wird von einem CO<sub>2</sub>-Molekül besetzt, das als Nucleophil agiert und die Ringöffnung einleitet. Dies würde ein Dimetallintermediat bedingen. Dieser Zweikernmechanismus wird als einer der wahrscheinlichsten angesehen.<sup>[182, 190]</sup>

In Analogie zur Synthese cyclischer Carbonate können cyclische Carbamate aus der Reaktion von Aziridinen mit Kohlendioxid mithilfe von Chrom-Salen-Katalysatoren erhalten werden.<sup>[204]</sup> Eine industrielle Anwendung dieser Reaktion ist allerdings wegen der hohen Giftigkeit der Aziridine kaum denkbar.

**Tabelle 2:** Ausgewählte Übergangskatalysatoren für die Synthese cyclischer Carbonate aus CO<sub>2</sub> und Epoxiden.

Metall	Komplextyp	X	Substituenten <sup>[f]</sup>	Cokat.	Lösungsmittel	Epoxid	Kat.-Konz. [Mol-%]	p(CO <sub>2</sub> ) [bar]	T [°C]	t [h]	TOF [h <sup>-1</sup> ]	Lit.
Al	<b>A</b>	Br	alle H	[18]Krone-6/KI	CH <sub>3</sub> CN	PO <sup>[a]</sup>	0.125	6	25	8	62	[182]
Al	<b>A</b>	Cl	alle H	(nBu <sub>4</sub> N)I	–	PO	0.125	6	35	8	84	[183]
Al	<b>A</b>	Cl	alle H	(nBu <sub>4</sub> N)Br	scCO <sub>2</sub>	EO <sup>[b]</sup>	0.02	160	120	1	2360	[184]
Cr	<b>A</b>	Cl	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = Ph	dmap <sup>[c]</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PO	0.075	7	100	1	916	[185]
Co	<b>A</b>	Ts	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = tBu	(nBu <sub>4</sub> N)Br	–	PO	0.1	35	45	16	316	[186]
Co	<b>A</b>	–	R <sub>3</sub> = CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> Cl	–	–	PO	0.5	40	100	4	–	[187]
Sn	<b>A</b>	Br <sub>2</sub>	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = Br	dmap	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PO	0.025	7	120	5	531	[188]
Zn	<b>B</b>	–	alle H	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PO	0.1	35	100	16	56	[189]
Co	<b>B</b>	–	alle H	NEt <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PO	0.1	35	100	16	57	[185]
Cr	<b>D</b>	Cl	R <sup>1</sup> = 4-tolyl	dmap	–	PO	0.01	50	80	64	–	[190]
Al	<b>E</b>	OAc	R <sup>1</sup> = tBu	tehpa <sup>[e]</sup>	CHCl <sub>3</sub>	PO	0.5	1	25	6	–	[191]
Al	<b>E</b>	Cl	alle H	PPh <sub>3</sub>	–	PO	0.1	50	140	2	–	[192]
Fe	<b>C<sub>a</sub></b>	2 Cl	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = cyclo-C <sub>4</sub> H <sub>4</sub>	–	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	PO	1.5	15	100	8	–	[193]
Al	<b>F</b>	–	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = tBu	Bu <sub>4</sub> NBr	–	PO	2.5	1	0	3	–	[194]
Zn	<b>C<sub>b</sub></b>	–	R <sup>2</sup> = tBu	Bu <sub>4</sub> NI	2-Butanon	HO	2.5	2	25	18	–	[195]

[a] PO = Propylenoxid. [b] EO = Ethylenoxid. [c] 1-Hexenoxid. [d] dmap = (4-Dimethylamino)pyridin. [e] tehpa = Triethyl(2-hydroxypropyl)ammoniumiodid. [f] Wenn nicht explizit aufgeführt, bestehen die Substituenten aus H-Atomen.



**Schema 31.** Vereinfachter Zweikomponentenmechanismus der Bildung cyclischer Carbonate aus CO<sub>2</sub> und Epoxiden. Nuc = Nucleophil.

### 6.2.2. Cyclische Carbonate aus CO<sub>2</sub> und Alkoholen

1986 veröffentlichte Sasaki die Synthese verschiedener Carbonate aus Propargylalkoholen und CO<sub>2</sub> in Gegenwart von [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] als Katalysator.<sup>[205]</sup> Hierbei wurden als Nebenprodukte – wenn auch in sehr geringen Ausbeuten – cyclische Carbonate beobachtet. Bald darauf wurde von Inoue et al. die Cobaltocen-katalysierte Synthese cyclischer Carbonate aus Propargylalkohol und CO<sub>2</sub> in Ausbeuten von bis zu 87 % beschrieben (50 bar CO<sub>2</sub>, NEt<sub>3</sub>, 80–100 °C, 5 h).<sup>[206]</sup> Als erster mechanistischer Schritt wurde die Deprotonierung des Alkohols durch das Amin vorgeschlagen, wobei ein Ammoniumalkoholat gebildet wird, das wiederum mit CO<sub>2</sub> zu einer Carbonatverbindung weiterreagiert. Als nächstes koordiniert das Alkin an das Metallzentrum mit anschließendem nucleophilen Angriff des Carbonat-O-Atoms an das Alkin, was zum Ringschluss führt. Der Arbeitskreis um Deng zeigte, dass einfache Kupfersalze (2 Mol-%) die Reaktion des Propargylalkohols zu CO<sub>2</sub> zu cyclischen Carbonaten in ionischen Flüssigkeiten in fast quantitativen Ausbeuten katalysieren (10 bar CO<sub>2</sub>, 120 °C, 8 h).<sup>[207]</sup> Yamada et al. nutzten analog dazu Silbersalze (10 Mol-%), wodurch auch hier cyclische Carbonate in guten Ausbeuten erhalten wurden (10–20 bar CO<sub>2</sub>, dbu, Dichlormethan oder Toluol, 25 °C).<sup>[208]</sup> In Gegenwart chiraler Liganden konnten Yamada et al. sogar enantiomerenreine cyclische Carbonate aus Bispropargylalkoholen erhalten.<sup>[209]</sup> Dies zeigt, dass diese Route zu cyclischen Carbonaten eher für die Synthese von Spezialchemikalien als für großvolumige Ansätze geeignet ist.

### 6.3. Synthese von Polycarbonaten

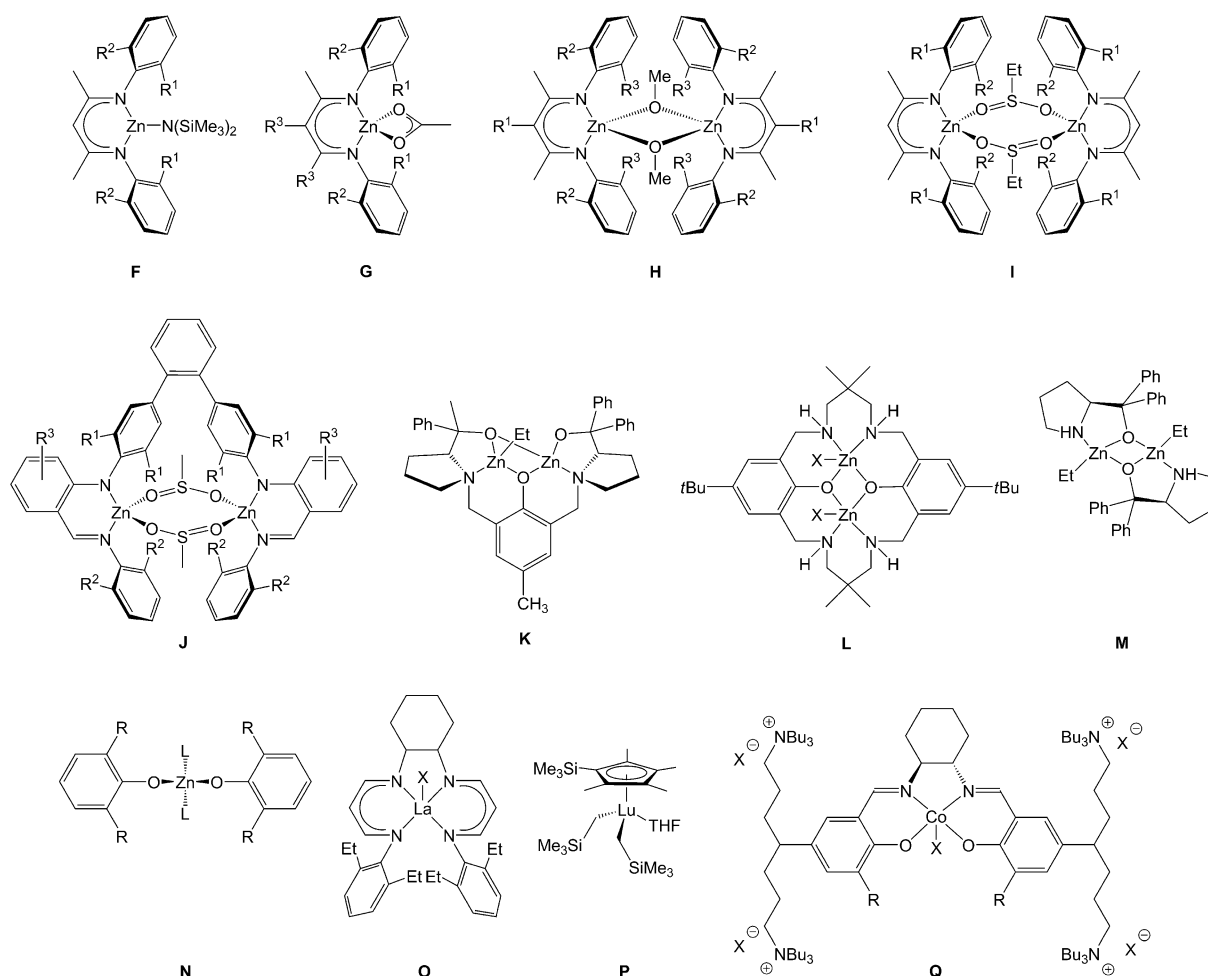
Die übergangsmetallkatalysierte Synthese von Polycarbonaten aus Kohlendioxid und Epoxiden ist wahrscheinlich einer der Prozesse, die am nächsten an einer industriellen Realisierung stehen. Die physikalischen Eigenschaften der Polycarbonate wie die Festigkeit, Leichtigkeit, Strapazierfähigkeit, biologische Abbaubarkeit, Hitzebeständigkeit, einfache Verarbeitbarkeit, hohe Transparenz und gute elektrische Isolation machen diese Materialien industriell sehr wichtig, mit Anwendungen in der Automobilindustrie, der

Elektronik, in optischen Medien, im Glas- und Folienbereich sowie im Medizin- und Gesundheitssektor. Die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> mit Epoxiden ist seit 1969 bekannt, als Inoue et al. durch Kombination von ZnEt<sub>2</sub>, Wasser, CO<sub>2</sub> und Propylenoxid eine kleine Menge des Polymers erhielten.<sup>[210]</sup> Die eigentlich aktive Spezies ist hierbei nicht genau zu bestimmen, und die Polymerausbeute ist mehr als unbefriedigend. In der Folge wurde eine Reihe unterschiedlicher Systeme aus ZnEt<sub>2</sub> oder ZnO und Alkoholen untersucht, denen allen gemein eine geringe Aktivität sowie das Auftreten unerwünschter Nebenprodukte (z. B. cyclischer Carbonate, Etherverknüpfungen) ist. Dieselbe Gruppe verwendete später Aluminiumporphyrine als erste klassische Homogenkatalysatoren für diese Reaktion.<sup>[178]</sup>

In den 1990ern berichteten zahlreiche Forschergruppen über die Synthese weiterer genau definierter Homogenkatalysatoren, besonders im Hinblick auf weitere mechanistische Einblicke für die Optimierung der Katalysatoraktivität. Die Entwicklung molekularer Katalysatoren und die bis dato effektivsten Systeme sind in mehreren Übersichtsartikeln beschrieben.<sup>[173,196,197,211–215]</sup> Die ersten hochreaktiven und genau definierten Zinkkomplexe waren Zinkphenoxide, wie sie 1995 von Darensbourg et al. entwickelt wurden (**N**; Abbildung 3).<sup>[216]</sup> Dem folgten Coates et al. mit einer Reihe von  $\beta$ -Diketiminatokomplexen (**F–I**; Abbildung 3).<sup>[217,230]</sup> Unter systematischer Variation der elektronischen und sterischen Parameter wurde so einer der heute aktivsten Katalysatoren für die Copolymerisation von CHO/CO<sub>2</sub> entwickelt (TOF: 2290 h<sup>-1</sup>).<sup>[217]</sup> Die bis heute am besten untersuchten Katalysatoren für die CO<sub>2</sub>/Epoxid-Copolymerisation sind die Salenkatalysatoren (**A–C**; Abbildung 2), wie sie ursprünglich von Darensbourg,<sup>[218–220]</sup> Coates<sup>[221,222]</sup> und anderen eingeführt wurden.<sup>[223–227]</sup>

Die Zugabe von Cokatalysatoren zu den bekannten Porphyrin- und Salenkomenplexen kann die Effizienz des Systems deutlich beeinflussen. Durch gezielte Modifikation der etablierten Salenkomenplexe wurden verankerte binäre katalytische Systeme entwickelt, durch welche die Polymerisationsaktivität um mehrere Größenordnungen gegenüber der früherer Systeme gesteigert werden konnte. Kürzlich präsentierten mehrere Arbeitsgruppen Einkomponenten-Metall-salenkomplexe, deren Cokatalysator am Rückgrat des Salenliganden verankert ist.<sup>[224–226]</sup> Diese Komplexe sind aktuell die effizientesten Salen-basierten Komplexe (Tabelle 3). Kürzlich wurde von Nozaki et al. die effiziente Synthese von Stereogradient-Polypropylencarbonat mit Cobalt-Salen-Katalysatoren entsprechend **Q** aus Abbildung 3 veröffentlicht.<sup>[228]</sup> Für die Immobilisierung der Salenkatalysatoren bedarf es Materialien, die zwar die Abtrennung des Katalysators vom Produkt erleichtern, aber dafür die Aktivität für die Copolymerisation verringern. Untersuchungen zu strukturell flexiblen dimeren Salphenkatalysatoren arbeiteten den difunktionellen Charakter dieser Copolymerisation heraus.<sup>[229]</sup>





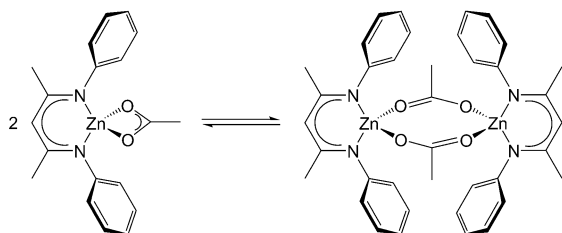
**Abbildung 3.** Überblick über Mono- und Dimetallkatalysatoren für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden zu Polycarbonaten.

**Tabelle 3:** Ausgewählte Übergangskatalysatoren für die Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden zu Polycarbonaten.

Metall	Komplextyp	X	Substituenten <sup>[c]</sup>	Cokat.	Epoxid	Kat.-Konz. [Mol-%]	<i>p</i> (CO <sub>2</sub> ) [bar]	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	TOF [h <sup>-1</sup> ]	PDI	Lit.
Cr	<b>A</b>	N <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = <i>t</i> Bu	[PPN]N <sub>3</sub>	CHO <sup>[b]</sup>	0.04	55	80	4	608	1.54	[218]
Co	<b>C</b>	O(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> )	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = <i>t</i> Bu	[PPN]Cl <sup>[a]</sup>	PO	0.05	15	25	2	520	1.10	[221]
Co	<b>C</b>	O(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = <i>t</i> Bu	[PPN]Cl	PO	0.05	15	25	2	530	1.20	[223]
Cr	<b>C</b>	N <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> = <i>t</i> Bu, R <sup>3</sup> = OMe	[PPN]N <sub>3</sub>	CHO	0.04	35	80	2	1153	1.13	[221]
Zn	<b>N</b>	–	–	–	CHO	0.36	55	80	69	3	4.50	[235]
Zn	<b>F</b>	–	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = <i>i</i> Pr	–	CHO	0.1	7	50	0.5	345	1.10	[234]
Zn	<b>F</b>	–	R <sup>2</sup> = R <sup>3</sup> = Et	–	CHO	0.1	7	50	0.5	358	1.16	[234]
Zn	<b>G</b>	–	R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = <i>i</i> Pr, R <sup>3</sup> = Et	–	CHO	0.1	7	25	2	235	1.13	[232]
Zn	<b>H</b>	–	R <sup>1</sup> = H, R <sup>2</sup> = <i>i</i> Pr, R <sup>3</sup> = Me	–	CHO	0.1	7	50	2	257	1.14	[230]
Zn	<b>H</b>	–	R <sup>1</sup> = CN, R <sup>2</sup> = <i>i</i> Pr, R <sup>3</sup> = Me	–	CHO	0.1	7	50	2	2290	1.09	[217]
Zn	<b>I</b>	–	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Et	–	CHO	0.1	10	60	2	164	1.13	[236]
Zn	<b>J</b>	–	R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = <i>i</i> Pr, R <sup>3</sup> = H	–	CHO	0.02	12	80	5	312	1.70	[240]
Zn	<b>J</b>	–	R <sup>1</sup> = Me, R <sup>2</sup> = <i>i</i> Pr, R <sup>3</sup> = F	–	CHO	0.02	14	80	2	785	2.10	[241]
Zn	<b>K</b>	–	–	–	CHO	5	5	60	6	33	1.51	[241]
Zn	<b>L</b>	OAc	–	–	CHO	0.1	10	100	24	38	1.20	[242]
Zn	<b>M</b>	–	–	–	CHO	2.5	30	40	19	1.4	1.19	[238]
La	<b>O</b>	N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	–	–	CHO	0.2	1	75	24	13	1.60	[241]
Lu	<b>P</b>	–	–	–	CHO	0.25	12	70	24	540	4.03	[244]
Co	<b>Q</b>	O(C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> )	R <sup>1</sup> = R <sup>2</sup> = Me	–	PO	0.004	20	80	0.5	26000	1.20	[226]

[a] PPN = Bis(triphenylphosphan)iminium. [b] CHO = Cyclohexenoxid. [c] Wenn nicht explizit aufgeführt, bestehen die Substituenten aus H-Atomen.

Daneben kommt Mono- und Dimetallzinkkomplexen mit verschiedenen Liganden (wobei die einkernigen Komplexe ein Gleichgewicht zwischen monomerem und dimerem Zustand aufweisen; Schema 32) großes Interesse für die Synthese von Polycarboxylaten zu. Diese Katalysatoren zeichnen sich durch Copolymerisationsaktivität bei sehr geringen Drücken (1–10 bar CO<sub>2</sub>) und milden Reaktionstemperaturen (25–100 °C) aus, wie von Coates,<sup>[230–235]</sup> Darensbourg,<sup>[216,236]</sup> Rieger,<sup>[237]</sup> Ding,<sup>[238]</sup> Nozaki,<sup>[239,240]</sup> Lee<sup>[241,242]</sup> und Williams et al. gezeigt wurde.<sup>[243]</sup> Eine Auswahl dieser Katalysatoren findet sich in Abbildung 3, und die katalytischen Aktivitäten sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Daneben gibt es auch Untersuchungen zu einigen Lanthanoidkomplexen (**O** und **P**; Abbildung 3) mit jedoch geringen Aktivitäten und hoher Polydispersität (PDI).<sup>[244,245]</sup>



Schema 32. Gleichgewicht der BDI-Komplexe. BDI = β-Diketiminato.

Trotz intensiver Forschung an dieser Polymerisationsreaktion ist ihr Mechanismus nur in Teilen verstanden und wird weiter erforscht. Der erste Schritt der Reaktion ist zweifelsohne die Koordination des Epoxids an das Metallzentrum mit anschließender Ringöffnung. Die Einleitung der Ringöffnung wurde umfangreich diskutiert und auch berechnet.<sup>[196,197,246]</sup> Der Mechanismus dieser Metall-Salen-Komplexe und der oben beschriebenen Zinkkomplexe wird offensichtlich verschiedener Natur sein, nachdem letztgenannte zumeist Dimetallkomplexe sind und keines weiteren Cokatalysators bedürfen, wie es bei Salenkomplexen der Fall ist. Nach der Ringöffnung insertiert ein CO<sub>2</sub>-Molekül in die M-O-Bindung unter Bildung eines Carboxylatliganden. Beim Kettenwachstum wechseln sich die Epoxidringöffnung und die CO<sub>2</sub>-Insertionsschritte ab. Die Bildung cyclischer Carbonate kann dabei technisch gesehen in jedem Schritt vonstatten gehen. („back-biting“; Schema 31) – entweder ausgehend vom M-Alkoxid oder vom M-Carboxylat –, wodurch die Polymerbildung abgebrochen wird. Besonders dieser Schritt wird wesentlich von der Wahl des Liganden am Metallzentrum beeinflusst.

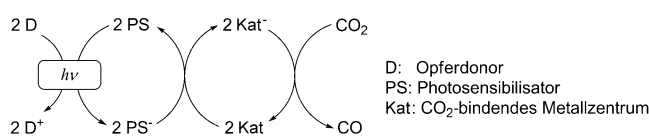
Der Großteil der hier vorgestellten Systeme stammt aus Modellstudien, in denen Cyclohexenoxid als Comonomer verwendet wird. Mit Ausnahme des kürzlich von Nozaki et al.<sup>[228]</sup> publizierten Systems sind diese jedoch häufig nicht in der Lage, Propylenoxid mit CO<sub>2</sub> zu copolymerisieren, das von großem industriellem Interesse ist. Darüber hinaus enthalten diese Systeme teils giftige Metalle, die sich oft nur schwer vom Polymer abtrennen lassen und so für eine industrielle Anwendung nur sehr eingeschränkt geeignet sind. Auch aufwändige Ligandsynthesen, wie sie für einige der oben

aufgeführten Systeme nötig sind, stehen einer industriellen Anwendung im Wege.

## 7. Photokatalytische CO<sub>2</sub>-Aktivierung

Alle oben diskutierten Aktivierungsmethoden überwinden die hohe Stabilität von CO<sub>2</sub> mithilfe von hoch reaktiven Reaktionspartnern wie Epoxiden oder Olefinen. Ein anderer, besonders in Hinblick auf die Nachhaltigkeit sehr interessanter Reaktionsweg ist die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub>. Die Aktivierungsenergie stammt hier vom Sonnenlicht. Die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO ohne Lichtanregung ist sehr energieaufwändig und daher weit weniger oft beschrieben.<sup>[247]</sup> Zusammengefasst wurde dieser Forschungsbereich in zwei Übersichtsartikeln.<sup>[248,249]</sup> Außer der Herstellung von Heterogensystemen für die photokatalytische Umsetzung von CO<sub>2</sub><sup>[250]</sup> ist natürlich auch die Entwicklung löslicher Photokatalysatoren ein wesentliches Ziel. Seit der ersten Veröffentlichung zur Reduktion von Cobalt(III)- zu Cobalt(II)-Komplexen durch Bestrahlung des Komplexes [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> mit Licht in wässriger Lösung<sup>[251]</sup> sind Ruthenium- und Rheniumkomplexe die wichtigsten Photosensibilisatoren in der Photokatalyse. Daneben gibt es auch einige Veröffentlichungen zu Platin(II)-,<sup>[252]</sup> Iridium(III)-<sup>[253]</sup> und Osmium(II)-basierten<sup>[254]</sup> Chromophoren, deren Bedeutung in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> jedoch eher gering ist. Die erste photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> wurde in wässriger Lösung mit [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> als Photosensibilisator, CoCl<sub>2</sub> als CO<sub>2</sub> koordinierendem Katalysator und einen Opferdonor (z. B. Triethanolamin) durchgeführt.<sup>[255]</sup> Ein Nachteil dieses Systems ist seine geringe Selektivität für die Bildung von CO aus CO<sub>2</sub>, da durch die Reduktion von Wasser im wässrigen System Wasserstoff als das eigentliche Hauptprodukt entsteht. Ersetzt man CoCl<sub>2</sub> durch RhCl<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> oder K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>], nimmt das molare CO/H<sub>2</sub>-Verhältnis auf der Produktseite noch weiter ab. Ungeachtet dieser geringen Selektivität ist diese Reaktion mit einem TON-Wert von 32 bezogen auf [Ru(bipy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> in der Tat ein katalytischer Prozess. Mechanistisch setzt sich diese Reaktion aus drei unterschiedlichen Elektronenübertragungsschritten zusammen (Schema 33). Nach der Absorption eines Photons wird der erste angeregte Zustand des Photosensibilisators vom Opferdonor durch Bildung der einfach reduzierten Spezies [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> abgefangen.<sup>[256]</sup> Im Folgenden wird mithilfe des CO<sub>2</sub> koordinierenden Katalysators CO<sub>2</sub> reduziert.

Hierbei muss erwähnt werden, dass wegen des hohen Reduktionspotentials der Einelektronenreduktion (–1.9 V gegen die Standardwasserstoffelektrode) Mehrelektronen-



Schema 33. Vereinfachter Mechanismus der photokatalytischen Umwandlung von CO<sub>2</sub> zu CO.

prozesse begünstigt sind.<sup>[257]</sup> Um diesen Rahmenbedingungen gerecht zu werden, wurde von MacDonnell et al. ein Rutheniumphotokatalysator entwickelt, der in der Lage ist, bis zu vier Elektronen zu speichern.<sup>[258]</sup> Allerdings erschienen zu dieser Idee, soweit es die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> betrifft, keine weiteren Veröffentlichungen. Charakteristisch für die Effizienz photokatalytischer Prozesse ist, abgesehen von der Ausbeute und dem TON-

Wert, die Angabe der Quantenausbeute  $\Phi$ . Diese ist definiert als der Quotient der Zahl an umgesetzten Molekülen CO<sub>2</sub> durch die Zahl an absorbierten Photonen. Das System von Lehn et al. erreicht eine Quantenausbeute von 0.012. Die gleiche Arbeitsgruppe berichtete später auch über [Re(bipy)(CO)<sub>3</sub>X] (X = Cl, Br), das sowohl als Photosensibilisator wie auch als Katalysator fungiert.<sup>[259,260]</sup> Diese Systeme erreichen Quantenausbeuten bis zu 0.14. Auch hier ist wieder die Bildung des einfach negativ geladenen Photosensibilisators durch Abfangen seines angeregten Zustandes mithilfe des Opferdonors der erste Schritt.<sup>[261]</sup> Dies führt zu einer instabilen 19-Valenzelektronenspezies, in der durch Dissoziation eines Liganden eine Koordinationsstelle frei wird.<sup>[260]</sup> Die Frage, welcher Ligand hierbei dissoziiert, wird in großer Breite in der Literatur diskutiert und ist in seinen mechanistischen Aspekten in einem kürzlich erschienenen Aufsatz zusammengefasst.<sup>[262]</sup> Abschließend lässt sich hierzu sagen, dass die Dissoziation des Liganden X von der einfach negativ geladenen Spezies des Photosensibilisators entscheidend für die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> ist. Eine weitere mechanistische Frage zielt – angesichts der Tatsache, dass die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO ein Zweielektronenprozess ist – auf den Ursprung des zweiten Elektrons ab. In diesem Zusammenhang wurde von Fujita et al. die zweikernige Spezies [ReC(O)ORe] als zentrales Intermediat identifiziert.<sup>[263]</sup>

In der Folge wurde der Komplex [Re(bipy)(CO)<sub>3</sub>-{P(OEt)<sub>3</sub>}]<sup>+</sup> von Ishitani et al. als der in diesem Zusammenhang aktivste Katalysator durch Modifikation der bekannten Rhenium(I)-Photosensibilisatoren erhalten, der eine Quantenausbeute von bis zu 0.38 erreicht, die allerdings stark von der Lichtintensität abhängt.<sup>[264]</sup> Verwendet man ein Gemisch aus [Re(bipy)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)]<sup>+</sup> und [Re{4,4'-(MeO)<sub>2</sub>bipy}(CO)<sub>3</sub>(POEt)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, lässt sich die Quantenausbeute auf bis zu 0.59 steigern.<sup>[265]</sup> Trotz dieser hohen Aktivität von Rheniumkatalysatoren ist es im Wesentlichen all diesen Komplexen gemein, dass sie nur im unteren Wellenlängengrenzbereich des sichtbaren Lichtes absorbieren – ein deutlicher Nachteil in Hinblick auf die Nutzung von Sonnenlicht als Energiequelle.<sup>[262]</sup>

Eine Lösung für dieses Problem liegt in der Verwendung von Rutheniumphotosensibilisatoren mit breiter Absorption im Spektrum des sichtbaren Lichtes. Hierfür wurde eine Reihe an Rutheniumkomplexen untersucht, die kovalent mit CO<sub>2</sub> koordinierenden Katalysatoren verknüpft sind.<sup>[266]</sup> Kimura et al. entwickelten eine Reihe von Nickel-Cyclam-Katalysatoren für die photokatalytische Reduktion von CO<sub>2</sub> (Abbildung 4).<sup>[267]</sup> Mangels ausreichender Selektivität für die Bildung von CO statt H<sub>2</sub> und wegen anderer, nicht näher

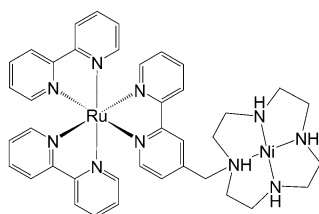
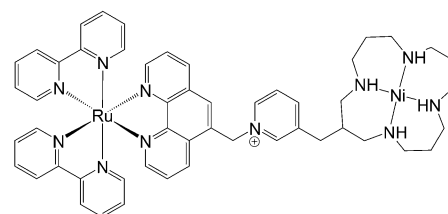
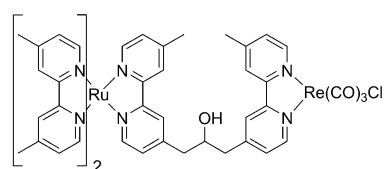


Abbildung 4. Ruthenium-Nickel-Dimetallkatalysatoren für die photolytische Reduktion von CO<sub>2</sub>.

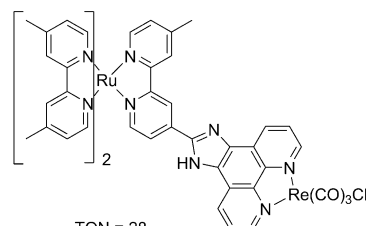


beschriebener Nebenreaktionen zeigen diese Komplexe jedoch nur sehr geringe Aktivität. Die Menge an gebildetem CO ist in all diesen Fällen substöchiometrisch zum eingesetzten Komplex.

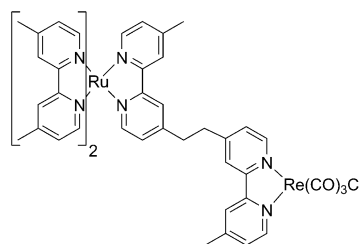
Ishitani et al. berichteten über die Verwendung kovalent verknüpfter, mehrkerniger Ruthenium-Rhenium-Komplexe in der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub>, mit dem Erfolg einer verbesserten Lichtausbeute im Spektrum des sichtbaren Lichtes und einer deutlich verbesserten Aktivität (Abbildung 5).<sup>[268]</sup> Entscheidend für Aktivität dieser intra-



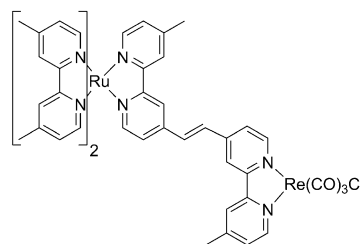
TON = 190



TON = 28



TON = 100



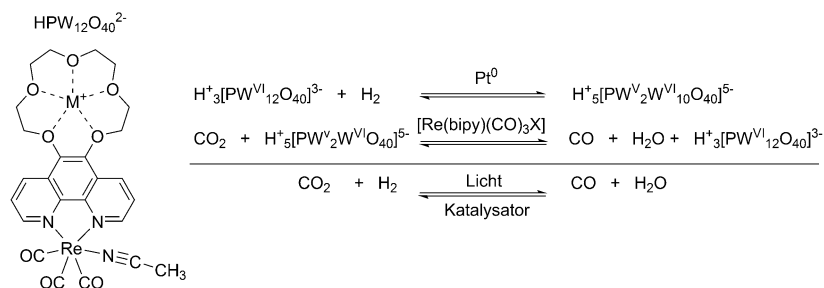
TON = 50

Abbildung 5. Dimetallphotokatalysatoren für die Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CO.

molekularen Komplexe ist die Gestalt der kovalenten Brücke zwischen Photosensibilisator und der CO<sub>2</sub> koordinierenden Untereinheit, die sowohl die spektroskopischen als auch die elektronischen Eigenschaften dieses supramolekularen Systems definiert.<sup>[269]</sup> Eine stark ausgeprägte elektronische Kommunikation durch den Brückenliganden verringert die photokatalytische Aktivität, obwohl sie den Elektronentransfer zwischen den Untereinheiten beschleunigt.<sup>[270]</sup> Alkylverbrückte Komplexe haben trotz ihrer schwächeren Wechselwirkungen zwischen den Untereinheiten deutlich höhere TON-Werte (Abbildung 5).

Es ist zu beachten, dass es außer dem Elektronentransfer zwischen Photosensibilisator und CO<sub>2</sub> koordinierendem Zentrum noch einen weiteren Elektronentransferschritt gibt – die Reduktion des optisch angeregten Photosensibilisators (Schema 33). In den meisten Veröffentlichungen stammen die Elektronen für diesen Reduktionsschritt von einem Opferdonor (meist Triethanolamin). In einem sehr aktuellen Bericht gelang es Neumann et al., diesen Opferdonor durch Wasserstoff zu ersetzen, was somit als Gesamtreaktion einer umgekehrten Wassergas-Shift-Reaktion entspricht (Schema 34).<sup>[271]</sup> Die Möglichkeit, Wasserstoff mit Polyoxometallaten in Gegenwart von Platin(0) zu oxidieren, war bereits literaturbekannt.<sup>[272]</sup> Durch Komplexierung des Keggin-Polyoxometallates mit einem Kronenether, der wiederum mit einem Rheniumphenanthrolinkomplex verknüpft ist, war es möglich, die Oxidation des Wasserstoffs (katalysiert durch das Polyoxometallat) mit der Reduktion von CO<sub>2</sub> (katalysiert vom Rhenium(I)-Phenanthrolin-Komplex) zu kombinieren.

Da das Maximum der Intensität des Sonnenlichtes bei 500 nm liegt, wird es in der weiteren Forschung wichtig sein, die herausragenden Eigenschaften von [Ru(bipy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-Komplexen (z.B. Absorption im sichtbaren Bereich, langlebige angeregte Zustände, stabil in wässrigem Medium ...) mit hochaktiven CO<sub>2</sub> koordinierenden Katalysatoren (z.B. Rhenium(I)-Komplexe) zu kombinieren. Der nächste Schritt wird die Kombination dieser Halbzellenreaktion mit Oxidationsreaktionen sein, die keinen Opferdonorcharakter aufweisen. Ein erster Schritt hierfür ist das Reaktionsschema gemäß Schema 34. Auf lange Sicht wird eines der großen Ziele die Kombination photokatalytischer CO<sub>2</sub>-Reduktion mit Wasseroxidation sein, auf dem Weg in Richtung künstlicher Photosynthese.



**Schema 34.** Photoreduktion von CO<sub>2</sub> durch H<sub>2</sub>, katalysiert durch einen Rhenium(I)-Phenanthrolin-Polyoxometallat-Hybridkomplex.

## 8. Zusammenfassung

Ist die aktuelle Forschung auf dem Weg, die globalen Probleme bezüglich der Verknappung fossiler Ressourcen zu lösen? Für eine großvolumige industrielle Umsetzung von CO<sub>2</sub> zu Massenchemikalien ist die heterogene Katalyse immer noch das Mittel der Wahl. Für komplexere Umsetzungen von CO<sub>2</sub> (Feinchemikalien, pharmazeutische Wirkstoffe usw.) sind diese Prozesse aber keinesfalls ausreichend selektiv. Der Großteil katalytischer Umsetzungen von CO<sub>2</sub> in homogener Phase, wie sie in diesem Aufsatz aufgeführt werden, basiert auf der Umsetzung mit hoch reaktiven Reaktionspartnern (Olefine, Acetylene, Epoxide usw.). Ungeachtet der Fülle an wissenschaftlichen Veröffentlichungen auf diesem Gebiet haben allerdings nur wenige davon das Potenzial für großvolumige Umsetzungen. Einige dieser Konzepte sind bereits über 30 Jahre alt, ohne dass bisher ein wirklicher Durchbruch erzielt wurde. Viele der Reaktionen basieren auf extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen, und die Produktverteilung ist häufig nicht selektiv. Die Insertion von CO<sub>2</sub> in Metal-Element-Bindungen ist bereits ein gut etabliertes Verfahren, doch scheint es eher für organische Spezialchemikalien von Interesse als für die breite Anwendung im Jahrestonnenmaßstab. Es muss sich noch zeigen, in welche Richtung die Forschung gehen wird und welche neuen Methoden für die Umsetzung von CO<sub>2</sub> in naher Zukunft aufkommen werden.

In Hinblick auf die Nachhaltigkeit ist es natürlich besonders erstrebenswert, Sonnenlicht als Energiequelle zu nutzen, wie dies bei der photokatalytischen Reduktion von CO<sub>2</sub> der Fall ist. Aber es bleibt zu beachten, dass die Bildung von CO auf diesem Weg bei weitem nicht effizient genug ist und in den meisten Fällen der Zugabe von Opferdonoren bedarf. Daher ist derzeit CO natürlich weitaus günstiger und auch einfacher im industrierelevanten Maßstab durch Dampf-Formierung mit Methan herzustellen.

Nach Meinung der Autoren wird die Hydrierung von CO<sub>2</sub> zu Massenchemikalien wie Methanol oder Methan in Zukunft definitiv eine der großen Herausforderungen der homogenen Katalyse sein. Beide Reaktionen sind exotherm (–91 bzw. –74 kJ mol<sup>–1</sup>), benötigen aber sehr hohe Anregungsenergien wegen des C=O-Bindungsbruchs und gehen mit der Bildung unerwünschter, stabiler Nebenprodukte (CO, Formiate usw.)

einher. In Hinblick auf diese Aktivierungsbarriere stehen sowohl heterogene als auch homogene Systeme eher am Anfang ihrer Entwicklung. Aktuell gibt es nur eine Handvoll Veröffentlichungen zu Homogenkatalysatoren, deren Aktivitäten jedoch gering sind.<sup>[273]</sup> Die Entwicklung eines Katalysatorsystems für die Umsetzung des überschüssigen Kohlendioxids zu Methanol oder Methan ist jedoch definitiv ein sehr erstrebenswertes Ziel, besonders in Hinblick auf die Suche nach alternativen Kohlenstoffquellen.



Diese Arbeit wurde unterstützt durch Award No. KSA-C0069/UK-C0020 von der King Abdullah University of Science and Technology (KAUST).

Eingegangen am 22. März 2011

- [1] C. Song, *Catal. Today* **2006**, *115*, 2–32.
- [2] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.
- [3] A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 681–698; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 661–678.
- [4] a) D. H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2063–2095; b) D. H. Gibson, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*–186, 335–355.
- [5] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257–284.
- [6] X. Lin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 27–59.
- [7] D. A. Palmer, R. van Eldik, *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 651–731.
- [8] I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757–1759.
- [9] a) K. Huang, C.-L. Sun, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2435–2452; b) S. N. Riduan, Y. Zhang, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3347–3357; c) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992; d) J. Louie, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 605–623.
- [10] M. Aresta, F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 636–637.
- [11] H. Hoberg, S. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, C28–C30.
- [12] H. Hoberg, S. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, C51–C53.
- [13] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, L. Andersen, O. Lindqvist, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 99–107.
- [14] H. Hoberg, A. Ballestros, A. Sigan, C. Jegat, A. Milchereit, *Synthesis* **1991**, 395–398.
- [15] K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1001–1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 943–953.
- [16] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 581–582.
- [17] H. Hoberg, S. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger, M. J. Romão, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 203–224.
- [18] I. Pápai, G. Schubert, I. Mayer, G. Besenyi, M. Aresta, *Organometallics* **2004**, *23*, 5252–5259.
- [19] W. H. Bernskoetter, B. T. Tyler, *Organometallics* **2011**, *30*, 520–527.
- [20] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, C41–C43.
- [21] E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler, D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *483*, 63–68.
- [22] J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golič, E. Dinjus, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 81–87.
- [23] A. Graët, L. Sinault, M. B. Fusaro, A.-L. Vallet, C. Seu, J. L. Kilgore, M. M. Baum, *Organometallics* **2010**, *29*, 1997–2000.
- [24] H. Hoberg, D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *255*, C15–C17.
- [25] H. Hoberg, D. Schaefer, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 313–320.
- [26] H. Hoberg, B. Apoteker, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *270*, C15–C17.
- [27] H. Hoberg, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 321–326.
- [28] H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 819–820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 810–811.
- [29] H. Hoberg, K. Jenni, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *322*, 193–201.
- [30] H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 141–142; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 153–155.
- [31] M. Takimoto, M. Kawamura, M. Mori, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2599–2601.
- [32] M. Takimoto, M. Kawamura, M. Mori, *Synthesis* **2004**, 791–795.
- [33] W. A. Herrmann in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Bd. 3 (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 1297–1304.
- [34] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, C38–C40.
- [35] H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 799–800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 771–773.
- [36] R. Alvarez, E. Carmona, D. J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M. L. Poveda, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5529–5531.
- [37] A. Galindo, A. Pastor, P. J. Pérez, E. Carmona, *Organometallics* **1993**, *12*, 4443–4451.
- [38] G. Schubert, I. Pápai, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14847–14858.
- [39] T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7448–7456.
- [40] R. Fischer, J. Langer, A. Malassa, D. Walther, H. Görls, G. Vaughan, *Chem. Commun.* **2006**, 2510–2512.
- [41] R. Fischer, B. Nestler, H. Schütz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 111–114.
- [42] J. Langer, R. Fischer, H. Görls, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2952–2962.
- [43] J. Langer, R. Fischer, H. Görls, D. Walther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2257–2264.
- [44] D. C. Graham, C. Mitchell, M. I. Bruce, G. F. Metha, J. H. Bowie, M. A. Buntine, *Organometallics* **2007**, *26*, 6784–6792.
- [45] M. Aresta, C. Pastore, P. Giannoccaro, G. Kovács, A. Dibenedetto, I. Pápai, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 9028–9034.
- [46] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reichhardt, S. Vagin, B. Rieger, *Organometallics* **2010**, *29*, 2199–2202.
- [47] S. Y. T. Lee, M. Cokoja, M. Drees, Y. Li, J. Mink, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *ChemSusChem*, im Druck.
- [48] Y. Inoue, T. Hibi, M. Satake, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 982.
- [49] P. Binger, H.-J. Weintz, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 654–665.
- [50] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 747–764.
- [51] D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 135–174.
- [52] G. Wilke, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 10–20; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 105–115.
- [53] Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 605–606.
- [54] A. Musco, C. Perego, V. Tartari, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *28*, L147–L148.
- [55] P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 144–145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 124–125.
- [56] T. Hung, P. W. Jolly, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *190*, C5–C7.
- [57] Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2375–2378.
- [58] H. Hoberg, S. Groß, A. Milchereit, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 567–569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 571–572.
- [59] D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist, L. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *286*, 103–114.
- [60] A. Behr, U. Kanne, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *317*, C41–C44.
- [61] J. Langer, D. Walther, H. Görls, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4874–4881.
- [62] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchreit, S. Gross, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, C17–C19.
- [63] H. Hoberg, D. Bärhausen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, C7–C11.
- [64] A. Döhring, P. W. Jolly, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3021–3024.

- [65] A. Behr, K.-D. Juszak, W. Keim, *Synthesis* **1983**, 574.
- [66] A. Behr, K.-D. Juszak, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 263–268.
- [67] A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 991–1015.
- [68] a) A. Behr, M. Becker, T. Beckmann, L. Johnen, J. Leschinski, S. Reyer, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 3652–3669; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3598–3614; b) A. Behr, G. Henze, *Green Chem.* **2011**, 13, 25–39.
- [69] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3207–3212.
- [70] A. Behr, R. He, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, C69–C72.
- [71] E. Dinjus, W. Leitner, *Appl. Organomet. Chem.* **1995**, 9, 43–50.
- [72] A. Behr, P. Bahke, B. Klinger, M. Becker, *J. Mol. Catal. A* **2007**, 267, 149–156.
- [73] E. Oblinger, J. Montgomery, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9065–9066.
- [74] Y. Sato, T. Takanashi, M. Mori, *Organometallics* **1999**, 18, 4891–4893.
- [75] M. Mori, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 4981–4993.
- [76] M. Takimoto, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2895–2896.
- [77] M. Takimoto, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10008–10009.
- [78] M. Takimoto, Y. Nakamura, K. Kimura, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5956–5957.
- [79] K. Shimizu, M. Takimoto, Y. Sato, M. Mori, *Org. Lett.* **2005**, 7, 195–197.
- [80] K. Shimizu, M. Takimoto, M. Mori, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2323–2325.
- [81] K. Shimizu, M. Takimoto, M. Mori, Y. Sato, *Synlett* **2006**, 3182–3184.
- [82] C. M. Williams, J. B. Johnson, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14936–14937.
- [83] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1977**, 855–856.
- [84] P. Albano, M. Aresta, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 190, 243–246.
- [85] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1978**, 633–634.
- [86] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama, H. Hashimoto, *Chem. Bull. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 3320–3333.
- [87] T. Tsuda, R. Sumiya, T. Saegusa, *Synth. Commun.* **1987**, 17, 147–154.
- [88] T. Tsuda, S. Morikawa, R. Sumiya, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3140–3145.
- [89] T. Tsuda, S. Morikawa, N. Hasekawa, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2978–2981.
- [90] D. Walther, H. Schönberg, E. Dinjus, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 377–388.
- [91] D. Walther, G. Bräunlich, R. Kempe, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, 109–119.
- [92] G. Burkhardt, H. Hoberg, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 76.
- [93] D. C. Graham, M. I. Bruce, G. F. Metha, J. H. Bowie, M. A. Buntine, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2703–2710.
- [94] J. Louie, J. E. Gibby, M. V. Farnworth, T. N. Tekavec, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12188–12189.
- [95] T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7431–7437.
- [96] E. Duñach, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 239–246.
- [97] S. Dérien, E. Duñach, J. Périchon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8447–8454.
- [98] S. Dérien, J.-C. Clinet, E. Duñach, J. Périchon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 549–550.
- [99] Y. Fukue, S. Oi, Y. Inoue, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2091.
- [100] N. Eghbali, J. Eddy, P. T. Anastas, *J. Org. Chem.* **1999**, 73, 6932–6935.
- [101] W.-J. Yoo, C.-J. Li, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1503–1506.
- [102] H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhardt, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, C21–C24.
- [103] H. Hoberg, D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 383–387.
- [104] S. Saito, S. Nakagawa, T. Koizumi, K. Hirayama, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3975–3978.
- [105] M. Takimoto, K. Shimizu, M. Mori, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3345–3347.
- [106] Y. Six, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1157–1171.
- [107] M. Aoki, M. Kaneko, S. Izumi, K. Ukai, N. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2004**, 2568–2569.
- [108] J. Langer, M. Gärtner, H. Görls, D. Walther, *Synthesis* **2006**, 2697–2706.
- [109] M. Takimoto, T. Mizuno, M. Mori, Y. Sato, *Tetrahedron* **2006**, 62, 7589–7597.
- [110] K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer, W. Larbig, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 629, 251–256.
- [111] a) G. Zweifel, R. B. Steele, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2754–2755; b) G. Zweifel, R. B. Steele, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 5085–5086.
- [112] J. J. Eisch, M. W. Foxton, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, P7–P8.
- [113] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 26, 357–372.
- [114] I. S. Kolomnikov, A. O. Gusev, T. S. Belopotapova, M. K. Grigoryan, T. V. Lysak, Y. T. Struchkov, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 69, C10–C12.
- [115] X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181, 27–59.
- [116] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 257–284.
- [117] H. Sugimoto, I. Kawata, H. Taniguchi, Y. Fujiwara, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 266, C44–C46.
- [118] M. Shi, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5057–5058.
- [119] R. Johansson, M. Jaranmark, O. F. Wendt, *Organometallics* **2005**, 24, 4500–4502.
- [120] M. T. Johnson, R. Johansson, M. V. Kondrashov, G. Steyl, M. S. G. Ahlquist, A. Roodt, O. F. Wendt, *Organometallics* **2010**, 29, 3521–3529.
- [121] R. Johansson, O. F. Wendt, *Dalton Trans.* **2007**, 488–492.
- [122] J. Wu, N. Hazari, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1069–1071.
- [123] K. Ukai, M. Aoki, J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8706–8707.
- [124] L. Dang, Z. Lin, T. Marder, *Organometallics* **2010**, 29, 917–927.
- [125] J. Takaya, S. Tadami, K. Ukai, N. Iwasawa, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2697–2700.
- [126] T. Ohishi, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5876–5879; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5792–5795.
- [127] a) H. Ochiai, M. Jang, K. Hirano, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2681–2683; b) C. S. Yeung, V. M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7826–7827.
- [128] a) J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15254–15255; b) M. North, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 4166–4168; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 4104–4105.
- [129] A. Correa, R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 15974–15975.
- [130] a) S. Gaillard, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2742–2744; b) P. Lu, T. C. Boorman, A. M. Z. Slawin, I. Larrosa, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 5580–5581.
- [131] I. I. F. Boogaerts, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 8858–8859.
- [132] S. Dupuy, F. Lazreg, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5455–5457.
- [133] I. I. F. Boogaerts, G. C. Fortman, M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 8856–8859; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8674–8677.

- [134] L. Zhang, J. Cheng, T. Ohishi, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8852–8855; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8670–8673.
- [135] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196–17197.
- [136] L. J. Gooßen, N. Rodriguez, F. Manjolinho, P. P. Lange, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2913–2917.
- [137] D. Yu, Y. Zhang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 20184–20189.
- [138] T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 543–547; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 523–527.
- [139] *Carbon Dioxide Recovery and Utilization* (Hrsg.: M. Aresta), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**.
- [140] P. G. Jessop in *Handbook of Homogeneous Hydrogenation, Bd. 1* (Hrsg.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 489–511.
- [141] Y. Himeda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3927–3941.
- [142] P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425–2442.
- [143] W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391–2405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2207–2221.
- [144] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 259–272.
- [145] E. Dinjus, E. Fornika, S. Pitter, T. Zevaco in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Bd. 3* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, S. 1189–1213.
- [146] O. Kröcher, R. A. Köppel, A. Baiker, *Chem. Commun.* **1997**, 453–454.
- [147] A. Jansen, S. Pitter, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *217*, 41–45.
- [148] Y. Musashi, S. Sakaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3867–3877.
- [149] a) A. Urakawa, M. Iannuzzi, J. Hutter, A. Baiker, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6828–6840; b) C. Bo, A. Dedieu, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 304–309; c) S. Sakaki, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2583–2590.
- [150] Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863–864.
- [151] J.-C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5117–5124.
- [152] E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 623–624.
- [153] T. Burgemeister, F. Kastner, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 781–783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 739–741.
- [154] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 257–266.
- [155] a) R. Fornika, H. Görls, B. Seemann, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1479–1481; b) K. Angermund, W. Baumann, E. Dinjus, R. Fornika, H. Görls, M. Kesler, C. Krüger, W. Leitner, F. Lutz, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 755–764.
- [156] C. P. Lau, Y. Z. Chen, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *101*, 33–36.
- [157] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, *368*, 231–233.
- [158] P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 344–355.
- [159] P. Munshi, A. D. Main, J. C. Linehan, C.-C. Tai, P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7963–7971.
- [160] F. Gassner, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1465–1466.
- [161] F. Joó, G. Laurenczy, L. Nádasdi, J. Elek, *Chem. Commun.* **1999**, 971–972.
- [162] J. Elek, L. Nádasdi, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joó, *Appl. Catal. A* **2003**, *255*, 59–67.
- [163] G. Kovács, G. Schubert, F. Joó, I. Pápai, *Catal. Today* **2006**, *115*, 53–60.
- [164] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, H. Arakawa, K. Kasuga, *Organometallics* **2004**, *23*, 1480–1483.
- [165] Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *Organometallics* **2007**, *26*, 702–712.
- [166] M. Erlandsson, V. R. Landaeta, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, A. D. Phillips, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 620–627.
- [167] S. Sanz, A. Azua, E. Peris, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6339–6343.
- [168] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14168–14169.
- [169] C. Federsel, R. Jackstell, A. Boddien, G. Laurenczy, M. Beller, *ChemSusChem* **2010**, *3*, 1048–1050.
- [170] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6392–6395; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6254–6257.
- [171] D. Ballivet-Tkachenko, S. Sorokina in *Carbon Dioxide Recovery and Utilization* (Hrsg.: M. Aresta), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**, S. 261–277.
- [172] T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.* **2009**, 1312–1330.
- [173] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2365–2387.
- [174] a) M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3256–3261; b) M. Aresta, A. Dibenedetto, L. Gianfrat, C. Pastore, *Appl. Catal. A* **2003**, *255*, 5–11; c) M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Pastore, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *257*, 149–153.
- [175] M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, I. Pápai, G. Schubert, *Top. Catal.* **2006**, *40*, 71–81.
- [176] a) T. Sakakura, Y. Saito, M. Okano, J.-C. Choi, T. Sako, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7095–7096; b) D. Ballivet-Tkatchenko, S. Chambrey, R. Keiski, R. Ligabue, L. Plasseraud, P. Richard, H. Turunen, *Catal. Today* **2006**, *115*, 80–87.
- [177] D. Ballivet-Tkatchenko, A. Dibenedetto in *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Hrsg.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, S. 169–205.
- [178] N. Takeda, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1377–1381.
- [179] A. Decortes, A. M. Castilla, A. W. Kleij, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10016–10032; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9822–9837.
- [180] L.-N. He, J.-Q. Wang, J.-L. Wang, *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2069–2080.
- [181] a) J. Meléndez, M. North, P. Villuendas, *Chem. Commun.* **2009**, 2577–2579; b) W. Clegg, R. W. Harrington, M. North, R. Pasquale, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6828–6843.
- [182] X.-B. Lu, Y.-J. Zhang, K. Jin, L.-M. Luo, H. Wang, *J. Catal.* **2004**, *227*, 537–541.
- [183] X.-B. Lu, Y.-J. Zhang, B. Liang, X. Li, H. Wang, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *210*, 31–34.
- [184] X.-B. Lu, X.-J. Feng, R. He, *Appl. Catal. A* **2002**, *234*, 25–33.
- [185] R. L. Paddock, S. B. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498–11499.
- [186] X.-B. Lu, B. Liang, Y.-J. Zhang, Y.-Z. Tian, Y.-M. Wang, C.-X. Bai, H. Wang, R. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3732–3733.
- [187] C.-X. Miao, J.-Q. Wang, Y. Wu, Y. Du, L.-N. He, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 236–241.
- [188] H. Jing, S. K. Edulji, J. M. Gibbs, C. L. Stern, H. Zhou, S. B. Nguyen, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4315–4327.
- [189] Y.-M. Shen, W.-L. Duan, M. Shi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1559–1562.
- [190] W. J. Kruper, D. V. Dellar, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 725–727.
- [191] K. Kasuga, N. Kabata, T. Kato, T. Sugimori, M. Handa, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *278*, 223–225.
- [192] D. Ji, X. Lu, R. He, *Appl. Catal. A* **2000**, *203*, 329–333.
- [193] J. E. Dengler, M. W. Lehenmeier, S. Klaus, C. E. Anderson, E. Herdtweck, B. Rieger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 336–343.
- [194] a) J. Melendez, M. North, R. Pasquale, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3323–3326; b) M. North, P. Villuendas, C. Young, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11454–11457; c) M. North, R. Pasquale, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2990–2992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2946–2948.



- [195] a) A. Decortes, A. W. Kleij, *ChemCatChem* **2011**, 3, 831–834; b) A. Decortes, M. M. Belmonte, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4580–4582.
- [196] D. J. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 10765–10780.
- [197] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 155–174.
- [198] F. Li, C. Xia, L. Xu, W. Sun, G. Chen, *Chem. Commun.* **2003**, 2042–2043.
- [199] H. S. Kim, J. Y. Bae, J. S. Lee, O.-S. Kwon, P. Jelliarako, S. D. Lee, S.-H. Lee, *J. Catal.* **2005**, 232, 80–84.
- [200] D. J. Darensbourg, P. Ganguly, D. R. Billodeaux, *Organometallics* **2004**, 23, 6025–6030.
- [201] R. Srivastava, T. H. Bennur, D. Srinivas, *J. Mol. Catal. A* **2005**, 226, 199–205.
- [202] M. L. Man, K. C. Lam, W. N. Sit, S. M. Ng, Z. Zhou, Z. Lin, C. P. Lau, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 1004–1015.
- [203] D. J. Darensbourg, A. Horn, A. I. Moncada, *Green Chem.* **2010**, 12, 1376–1379.
- [204] A. W. Miller, S. B. Nguyen, *Org. Lett.* **2004**, 6, 2301–2304.
- [205] Y. Sasaki, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1573–1574.
- [206] Y. Inoue, J. Ishikawa, M. Taniguchi, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 1204–1206.
- [207] Y. Gu, F. Shi, Y. Deng, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 391–394.
- [208] W. Yamada, Y. Sugawara, H. M. Cheng, T. Ikeno, T. Yamada, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 2604–2607.
- [209] S. Yoshida, K. Fukui, S. Kikuchi, T. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4072–4073.
- [210] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.* **1969**, 130, 210–220.
- [211] S. Klaus, M. W. Lehenmeier, C. E. Anderson, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 1460–1479.
- [212] M. R. Kember, A. Buchard, C. K. Williams, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 141–163.
- [213] G. W. Coates, D. R. Moore, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 6784–6806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618–6639.
- [214] H. Sugimoto, S. Inoue, *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, 42, 5561–5573.
- [215] W. Kuran, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 919–992.
- [216] a) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, 28, 7577–7579; b) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgoda, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 107–116.
- [217] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2711–2714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2599–2602.
- [218] D. J. Darensbourg, S. A. Niegozda, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4690–4698.
- [219] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14026–14038.
- [220] D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, D. R. Billodeaux, *Organometallics* **2005**, 24, 144–148.
- [221] Z. Qin, C. M. Thomas, S. Lee, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5642–5645; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5484–5487.
- [222] C. T. Cohen, T. Chu, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10869–10878.
- [223] R. Eberhardt, M. Allmendinger, B. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 194–196.
- [224] X.-B. Lu, L. Shi, Y.-M. Wang, R. Zhang, Y.-J. Zhang, X.-J. Peng, Z.-C. Zhang, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1664–1674.
- [225] K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 7432–7435; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7274–7277.
- [226] S. S. J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, B. Y. Lee, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7416–7419; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7306–7309.
- [227] K. Nakano, M. Nakamura, K. Nozaki, *Macromolecules* **2009**, 42, 6972–6980.
- [228] K. Nakano, S. Hashimoto, M. Nakamura, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4970–4973; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4868–4871.
- [229] S. I. Vagin, R. Reichardt, S. Klaus, B. Rieger, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14367–14369.
- [230] M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11018–11019.
- [231] D. R. Moore, M. Cheng, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738–8749.
- [232] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 2711–2714; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2599–2602.
- [233] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14284–14285.
- [234] D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11911–11924.
- [235] S. D. Allen, D. R. Moore, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 137–148.
- [236] D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12487–12496.
- [237] a) R. Eberhardt, M. Allmendinger, G. A. Luinstra, B. Rieger, *Organometallics* **2003**, 22, 211–214; b) M. W. Lehenmeier, C. Bruckmeier, S. Klaus, J. E. Dengler, P. Deglmann, A.-K. Ott, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 8858–8869.
- [238] Y. Xiao, Z. Wang, K. Ding, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3668–3678.
- [239] K. Nakano, K. Nozaki, T. Hiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 5501–5510.
- [240] K. Nakano, T. Hiyama, K. Nozaki, *Chem. Commun.* **2005**, 1871–1873.
- [241] B. Y. Lee, H. Y. Kwon, S. Y. Lee, S. J. Na, S. Han, H. Yun, H. Lee, Y.-W. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 3031–3037.
- [242] T. Bok, H. Yun, B. Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 4228–4237.
- [243] M. R. Kember, P. D. Knight, P. T. R. Reung, C. K. Williams, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 949–951; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 931–933.
- [244] D. V. Vitanova, F. Hampel, K. C. Hultsch, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5182–5197.
- [245] D. Cui, M. Nishiura, Z. Hou, *Macromolecules* **2005**, 38, 4089–4095.
- [246] G. A. Luinstra, G. R. Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 6298–6314.
- [247] a) A. Parkin, J. Seravalli, K. A. Vincent, S. W. Ragsdale, F. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10328–10329; b) W. Shin, S. H. Lee, J. W. Shin, S. P. Lee, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14688–14689.
- [248] J. Costamagna, G. Ferraudi, J. Canales, J. Vargas, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 221–248.
- [249] M. Rakowski DuBois, D. L. DuBois, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1974–1982.
- [250] Aktuelle Aufsätze über die heterogene photokatalytische CO<sub>2</sub>-Reduktion: a) K. Iizuka, Y. Kojima, A. Kudo, *Shokubai* **2009**, 51, 228–233; b) M. Anpo, T.-H. Kim, M. Matsuoka, *Catal. Today* **2009**, 142, 114–124; c) J. Wu, *Woodhead Publ. Ser. Energy* **2010**, 8, 463–501; d) K. Kočí, L. Obalová, Z. Lacný, *Chem. Pap.* **2008**, 62, 1–9; e) G. R. Dey, *J. Nat. Gas Chem.* **2007**, 16, 217–226; f) P. Usubharatana, D. McMartin, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 2558–2568.
- [251] H. D. Gafney, A. W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 8238–8239.
- [252] a) P. Du, J. Schneider, P. Jarosz, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7726–7727; b) P. Du, J. Schneider, F. Li, W. Zhao, U. Patel, F. N. Castellano, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 5056–5058.



- [253] a) J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. Anderson, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7502–7510; b) E. D. Cline, S. E. Adamson, S. Bernhard, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10378–10388.
- [254] Y. Miyake, N. Nakajima, K. Sasaki, R. Saito, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2009**, *28*, 5240–5243.
- [255] a) M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1345–1384; b) J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1982**, *79*, 701–704.
- [256] E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185*, 373–384.
- [257] M. Aresta in *Activation of Small Molecules* (Hrsg.: W. B. Tolman), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 1–41.
- [258] R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell, S. Serroni, S. Campagna, K. Rajeshwar, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3317–3319; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3185–3187.
- [259] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 536–538.
- [260] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 1990–2012.
- [261] a) C. Kutal, M. A. Weber, G. Ferraudi, D. Geiger, *Organometallics* **1985**, *4*, 2161–2166; b) K. Kalyanasundaram, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 2401–2415; c) C. Kutal, A. J. Corbin, G. Ferraudi, *Organometallics* **1987**, *6*, 553–557.
- [262] H. Takeda, O. Ishitani, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 346–354.
- [263] Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brundschwig, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11976–11987.
- [264] H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *96*, 171–174.
- [265] a) P. Kurz, B. Probst, B. Springler, R. Alberto, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2966–2974; b) H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2023–2031.
- [266] A. Inagaki, M. Akita, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 1220–1239.
- [267] a) E. Kimura, X. Bu, M. Shionoya, S. Wada, S. Maruyama, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4542–4546; b) E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, Y. Okazaki, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 770–778; c) E. Kimura, S. Wada, M. Shionoya, T. Takahashi, Y. Litaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 397–398.
- [268] a) B. Gholamkhash, H. Mametsuka, K. Koike, T. Tanabe, M. Furue, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2326–2336; b) S. Sato, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2007**, *6*, 454–461; c) K. Koike, S. Naito, S. Sato, Y. Tamaki, O. Ishitani, *J. Photochem. Photobiol. A* **2009**, *207*, 109–114.
- [269] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553–3590.
- [270] a) E. C. Glazer, D. Magde, Y. Tor, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4190–4192; b) Z. Y. Bian, K. Sumi, M. Furue, S. Sato, K. Koike, O. Ishitani, *Dalton Trans.* **2009**, 983–993; c) Z. Y. Bian, K. Sumi, M. Furue, S. Sato, K. Koike, O. Ishitani, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10801–10803; d) Z. Y. Bian, S. M. Chi, L. Li, W. Fu, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7884–7887.
- [271] J. Ettedgui, Y. Diskin-Posner, L. Weiner, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 188–190.
- [272] a) M. Misono, *Catal. Rev.* **1987**, *29*, 269–321; b) N. Mizuno, K. Katamura, Y. Yoneda, M. Misono, *J. Catal.* **1983**, *83*, 384–392; c) V. Kogan, Z. Aizenshtat, R. Neumann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3551–3554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3331–3334.
- [273] a) T. Matsuo, H. Kawaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12362–12363; b) A. E. Ashley, A. L. Thompson, D. O'Hare, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 10023–10027; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9839–9843; c) G. Ménard, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1796–1797; d) S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3372–3375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322–3325.