

Imidazolsysteme zur CO₂-Abscheidung und photochemischen Reduktion

Sibo Wang und Xinchun Wang*

Carbene · CO₂-Fixierung · Ionische Flüssigkeiten ·
Metall-organische Gerüstverbindungen ·
Photokatalyse

Ionische Flüssigkeiten (ILs, ionic liquids) auf Imidazoliumbasis, N-heterocyclische Imidazolylidencarbene (NHCs) und zeolithische Imidazolatgerüste (ZIFs, zeolitic imidazolate frameworks) sind Imidazolat-Strukturmodule, die für Anwendungen in der Abscheidung und Umwandlung von CO₂ umfassend untersucht wurden. In diesem Kurzaufsatz werden die jüngsten Fortschritte bei der Abscheidung, Aktivierung und photochemischen Reduktion von CO₂ mit diesen drei Imidazolat-Bausteinen – von homogenen molekularen Einheiten (ILs und NHCs) bis zu heterogenen kristallinen Gerüsten (ZIFs) – zusammengefasst. Die erreichten Entwicklungen und verbleibenden Hindernisse bei der Anwendung von Imidazolat-Strukturmodulen in der CO₂-Nutzung werden beurteilt, wobei der Schwerpunkt auf der CO₂-Photoredoxkatalyse liegt.

1. Einführung

In der Natur fangen grüne Pflanzen effizient Sonnenlicht ein, um CO₂ und Wasser durch Photosynthese, in einer Reihe von Kaskadenreaktionen, die durch spezifische Metalloenzyme katalysiert werden, in Kohlenwasserstoffe und O₂ umzuwandeln.^[1] Fossile Brennstoffe entstanden in Zeiträumen von Millionen Jahren durch den Vorgang der Photosynthese und liefern gegenwärtig den Großteil unserer benötigten Energie. Insbesondere seit der industriellen Revolution wurden jedoch enorme Mengen fossiler Brennstoffe verbraucht, und die damit verbundene Verbrennung hat zu einem Anstieg der CO₂-Konzentration in der Atmosphäre mit bekannten Folgen für das Klima geführt.

Die weltweite Energieverknappung steht zunehmend im Fokus der Wissenschaften.^[2] Die Nutzung erneuerbarer Energien als Alternative zu fossilen Brennstoffen und die Senkung der CO₂-Emissionen sind wesentliche Herausforderungen, denen die moderne Gesellschaft gegenübersteht. Die durch Sonnenlicht bewirkte photokatalytische CO₂-Re-

duktion, entsprechend einer künstlichen Photosynthese zur Erzeugung energetischer Moleküle (z. B. CO, HCOOH, CH₃OH und CH₄), gilt als eine der aussichtsreichsten Lösungen und könnte beide der oben erwähnten Probleme gleichzeitig lösen.^[3]

Allerdings ist die photokatalytische CO₂-Reduktion aufgrund der großen Stabilität des linearen CO₂-Moleküls eine anspruchsvolle Aufgabe.^[4] Die effiziente Umwandlung von CO₂ erfordert einen Katalysator, der die Abscheidung, Aktivierung und anschließende Reduktion von CO₂-Molekülen durch protonengekoppelten Mehrelektronentransfer – zur Verhinderung der Bildung thermodynamisch ungünstiger energiereicher Zwischenstufen – ermöglicht.^[5] Die Suche nach photokatalytischen Materialien zur CO₂-Umwandlung richtete sich vorwiegend auf herkömmliche metallische Halbleiter^[6] und metalldotierte Zeolithe^[7] sowie edelmetallhaltige Komplexe.^[8]

Neuere Entwicklungen in der CO₂-Nutzung mithilfe von Organokatalysatoren^[9] und Metall-organischen Gerüsten (MOFs, metal-organic frameworks),^[10] die Imidazolat-Strukturmodule als polyfunktionelle organische Gruppen zur Abscheidung, Aktivierung und photochemischen Reduktion von CO₂ enthalten, sind auf großes Interesse gestoßen. In der Literatur findet sich jedoch keine aktuelle Übersicht zur Verwendung von Imidazolat-Strukturmodulen zum CO₂-Management, insbesondere zur photochemischen CO₂-Fixierung mit sichtbarem Licht unter milden Reaktionsbedingungen.

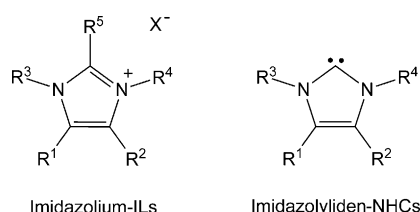
In diesem Kurzaufsatz geben wir eine Zusammenfassung der jüngsten Fortschritte bei drei Arten von Imidazolat-Strukturmodulen, die als Bausteine für Systeme zur CO₂-Nutzung verwendet wurden: ionische Flüssigkeiten (ILs) auf Imidazoliumbasis, N-heterocyclische Imidazolylidencarbene

[*] S. Wang, Prof. X. Wang
State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment
College of Chemistry, Fuzhou University
Fuzhou 350002 (China)
E-Mail: xcwang@fzu.edu.cn
Homepage: <http://wanglab.fzu.edu.cn>

(NHCs) und zeolithische Imidazolatgerüste (ZIFs). Wir glauben, dass eine solche Übersicht helfen kann, Perspektiven für zukünftige Entwicklungen in der photochemischen CO_2 -Umwandlung aufzuzeigen. Vorausgegangene Übersichtsartikel, in denen spezifische Aspekte der CO_2 -Nutzung unter teilweiser Einbeziehung von Imidazolat-Strukturmotiven erwähnt wurden, können einige detailliertere Informationen liefern, die über den Rahmen dieses Kurzaufsatzes hinausgehen.^[9,10a,11]

2. Imidazolat-Struktur motive von Imidazolium-ILs, Imidazolylden-NHCs und ZIFs

1) Imidazolium-ILs^[12] als eine Klasse von homogenen molekularen Bausteinen mit Imidazolat-Strukturmotiven sind geschmolzene Salze, die durch die schwache Verknüpfung der großen organischen Imidazolationen und anorganischen/organischen Anionen mit delokalisierte Ladung gebildet werden (Schema 1). Imidazolium-ILs besitzen spezifische



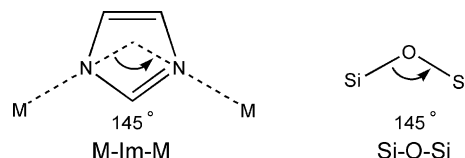
Schema 1. Allgemeine Struktur von Imidazolium-ILs und Imidazolylden-NHCs.

sche Eigenschaften, wie geringe Flüchtigkeit, hohe Beständigkeit, hohe Ionenleitfähigkeit, hohe Polarität und gutes Lösungsvermögen für viele Verbindungen. Deshalb haben diese ILs in verschiedenen Gebieten wie der Stofftrennung, der Katalyse, der Materialsynthese und der photoelektrischen Konversion Anwendung gefunden.^[13]

2) Imidazolylden-NHCs sind organische molekulare Bausteine mit Imidazolat-Strukturmotiv, die üblicherweise aus den entsprechenden Imidazolium-ILs durch Deprotonierung an der C2-Position abgeleitet werden (Schema 1).^[14] Wegen ihrer vielfältigen chemischen Funktionen fanden Imidazolylden-NHCs in den letzten Jahren große Beachtung

bei der Abscheidung, Aktivierung und Umwandlung von CO_2 ^[9a] sowie bei der Katalyse und anderen Anwendungen.^[15]

3) ZIFs^[16] sind poröse kristalline MOF-Materialien, die aus tetraedrisch koordinierten Übergangsmetallionen (z. B. Zn oder Co) und Imidazolat(Im)-Liganden hergestellt werden. Damit steht eine Klasse heterogener Bausteine mit Imidazolat-Strukturmotiven zur Verfügung. Der Winkel der M-Im-M-Brücke bei ZIFs ähnelt dem Si-O-Si-Winkel bei Zeolithen (Schema 2), was zu einer großen Zahl von Zeolith-



Schema 2. M-Im-M-Winkel in ZIFs und Si-O-Si-Winkel in Zeolithen.

artigen tetraedrischen Topologien führt. Neben der hohen thermischen und chemischen Beständigkeit zeichnen sich ZIFs durch eine permanente Porosität aus, was dazu geführt hat, dass die Verwendung von ZIFs zur Abscheidung, Abtrennung und Umwandlung von CO_2 viel Beachtung gefunden hat.^[17] Besonders die Anwendung von ZIFs zur photochemischen CO_2 -Spaltung für die Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie hat sich zu einem aktiven Forschungsgebiet entwickelt.^[10a,18]

3. Imidazolium-ILs zur Abscheidung, Aktivierung und photochemischen Reduktion von CO_2

3.1. Imidazolium-ILs zur CO_2 -Abscheidung

Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass Imidazolium-ILs über ein hohes Vermögen zur Abscheidung von CO_2 verfügen.^[19] Brennecke und Mitarbeiter fanden, dass CO_2 in 1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat ([BMIM][PF₆]) gut löslich ist, mit einem Molenbruch von 0.6 bei 8 MPa. Dagegen lösten sich die ILs selbst bei 40 MPa nicht nennenswert in der CO_2 -reichen Phase.^[20] Die Absorption von CO_2 in [BMIM][PF₆] war reversibel, und nach Entfernung des gelösten CO_2 blieb die reine IL zurück. Diese Be-



Xinchen Wang ist Professor am State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment am College of Chemistry der Fuzhou University. Er erhielt seinen B.S. an der Fuzhou University und promovierte an der Chinese University of Hong Kong. Anschließend war er Postdoktorand an der Tokyo University, Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung und Gruppenleiter am Max-Planck-Institut für Kolloide und Grenzflächen. Seine Forschungsinteressen gelten der Entwicklung von kovalenten Kohlenstoffnitriden und MOFs zur photokatalytischen Wasserspaltung, CO_2 -Reduktion und Organokatalyse.

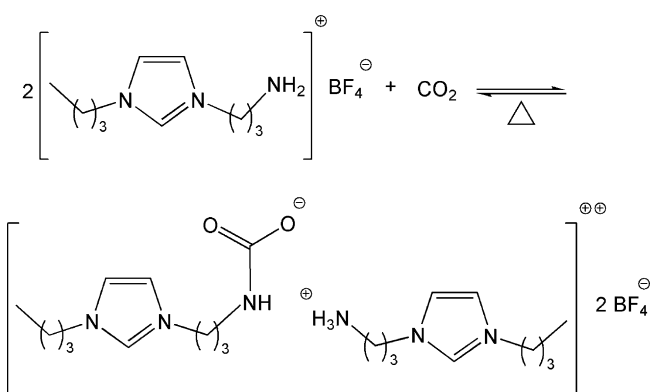


Sibo Wang erhielt 2010 seinen B.S. in Chemie an der Anqing Normal University. Gegenwärtig arbeitet er an seiner Promotion in der Gruppe von Prof. Xinchen Wang am State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment am College of Chemistry der Fuzhou University. Seine Forschung gilt der Synthese und Untersuchung von MOFs zur photokatalytischen CO_2 -Reduktion und Wasserspaltung.

funde deuten darauf hin, dass die ILs gelöste Stoffe ohne Kreuzkontamination aus überkritischem CO₂ extrahieren können. In systematischen Studien^[21] demonstrierten Brennecke et al. weiter, dass die Löslichkeit von CO₂ in Imidazolium-ILs sowohl von den Substituenten am Kation als auch von der Beschaffenheit des Anions abhängig ist. ILs mit fluoralkylierten Anionen zeigten eine höhere Kapazität für die CO₂-Aufnahme, und auch ILs mit längeren Alkylketten am Imidazoliumring begünstigten die CO₂-Adsorption.

Um aufzuklären, weshalb Imidazolium-ILs ein solch hohes Lösungsvermögen für CO₂ besitzen, führten mehrere Arbeitsgruppen experimentelle und Modellstudien durch.^[22] Cadena et al. untersuchten die Mechanismen der CO₂-Adsorption in Alkylimidazolium-ILs^[22a] und fanden, dass das Anion den Hauptbeitrag für die Wechselwirkungen zwischen IL und CO₂ erbringt, während das Kation nur eine sekundäre Rolle spielt. Die Substitution des aciden Wasserstoffatoms am C2-Atom des Imidazolium-Kations durch eine Methylgruppe erniedrigte die Enthalpie der CO₂-Adsorption um etwa 1–3 kJ mol⁻¹, einhergehend mit einer geringfügigen Störung der Anordnung der Anionen und CO₂-Moleküle in der Umgebung der Kationen. Berne und Mitarbeiter demonstrierten, dass ein Großteil des vom CO₂ in der IL-Phase eingenommenen Raums hochlokalisierte Hohlräume sind, die durch kleinwinklige Umlagerungen der Anionen gebildet werden.^[22b] Durch diese kleinwinkligen Umlagerungen, die die radiale Verteilungsfunktion in den Imidazolium-ILs nicht wesentlich verändern, kann sich CO₂ oberhalb und unterhalb des Imidazoliumrings einfügen. Diese Studien liefern ein umfassendes Verständnis für die Fähigkeit von Imidazolium-ILs zur CO₂-Abscheidung und bieten Anleitungen für das rationale Design von Imidazolium-ILs auf anderen Gebieten (Materialsynthese, Katalyse, Biochemie).

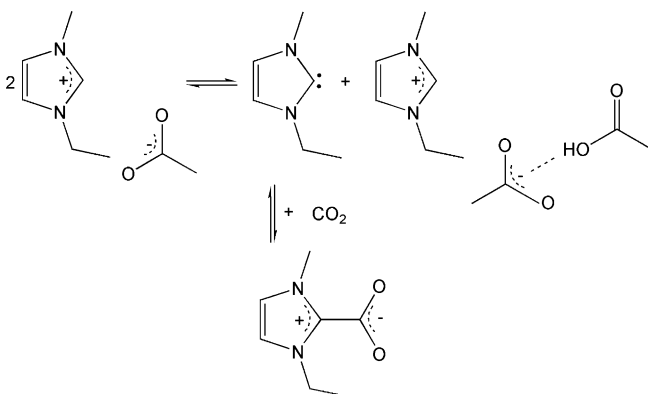
Davis und Mitarbeiter beschrieben erstmals eine aminfunktionalisierte „aufgabenspezifische“ ionische Flüssigkeit (TSIL, task-specific ionic liquid) mit Imidazolat-Strukturmotiven zur Verwendung in der CO₂-Abscheidung.^[23] 1 mol der IL konnte innerhalb von 3 Stunden unter Umgebungsdruck 0.5 mol CO₂ aufnehmen, entsprechend einer gravimetrischen Kapazität von 7.4 % (Schema 3). Bei mehrstündigem Erhitzen der Imidazolium-IL unter Vakuum auf 80–100 °C



Schema 3. Postulierte Reaktion zwischen einer aminfunktionalisierten Imidazolium-TSIL und CO₂. Abdruck mit Genehmigung der American Chemical Society; siehe Lit. [23].

wurde das aufgenommene CO₂ wieder freigesetzt. Die zurückgewonnene IL wurde zur CO₂-Abscheidung über fünf Zyklen mehrmals verwendet, ohne dass eine Verringerung der Wirksamkeit festgestellt wurde. Nach Behandlung der TSIL mit CO₂ bewiesen ein neuer Absorptionspeak bei 1666 cm⁻¹ im FT-IR-Spektrum und ein neues Resonanzsignal bei $\delta = 158.11$ ppm im ¹³C-NMR-Spektrum die Bildung eines Carbamatcarbonyl-Kohlenstoffzentrums als Beleg für eine erfolgte Chemisorption. Allerdings ist die relativ hohe Viskosität der TSIL ungünstig für die Kinetik der CO₂-Abscheidung, was ihren praktischen Nutzen einschränkt.

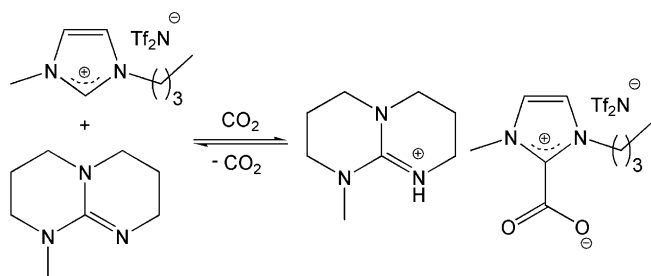
2011 demonstrierten Rogers und Mitarbeiter die Chemisorption von CO₂ mit ILs auf Basis von 1,3-Dialkylimidazoliumacetaten.^[24] Wenn CO₂ über 24 Stunden bei Atmosphärendruck und Umgebungstemperatur mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat ([C₂mim][OAc]) umgesetzt wurde, konnte das erzeugte Imidazoliumcarboxylat (d.h. 1-Ethyl-3-methylimidazolium-2-carboxylat, [C₂mim⁺-COO⁻]) mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Schema 4). Das



Schema 4. Postulierte Reaktion von CO₂ mit [C₂mim][OAc]. Abdruck mit Genehmigung von Wiley-VCH; siehe Lit. [24].

klare flüssige Gemisch verfestigte sich, wenn die Umsetzung über eine längere Zeitspanne (36 h) oder unter erhöhtem Druck (20 bar) durchgeführt wurde. Die Kristallstruktur der gebildeten Festkörper wurde mittels Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse bestimmt, welche die Bildung des Imidazoliumcarboxylats bestätigte. Die Ergebnisse dieser Studie zeigen, dass die Fähigkeit des Anions, mit irgendeiner erzeugten Säure Komplexe zu bilden, als Faktor für die Anwendung dieser ILs nochmals überdacht werden sollte.

Durch die Acidität des Wasserstoffatoms an der C2-Position des Imidazolium-Kations erzielten Dai und Mitarbeiter eine äquimolare CO₂-Abscheidung mittels Imidazolium-ILs mit eingebundenen organischen Superbasen.^[25] Die Reaktion von CO₂ mit einer Imidazolium-IL, die eine äquimolare Menge der Superbase enthielt, lieferte ein flüssiges Carbonylsalz (Schema 5). Mit diesem kombinierten System von Imidazolium-IL und Superbase wurde bei einem stöchiometrischen Verhältnis von etwa 1:1 eine schnelle und reversible CO₂-Abscheidung erzielt, zudem zeichnete es sich durch eine hohe Wiederverwendbarkeit aus. Diese Studie liefert eine aussichtsreiche Strategie zur CO₂-Abscheidung ohne Einsatz



Schema 5. Äquimolare Abscheidung von CO_2 durch ein System aus Imidazolium-IL und Superbase. Abdruck mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry; siehe Lit. [25]. Ts = 4-Toluolsulfonyl.

von flüchtigen Alkoholen, Aminen oder Wasser. Fast gleichzeitig dazu berichteten Dai et al. über die reversible CO_2 -Abscheidung mit von Superbasen abgeleiteten protischen Imidazolium-ILs, die eine sehr hohe Aufnahmekapazität aufwiesen ($> 1:1$).^[26] Da die Polarität und Basizität protischer ILs leicht umgeschaltet werden können, haben die in dieser Studie beschriebenen Imidazolium-ILs potenzielle Anwendungen in der Katalyse und Stofftrennung.^[27]

3.2. Imidazolium-ILs zur CO_2 -Aktivierung

Basierend auf ihrer hervorragenden Fähigkeit zur CO_2 -Abscheidung besitzen Imidazolium-ILs auch die Fähigkeit zur Aktivierung und anschließenden Umwandlung von CO_2 in Brennstoffe oder andere nützliche Chemikalien.^[28] 2003 beschrieben Deng und Mitarbeiter die Imidazolium-IL/ CsOH -katalysierte Aktivierung von CO_2 zur Synthese von symmetrischen Harnstoffderivaten ohne Mitwirkung stöchiometrischer Mengen eines Dehydratisierungsmittels.^[29] Die Ausbeute der Zielprodukte hing von der Art der Kationen und Anionen in den ILs ab. Wenn Wasser zum Reaktionsgemisch hinzugegeben wurde, konnten die Imidazolium-ILs leicht von den Produkten getrennt werden, wodurch die Wiederverwendbarkeit der ILs gewährleistet wurde. In Kontrollversuchen ohne Imidazolium-IL ging die Bildung der Harnstoffderivate gegen null. Diese Studie bietet ein einfaches, umweltfreundliches und reproduzierbares Verfahren zur Synthese von Harnstoffderivaten aus Aminen und CO_2 unter Verwendung von Imidazolium-ILs.

Han und Mitarbeiter entwickelten eine durch eine Imidazolium-IL geförderte katalytische Hydrierung von CO_2 zur Bildung von HCOOH mit immobilisiertem Ruthenium als heterogenem Katalysator $[\text{Si}^-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-RuCl}_3\text{-PPh}_3]$.^[30] Bei Vorhandensein einer tertiären Aminogruppe am Kation reagierte die synthetisierte basische Imidazolium-IL (d. h. 1-(*N,N*-Dimethylaminoethyl)-2,3-dimethylimidazolium-trifluormethansulfonat; [mammim][TfO]) mit der erzeugten Ameisensäure unter Bildung eines Salzes, was die leichte Abtrennung zur Wiederverwendung ermöglicht. Das katalytische System weist eine zufriedenstellende Aktivität und Selektivität auf, kommt ohne organische Lösungsmittel aus und erzeugt keinerlei Abfall. Ein herausragendes Merkmal ist die einfache Produktgewinnung sowie die leichte Rückge-

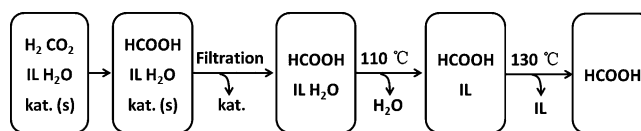


Abbildung 1. CO_2 -Hydrierung und Gewinnung/Rückgewinnung von Produkt, Katalysator und Imidazolium-IL. Abdruck mit Genehmigung von Wiley-VCH; siehe Lit. [30].

winnung des Katalysators und der Imidazolium-IL mit einem unkomplizierten Verfahren (Abbildung 1).

2011 berichteten Masel und Mitarbeiter über die Aktivierung und Reduktion von CO_2 unter Verwendung der Imidazolium-IL 1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborat ([EMIM][BF_4]).^[31] Die Ein-Elektron-Reduktion von CO_2 zur „ CO_2^- “-Zwischenstufe erfordert aufgrund des relativ negativen Gleichgewichtspotentials der Reaktion eine hohe Aktivierungsenergie.^[32] Die Bildung von CO_2^- in [EMIM][BF_4] wurde höchstwahrscheinlich durch die Art und Weise der Komplexbildung von CO_2 mit der IL gefördert (Abbildung 2a). Die Reduktionsreaktion von CO_2 zu CO erfolgte an einer Silberkathode mit der Imidazolium-IL als CO_2 -Aktivator. Die CO-Bildung erfolgte bei einer angelegten Spannung von 1.5 V, was bei einem Gleichgewichtspotential der CO_2 -zu-CO-Umwandlung von 1.33 V zu einer Überspannung

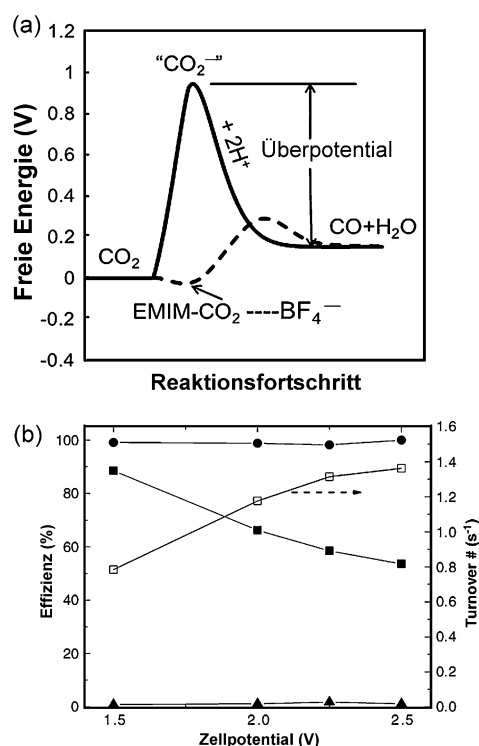


Abbildung 2. a) Änderung der freien Enthalpie in der Reaktion $\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ in Wasser oder Acetonitril (durchgezogene Linie) oder [EMIM][BF_4] (gestrichelte Linie). b) Faradayscher Wirkungsgrad der (erwünschten) CO-Bildung und der (unerwünschten) H_2 -Bildung sowie Umsatzgeschwindigkeit als Funktion des angelegten Zellpotentials. ●: Faradayscher Wirkungsgrad bzgl. CO; ▲: Faradayscher Wirkungsgrad bzgl. H_2 ; ■: Energiewirkungsgrad; □: TON. Abdruck mit Genehmigung der Nature Publishing Group; siehe Lit. [31].

von nur 0.17 V führte [Gl. (1)]. Wurde die Umsetzung in einem Elektrolyten ohne [EMIM][BF₄] durchgeführt, blieb bei einer angelegten Spannung unter 2.1 V die CO-Bildung aus, was die entscheidende Rolle der Imidazolium-IL bei der Aktivierung von CO₂ und der anschließenden Umwandlung zu CO belegt.



Die durch Ag[EMIM][BF₄] katalysierte CO₂-Reduktion wies einen Faradayschen Wirkungsgrad von über 96 % für die Bildung von CO und von unter 3 % für die H₂-Entwicklung auf (Abbildung 2b). In der Katalyse wurden Turnoverzahlen (bezogen auf die elektrochemische Oberfläche des kathodischen Katalysators) von 26000 erreicht, wenn die Reaktion über 7 Stunden bei 2.5 V durchgeführt wurde. Obwohl das System wenig wirtschaftlich ist (aufgrund der langsamen Katalyse, kleinen Elektrodenoberfläche und hoher Kosten der Elektroden und der Membran), stellen die Ergebnisse dieser Studie hinsichtlich der geringen Aktivierungsenergie und des hohen Faradayschen Wirkungsgrades einen Durchbruch bei der Anwendung von Imidazolium-ILs zur CO₂-Reduktion mittels elektrochemischer Katalyse dar. Wesentlich ist, dass diese Arbeit die stabilisierende Wirkung von Imidazol-Strukturmotiven für das CO₂-Radikal zeigt, was von besonderem Interesse für die CO₂-Fixierung und künstliche Photosynthese ist. Ein Problem bei halogenidhaltigen Imidazolium-ILs (wie z. B. mit [BF₄]⁻ und [PF₆]⁻-Anionen) ist jedoch, dass sie nicht hydrolysestabil sind und HF freigesetzt wird. Diese Instabilität kann die Effizienz von Imidazolium-ILs für die CO₂-Adsorption und andere Anwendungen (z. B. photochemische CO₂-Reduktion, siehe unten) beeinträchtigen.^[33]

3.3. Imidazolium-ILs zur photochemischen Reduktion von CO₂

Basierend auf der Fähigkeit von Imidazol-Strukturmotiven zur Stabilisierung von CO₂⁻ realisierten Wang und Mitarbeiter 2013 die durch Imidazolium-ILs geförderte photokatalytische Reduktion von CO₂ zu CO unter Umgebungsbedingungen.^[34] Die durch sichtbares Licht angetriebene CO₂-Reduktion wurde in einem Gemisch aus der Imidazolium-IL [EMIM][BF₄] und Wasser mit [Ru(bpy)₃]Cl₂ (bpy = 2,2'-Bipyridin), CoCl₂·6H₂O und Triethanolamin (TEOA) als Lichtsensibilisator, Elektronenmediator bzw. Elektronendonator durchgeführt. Auf diese Weise verknüpfte das entwickelte Verfahren zur CO₂-Reduktion die Chemie von Imidazol-ILs mit der Photoredoxorganokatalyse zur Realisierung einer künstlichen Photosynthese.

Unter typischen Reaktionsbedingungen wurden die CO₂-Moleküle photokatalytisch zu CO reduziert, mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von 15.5 μmol h⁻¹ und einer Geschwindigkeit der H₂-Entwicklung von 2.1 μmol h⁻¹. Die unverzichtbare Rolle der Imidazolium-IL in der CO₂-Reduktion wurde durch die Beobachtung demonstriert, dass bei Entfernung der IL die Umsetzung vollständig zum Stillstand kam. Außerdem wurden keine Produkte gebildet, wenn [EMIM][BF₄] durch HBF₄ ersetzt wurde. Diese Beobachtungen zei-

gen, dass das Imidazol-Strukturmotiv die entscheidende Rolle in der Katalyse der CO₂-Umwandlung spielt, insofern es nicht nur die CO₂-Adsorption bewirkt, sondern auch die CO₂-Aktivierung fördert.

Wang et al. untersuchten die Umwandlung von CO₂ zu CO in unterschiedlichen Reaktionsmedien.^[34] Sie fanden, dass die CO₂-Reduktion in allen untersuchten Lösungsmitteln erheblich schneller verlief, wenn [EMIM][BF₄] hinzugegeben wurde (Abbildung 3), was die allgemeine Anwendbarkeit der ILs zur Förderung der CO₂-Umwandlung in verschiedenartigen Medien belegt.

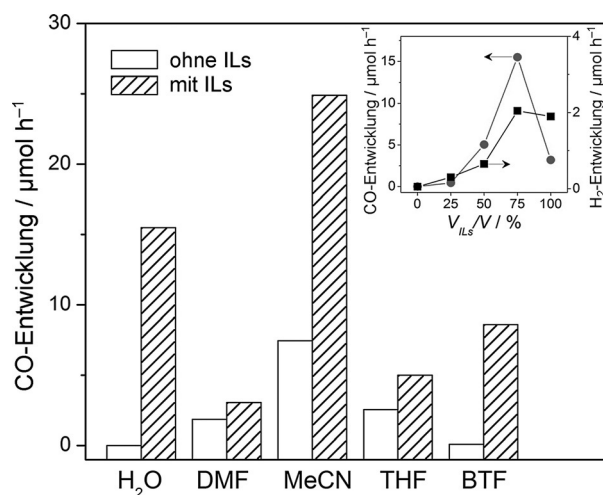


Abbildung 3. Wirkung von ILs auf die photochemische CO₂-Fixierung in verschiedenen Lösungsmitteln. Der Einschub zeigt den Effekt des [EMIM][BF₄]/H₂O-Verhältnisses auf die photokatalytische CO₂-Reduktion. Abdruck mit Genehmigung der Nature Publishing Group; siehe Lit. [34]. BTF = Benzotrifluorid, DMF = N,N-Dimethylformamid, THF = Tetrahydrofuran.

Um weiteren Einblick in die Wirkung von Imidazolium-ILs auf die photochemische CO₂-Fixierung zu erhalten, wurden verschiedene ILs mit unterschiedlichen Gegenionen oder Substituenten untersucht (Abbildung 4). Die Wirksamkeit des Katalysators in der CO₂-Reduktion hing im Wesentlichen von der Art des Gegenions ab. Das TfN₂⁻-Anion zeigte im Vergleich zu den anderen untersuchten Anionen (d. h. L-L⁻, TfO⁻, Ac⁻, DCA⁻ und BF₄⁻) die stärkste fördernde Wirkung auf die photochemische CO₂-Reduktion. Auch die Substituenten in 1-Stellung am Imidazoliumring beeinflussten in hohem Maße die katalytische Aktivität. Wurde die Alkylkette von einer Ethylkette zu einer Octylkette verlängert, verringerten sich die Ausbeuten an CO und H₂. Diese Ergebnisse lassen erkennen, dass die Fähigkeit der Imidazolium-ILs zur Förderung der photokatalytischen CO₂-Reduktion stark von den Gegenionen und ihren organischen funktionellen Gruppen bestimmt wird.

In der Studie von Wang et al.^[34] wurde die Verwendung von Imidazolium-ILs als homogene organische molekulare Bausteine zur Aktivierung und Photoredoxumwandlung von CO₂ beschrieben. Somit wurde die Chemie der ILs auf Reaktionen der artifiziellen Photosynthese ausgedehnt – ein vielversprechendes Forschungsthema, das nach unserer

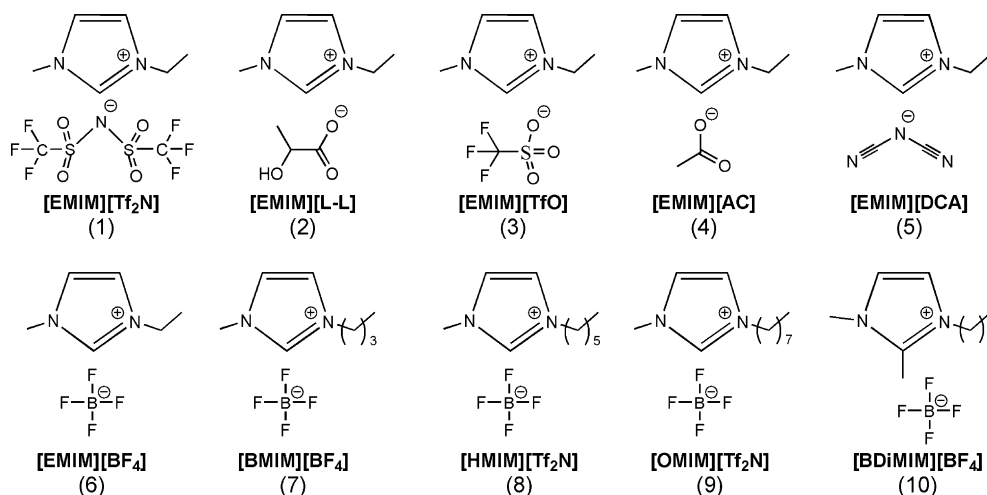


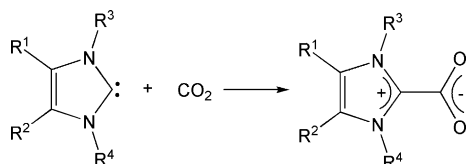
Abbildung 4. Chemische Strukturen verschiedener Imidazolium-Ils, die in der photochemischen Reduktion von CO_2 zu CO in Lit. [33] untersucht wurden. Abdruck mit Genehmigung der Nature Publishing Group; siehe Lit. [34].

Überzeugung künftig große Beachtung für die CO_2 -Fixierung und fortgeschrittene Photosyntheseanwendungen, z. B. die kombinierte CO_2 -Reduktion und Wasserspaltung, finden wird.

4. Imidazolylden-NHCs zur Abscheidung, Aktivierung und photochemischen Reduktion von CO_2

4.1. Imidazolylden-NHCs zur CO_2 -Abscheidung

Aufgrund ihres freien Elektronenpaares sind Imidazolylden-NHCs gute Nukleophile, die CO_2 unter Bildung von Imidazoliumcarboxylaten, die als NHC- CO_2 -Addukte bezeichnet werden, abscheiden können (Schema 6).^[35] Im gebildeten NHC- CO_2 -Gerüst ist die CO_2 -Bindung in einem



Schema 6. Imidazolylden-NHCs zur Abscheidung von CO_2 unter Bildung von NHC- CO_2 -Addukten.

Winkel von etwa 130° gebogen, was bedeutet, dass das sehr stabile und lineare CO_2 -Molekül aktiviert wurde. So berichteten Louie et al. 2004 über die reversible Carboxylierung von freien Imidazolylden-NHCs mit CO_2 zur Bildung zwitterionischer NHC- CO_2 -Addukte durch einfache Deprotonierung von Imidazolium-Ils mit Kalium-*tert*-butanolat in einer CO_2 -Atmosphäre.^[36] Die gebildeten NHC- CO_2 -Addukte können als Vorstufen genutzt werden, um NHCs für die anschließende Reaktion durch Freisetzung von CO_2 wirksam zu übertragen, wodurch die schwierige Abtrennung von wasser- und luftempfindlichen freien NHCs vermieden wird.

Mehrere Arbeitsgruppen berechneten in theoretischen Studien die Bindung und Fixierung von CO_2 mit Imidazolylden-NHCs.^[37] 2011 untersuchten Ajitha und Suresh in DFT-Rechnungen den Einfluss stereoelektronischer Faktoren auf die Fähigkeit von NHCs zur Bindung und Fixierung von CO_2 .^[38] Sie kamen zu dem Schluss, dass die Verwendung eines Substituenten am Stickstoff, wie CH_2OH , CH_2NHCOMe oder CH_2NHPh , die Fähigkeit zur CO_2 -Fixierung erheblich verbessern könnte. Lo und Ganguly führten DFT-Rechnungen der CO_2 -Adsorption von NHC/Superbase-Systemen mit Alkoholen durch und ermittelten die sterischen und elektronischen Effekte der Carbene, welche die entscheidende Rolle für die CO_2 -Bindung spielen.^[39] Kürzlich führten Ashfeld und Mitarbeiter DFT-Rechnungen und experimentelle Messungen durch, um die Bindung von CO_2 an ein Imidazolylden-NHC zu untersuchen, und demonstrierten damit die schnelle und stöchiometrische kovalente Bindung von CO_2 in fester Phase bei relativ niedrigem Druck.^[40]

Um die Funktion der NHCs zur Bindung von CO_2 vom homogenen in den heterogenen Zustand zu übertragen, wurden Polymerisationsmethoden zur CO_2 -Abscheidung unter Verwendung von Polymeren mit NHC-Liganden entwickelt. 2009 beschrieben Lu und Mitarbeiter ein wirksames, mit einem Imidazolylden-NHC funktionalisiertes Polymer zur reversiblen Adsorption und Freisetzung von CO_2 (Abbildung 5).^[41] Das zwitterionische Polymer-NHC- CO_2 -Addukt wurde nach schneller Reaktion zwischen CO_2 und dem immobilisierten NHC bei $20\text{--}100^\circ\text{C}$ gebildet. Außerdem wurde das fixierte CO_2 in einem N_2 -Strom bei 140°C vollständig freigesetzt. Diese Ergebnisse demonstrieren die Fähigkeit von NHC-Gerüsten zur heterogenen CO_2 -Abscheidung, die aufgrund der einfacheren Abtrennung und Rückgewinnung ein größeres Potenzial für praktische Anwendungen bietet.

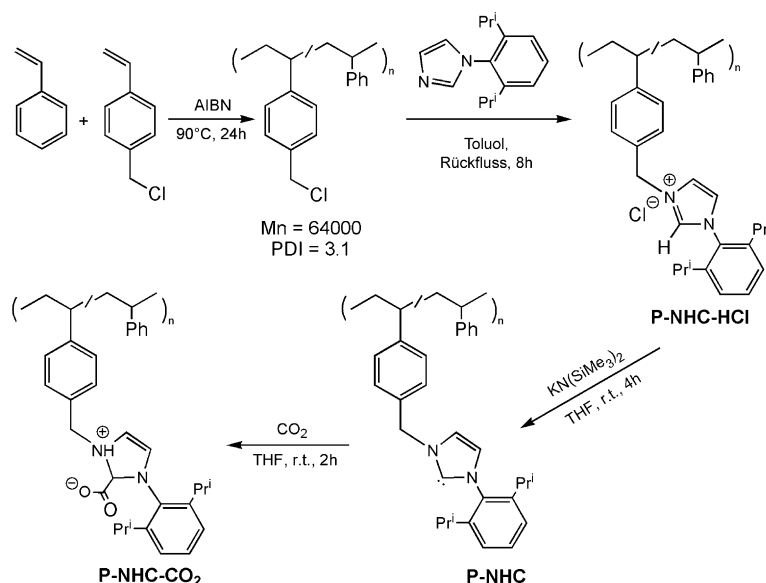


Abbildung 5. Synthese eines mit einem Imidazolyliiden-NHC funktionalisierten Copolymers und dessen Anwendung zur CO_2 -Abscheidung. Abdruck mit Genehmigung der American Chemical Society; siehe Lit. [41]. AIBN = 2,2'-Azobis(isobutyronitril).

4.2. Imidazolyliiden-NHCs zur Aktivierung und Umwandlung von CO_2

Imidazolyliiden-NHCs wurden als homogene Organokatalysatoren zur Aktivierung und Umwandlung von CO_2 in höherwertige Produkte umfassend untersucht. 2009 berichteten Zhang und Gu über die NHC-katalysierte CO_2 -Spaltung mit aromatischen Aldehyden als Sauerstoffakzeptoren unter Bildung von CO (Abbildung 6).^[42] Das beste Ergebnis

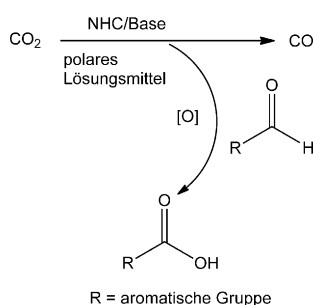


Abbildung 6. Reaktion der durch ein Imidazolyliiden-NHC katalysierten CO_2 -Spaltung mit einem Aldehyd. Abdruck mit Genehmigung der American Chemical Society; siehe Lit. [42].

wurde erzielt, wenn die Reaktion in Dimethylsulfoxid (DMSO) mit K_2CO_3 -Additiv durchgeführt wurde; die Ausbeute betrug 95%. Die Autoren formulierten einen Katalysemechanismus, demzufolge das Imidazolyliiden-NHC CO_2 direkt aktiviert und ein Imidazoliumcarboxylat bildet.^[42] Allerdings sind die in diesen Reaktionen eingesetzten Carbene sehr feuchtigkeitsempfindlich.

Metall-NHC-Gerüste mit Imidazol-Strukturmotiv werden für die Aktivierung und Umwandlung von CO_2 intensiv erforscht. Insbesondere Kupfer-NHCs haben viel Beachtung gefunden.^[43] Beispielsweise beschrieben Sadighi und Mitar-

beiter die deoxygenierende katalytische Reduktion von CO_2 zu CO mit NHC-gebundenen Kupfer-Boryl-Komplexen unter milden Reaktionsbedingungen, die beachtliche TONs und TOFs lieferte.^[44] Hou und Mitarbeiter demonstrierten, dass Kupferkomplexe mit Imidazolyliiden-NHCs wirksame Katalysatoren in der Synthese funktionalisierter Carbonsäurederivate durch Carboxylierung von Organoborsäureestern mit CO_2 sind.^[45] In dieser Reaktion erwies sich der Kupfer-NHC/Alkoholat-Komplex als die aktive Spezies. Der Komplex wurde isoliert und umfassend charakterisiert, und die Ergebnisse lieferten wichtige Einblicke in den Reaktionsmechanismus. Ein wesentlicher Nachteil dieser CO_2 -Umwandlung ist jedoch die Verwendung eines teuren metallorganischen Additivs in stöchiometrischer Menge.^[43c,45]

2011 präsentierten Zhang und Yu die Kupfer-NHC-katalysierte Carboxylierung von endständigen Alkinen und CO_2 ohne metallorganisches Reagens.^[46] Sie untersuchten verschiedene Kupfer-NHC-Katalysatoren und konnten unter milden Reaktionsbedingungen eine Reihe von Propiolsäuren effizient herstellen. Es wurde ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, demzufolge zunächst das Kupferzentrum das endständige Alkin in Gegenwart einer Base unter Bildung einer Kupferacetylid-Spezies aktiviert. Das freie NHC aktiviert anschließend CO_2 , wodurch das NHC- CO_2 -Addukt gebildet wird (Abbildung 7). Auch andere Metall-NHC-Gerüste (Metall = Zn, Ni, Au, Pd) wurden zur Aktivierung und Fixierung von CO_2 verwendet.^[47] All diese Studien unterstreichen die Bedeutung des Imidazol-Strukturmotivs für die CO_2 -Aktivierung und nachfolgende Umwandlungen.

Neben Metall-NHC-Komplexen wurden metallfreie Silicium- und Bor-NHCs mit Imidazol-Einheiten in der direkten Katalyse der CO_2 -Umwandlung erforscht. Ying und Mitarbeiter beschrieben die erste metallfreie Reduktion von CO_2 zu CH_3OH mit NHCs als Katalysatoren und Silanen als Reduktionsmittel und Hydridendonoren (Schema 7).^[48] Isotopenversuche mit ^{13}C -Markierung bestätigten, dass CO_2 mit

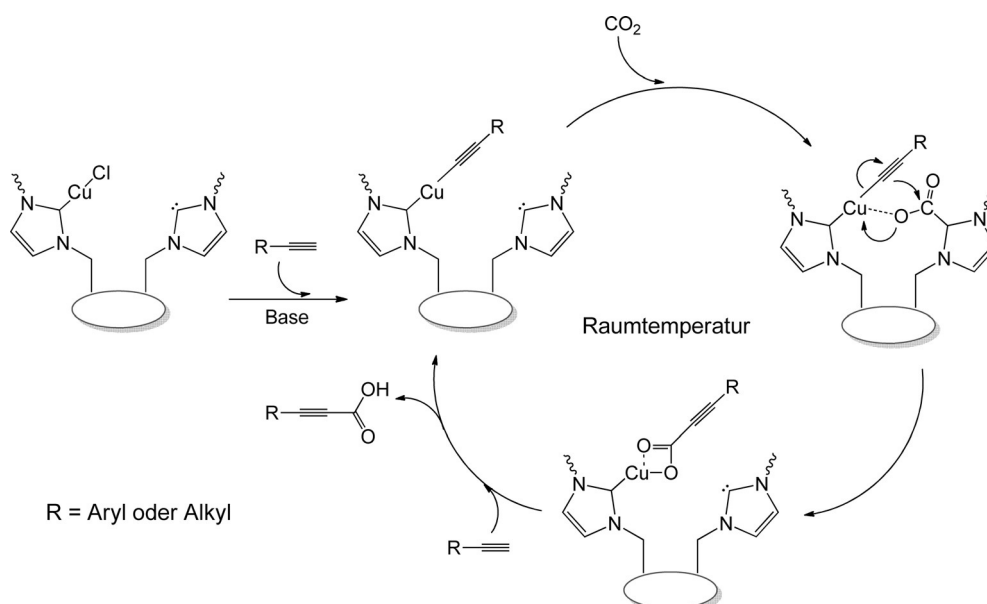
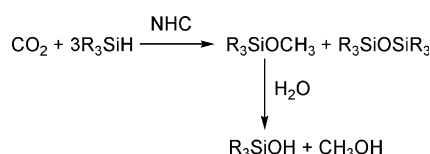
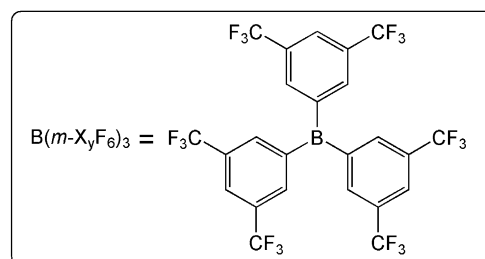
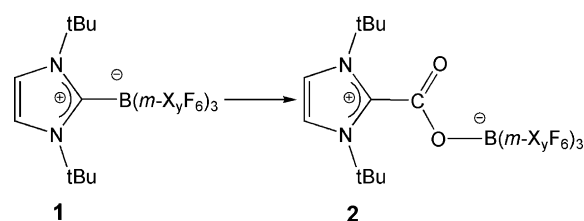


Abbildung 7. Mechanismus der Kupfer-NHC-katalysierten Carboxylierung von endständigen Alkinen mit CO_2 . Abdruck mit Genehmigung aus Lit. [46].



Schema 7. Stöchiometrische Umwandlung von CO_2 zu CH_3OH , die durch Imidazolyiden-NHCs katalysiert wird. Abdruck mit Genehmigung von Wiley-VCH; siehe Lit. [48].



Schema 8. Reaktion eines Imidazolylieden-NHC/Boran-Addukts mit CO_2 . Abdruck mit Genehmigung von Wiley-VCH; siehe Lit. [49].

Hydrosilanen katalytisch zu Methanolaten umgewandelt wurde. Unter Umgebungsbedingungen lief die katalytische CO_2 -Umwandlung schnell ab, mit einer Wasserstoffübertragung von bis zu 90 % (CH_3OH -Bildung) nach 24 h Umsetzung. Dieses Ergebnis offenbart die erheblich höhere Effizienz der NHCs im Vergleich zur Übergangsmetallkatalysierten Reaktion. Auf Grundlage der spektroskopisch nachgewiesenen Zwischenprodukte wurde auch ein möglicher Reaktionsmechanismus aufgestellt. Ein Nachteil ist jedoch die erforderliche Verwendung des Hydriddonors.

2012 berichteten Kolychev et al. über ein NHC-Bor-Addukt, das auch als frustriertes Lewis-Paar (FLP) bezeichnet wird, zur CO_2 -Fixierung (Schema 8).^[49] Durch Umsetzung des Imidazolylieden-NHC/Boran-Salzes **1** über 24 h mit CO_2 in Benzol bei Raumtemperatur wurde die Verbindung **2** in hoher Ausbeute (86 %) und hoher Reinheit erhalten. Diese Studien lieferten nicht nur ein Beispiel für NHC-Bor-Gerüste mit einem Imidazolat-Strukturmotiv als nichtmetallischer Katalysator zur CO_2 -Reduktion unter milden Reaktionsbedingungen, sondern zeigten auch die Rolle des FLP als Imidazolat-Baustein zur Aktivierung und Fixierung von CO_2 auf.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Aktivierung und Fixierung von CO_2 durch metallfreie NHCs führten

Wang und Mitarbeiter DFT-Rechnungen durch, um die katalytische Rolle des NHC in der Umwandlung von CO_2 zu CH_3OH zu ermitteln.^[50] Der errechnete Mechanismus bestätigte die experimentell nachgewiesenen Zwischenprodukte. Allerdings wurde auch CH_2O als unvermeidliches Zwischenprodukt ermittelt, das experimentell nicht nachgewiesen werden konnte.

Kürzlich untersuchten Zhang und Mitarbeiter die NHC-katalysierte Reduktion von CO_2 mit Silanen durch experimentelle Studien und DFT-Rechnungen.^[51] Die Gesamtreaktion der CO_2 -Reduktion unter NHC-Katalyse setzt sich demnach aus einer dreistufigen Kaskade zusammen. Das Imidazolylieden-NHC katalysiert drei exotherme Prozesse, wobei der erste Schritt der Hydrosilylierung die

höchste Aktivierungsenergie erfordert und den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

NHC-katalysierte Cycloadditionen mit CO_2 zur Synthese cyclischer Carbonate fanden ebenfalls viel Beachtung im Hinblick auf die Aktivierung und Fixierung von CO_2 durch Imidazolat-Strukturmodule. Ikariya und Mitarbeiter beschrieben die effektive carboxylierende Cyclisierung von endständigen Propargylalkoholen und Epoxiden mit CO_2 , die durch NHCs mit Imidazolat-Einheiten katalysiert wurde (Abbildung 8).^[52] Hohe Ausbeuten der entsprechenden

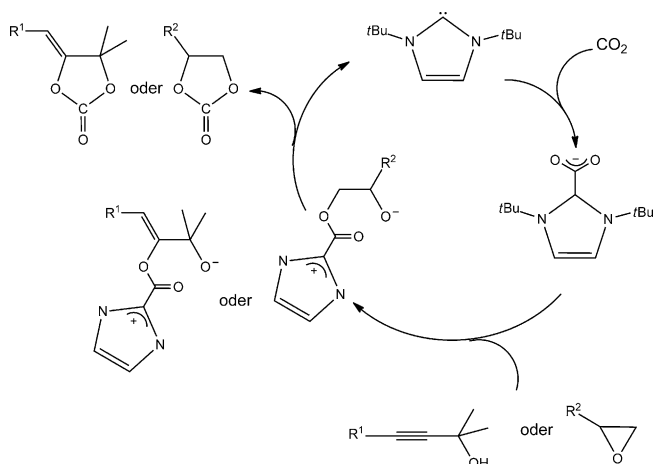


Abbildung 8. Reaktionsmechanismus der durch ein Imidazolyliiden-NHC- CO_2 -Addukt katalysierten Carboxylierung. Abdruck mit Genehmigung von Wiley-VCH; siehe Lit. [52].

cyclischen Carboxylate wurden unter relativ milden Bedingungen erhalten. Der Mechanismus der katalytischen Cycloaddition beginnt mit der Bindung und Aktivierung von CO_2 durch das Imidazolyliiden-NHC unter Bildung eines NHC- CO_2 -Addukts, gefolgt von der nukleophilen Addition eines Imidazolium-2-carboxylats entweder an die C-C-Bindung oder den gespannten Epoxidring unter Bildung eines Alkoholat-Intermediats. Im Katalysezyklus wurde die Bindung zwischen dem CO_2 -Fragment und dem Imidazolyliiden-NHC als plausibler geschwindigkeitsbestimmender Schritt ermittelt. Diese Studie demonstriert, dass Imidazolyliiden-NHCs effektive Organokatalysatoren für die Aktivierung und Fixierung von CO_2 zur direkten und lösungsmittelfreien Synthese von Carbonaten sind.

4.3. Imidazolyliiden-NHCs zur photochemischen Umwandlung von CO_2

Imidazolyliiden-NHCs zur Abscheidung, Aktivierung und Fixierung von CO_2 wurden umfassend untersucht. Dagegen befindet sich der Einsatz von NHCs mit Imidazolat-Strukturmodulen zur photokatalytischen CO_2 -Reduktion noch in den Anfängen. 2013 berichteten Chang und Mitarbeiter über die Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht zur deoxygenierenden Reduktion von CO_2 zu CO unter Verwendung von

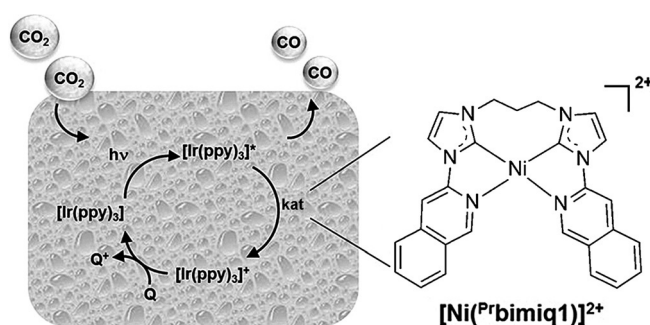


Abbildung 9. Photokatalytische Reduktion von CO_2 zu CO in Gegenwart katalytischer Nickel-NHC/Isochinolin-Komplexe. Abdruck mit Genehmigung der American Chemical Society; siehe Lit. [53].

Nickel-NHC/Isochinolin-Komplexen $[\text{Ni}(\text{Prbimiq1})]^{2+}$ [Prbimiq1 = Bis(3-(imidazolyl)isochinolinyl)propan] an Imidazolatgerüsten (Abbildung 9).^[53] Die Autoren untersuchten zunächst die elektrokatalytische Effizienz der Reduktion von CO_2 zu CO durch den Komplex $[\text{Ni}(\text{Prbimiq1})]^{2+}$ und fanden, dass der Komplex ein wirksamer Elektrokatalysator für die CO_2 -Umwandlung ist, mit einem sehr niedrigen kathodischen Anfangspotenzial von -1.2 V gegen gesättigte Kalomelektrode (SCE). Das System bestand aus $[\text{Ni}(\text{Prbimiq1})]^{2+}$ als Katalysator, $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (ppy = 2-Phenylpyridin) als Photosensibilisator im sichtbaren Bereich und Triethylamin (TEA) als Elektronendonator. Es erwies sich als effizient für die photochemische CO_2 -Reduktion, mit einer Turnoverzahl von 98000 und einer Turnoverfrequenz von 3.9 s^{-1} (ermittelt über die Bildung von CO und den Nickel-NHC/Isochinolin-Komplex). Da keine H_2 -Bildung nachgewiesen wurde, ist das System offenbar hoch selektiv für die Reduktion von CO_2 gegenüber Protonen. Verglichen mit bestrahlten Halbleiterpulvern zeigte dieses molekulare photokatalytische System eine zweifach höhere Effizienz für die Umwandlung von Solarenergie in Brennstoff von 0.01 %. In einer Reihe von Kontrollversuchen fanden die Autoren, dass der Abbau des Photosensibilisators ein limitierender Faktor für die CO_2 -Umwandlung ist, nicht jedoch die Deaktivierung des $[\text{Ni}(\text{Prbimiq1})]^{2+}$ -Katalysators. Sie postulierten weiterhin, dass eine Langzeitanwendung des Katalysators in der photochemischen CO_2 -Fixierung möglich sei. Trotz der Beteiligung eines edelmetallhaltigen Photosensibilisators und des sakrifiziellen Elektronendonors belegt diese Studie, wie Imidazolyliiden-NHCs und Photoredoxchemie zur CO_2 -Nutzung mittels artifizieller Photosynthese kombiniert werden können. Erst kürzlich beschrieben Falvey und Mitarbeiter die photochemische Reduktion von CO_2 mit 1,3-Dimethylimidazolyliiden durch Photolyse eines Donors im angeregten Zustand (N,N,N',N' -Tetramethylbenzidin; TMB).^[54] Obwohl der Vorgang der CO_2 -Umwandlung in dieser Studie nicht katalytisch ist, veranschaulicht er dennoch wiederum das hohe Potenzial von Imidazolyliiden-NHCs als Imidazolat-Strukturmodule zur Förderung der photochemischen CO_2 -Reduktion.

5. ZIFs zur Abscheidung, Umwandlung und photochemischen Spaltung von CO₂

5.1. ZIFs zur CO₂-Adsorption

Yaghi und Mitarbeiter synthetisierten eine Reihe von ZIFs und untersuchte ihr Verhalten in der CO₂-Adsorption.^[17a,b,55] Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wiesen alle untersuchten ZIFs eine effektive CO₂-Adsorptionskapazität auf,

Tabelle 1: Oberfläche und CO₂-Aufnahme einiger ZIFs.^[55b]

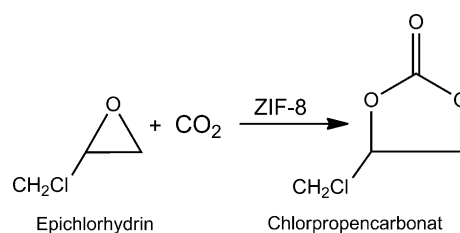
Material	BET [m ² g ⁻¹]	CO ₂ [cm ³ g ⁻¹]	CO ₂ [cm ³ cm ⁻³]
ZIF-68	1090	37.6	39.9
ZIF-69	950	40.6	49.2
ZIF-70	1730	55.0	45.4
ZIF-78	620	51.5	60.2
ZIF-79	910	33.5	36.1
ZIF-81	760	38.2	49.3
ZIF-82	1300	52.7	49.3
ZIF-95	1050	19.7	19.2
ZIF-100	595	32.6 ^[a]	28.2 ^[a]
BPL-Kohlenstoff ^[b]	1150	46.8	22.5

[a] Gemessen bei 273 K. [b] BPL-Kohlenstoff wurde zum Vergleich herangezogen.

außerdem besaßen einige der ZIFs eine höhere Adsorptionskapazität für CO₂ als BPL-Kohlenstoff. Die CO₂-Adsorptionsisothermen einiger ZIFs (ZIF-68, ZIF-69, ZIF-70) zeigten eine starke Adsorption bei geringen Drücken, was ihre hohe CO₂-Affinität widerspiegelt. Wichtig ist, dass das Verhalten bestimmter ZIFs hinsichtlich CO₂-Adsorption und CO₂-Desorption vollständig reversibel war, was auf eine mögliche Anwendung als Materialien zur Reinigung und Sequestrierung von CO₂ hinweist. 2010 führten Yaghi und Mitarbeiter kombinierte experimentelle und rechnerische Studien zur Adsorption von CO₂ an fünf isoretikulären ZIFs durch und untersuchten den Einfluss unterschiedlicher funktioneller Gruppen auf die CO₂-Aufnahme.^[56] Modellstudien ergaben, dass die Funktionalisierung der Imidazolat-Liganden mit funktionellen Gruppen unterschiedlicher Polarisierbarkeit und Symmetrie die CO₂-Adsorptionskapazität der ZIFs wesentlich beeinflusst. Vor kurzem berichteten Zhang et al. über die Herstellung einer hybriden ZIF-Membran (ZIF-9-67) auf einem α-Al₂O₃-Träger zur wirksamen CO₂-Adsorption.^[57] Die Membran wies eine hohe Gasdurchlässigkeit und gute Selektivität auf. Diese Studie offenbart das Potenzial von ZIFs zur Abscheidung und Abtrennung von CO₂.^[58] Verglichen mit handelsüblichen Materialien wie Aktivkohle oder Zeolithe stellt das relativ komplexe Syntheseverfahren für ZIFs einen Nachteil für die praktische Verwendung zur CO₂-Adsorption in größerem Maßstab dar.

5.2. ZIFs zur CO₂-Aktivierung

2011 beschrieben Carreon und Mitarbeiter die durch ZIF-8 katalysierte Cycloaddition von CO₂ mit Epichlorhydrin



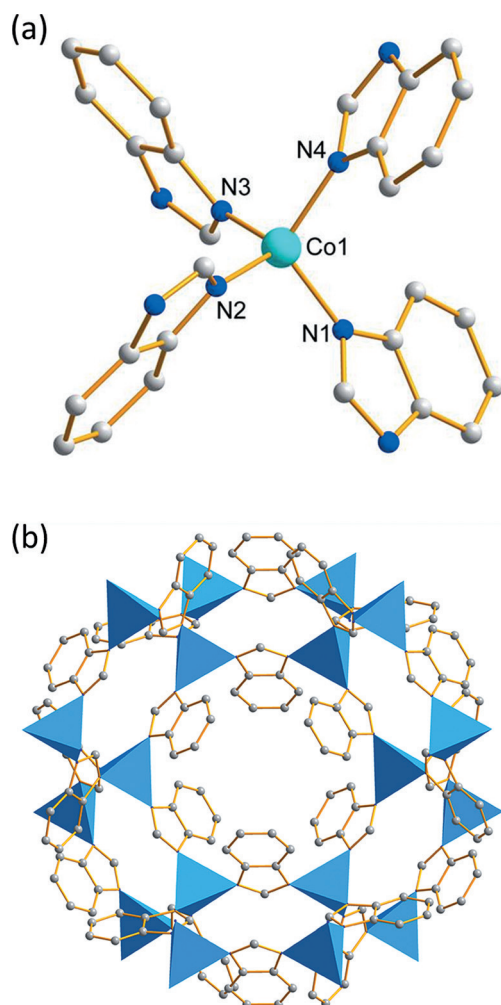
Schema 9. Reaktion von Epichlorhydrin mit CO₂ zu Chlorpropylencarbonat. Abdruck mit Genehmigung der American Chemical Society; siehe Lit. [59].

ohne Kokatalysator und Lösungsmittel zur Bildung von Chlorpropylencarbonat (Schema 9).^[59] Mit ZIF-8 als Katalysator wurden bei einer relativ niedrigen Reaktionstemperatur von 70°C eine gute Epoxidumwandlung und eine moderate Selektivität für Chlorpropylencarbonat erreicht. Ein mit Ethylendiamin modifiziertes ZIF-8 erzielte eine vollständige Umsetzung von Epichlorhydrin und eine erheblich verbesserte Selektivität für das cyclische Carbonat. Die gute katalytische Leistung des funktionalisierten ZIF-8 wurde auf die hohe CO₂-Affinität der Aminogruppe zurückgeführt, die durch die CO₂-Adsorptionsisothermen bestätigt wurde. Ein Problem bei diesem System ist, dass ZIF-8 unter hohen Drücken instabil wird und seine katalytische Aktivität verliert.

Erst kürzlich beschrieben Jose et al. eine weitere effiziente Cycloaddition mit CO₂ ohne Kokatalysator und Lösungsmittel zur Synthese von cyclischen Carbonaten aus Allylglycidylether mit ZIF-90, das mit quartären Ammoniumgruppen funktionalisiert war.^[60] Das System litt ebenfalls unter Deaktivierung und Instabilität des ZIF. Trotz bestehender Einschränkungen illustrieren diese Studien das hohe Potenzial von ZIFs als heterogene Bausteine mit Imidazolat-Strukturmotiven zur Aktivierung und Umwandlung von CO₂. Wir sind der Überzeugung, dass die ZIF-katalysierte photokatalytische CO₂-Reduktion angesichts der Vorteile der solaren Ressourcen und der milden Reaktionsbedingungen vielversprechend ist.

5.3. ZIFs zur photochemischen Spaltung von CO₂

2014 demonstrierten Wang und Mitarbeiter eine katalytische photochemische CO₂-Spaltung mit einem ZIF auf Cobaltbasis (Co-ZIF-9;^[17c,61] Schema 10) und dem Photosensibilisator [Ru(bpy)₃]Cl₂ im sichtbaren Bereich unter milden Reaktionsbedingungen.^[18] Die photokatalytische CO₂-Umwandlung wurde in einer MeCN/H₂O-Lösung mit TEOA als sakrifiziell Elektronendonator durchgeführt. Nach Photokatalyse über 30 min wurde CO als Hauptprodukt der CO₂-Reduktion nachgewiesen, mit einer Bildungsgeschwindigkeit für CO von 1.4 μmol min⁻¹ und einer H₂-Entwicklung von ca. 1.0 μmol min⁻¹. Ein Kontrollversuch belegte, dass die Umwandlung von CO₂ zu CO in Abwesenheit von Co-ZIF-9 erheblich gehemmt war. Ebenfalls gefunden wurde, dass die katalytische Leistung der Zeolithvorstufen (Co²⁺ und Benzimidazol) in einem homogenen System viel geringer war als



Schema 10. Chemische Struktur von Co-ZIF-9: a) Kugel-Stab-Modell des Sekundärbausteins mit der Koordinationsumgebung des Cobalts. b) Packung von Co-ZIF-9. Abdruck mit Genehmigung von Wiley-VCH; siehe Lit. [18].

die des ZIF. Ferner wurde die katalytische Aktivität von Co-ZIF-9 nahezu vollständig aufgehoben, wenn die metallorganische Struktur zerstört wurde (z. B. durch Kalzinierung). All diese Beobachtungen unterstreichen die entscheidende Rolle der metallorganischen Gerüststruktur von Co-ZIF-9 für den Ladungsträgertransfer in der photochemischen CO_2 -Reduktion. Die Stabilität von Co-ZIF-9 als Katalysator wurde mit verschiedenen Techniken bestätigt (ICP, XRD, FTIR, XPS).

Wang et al. synthetisierten außerdem eine Reihe von MOFs und untersuchten ihre Effizienz in der photochemischen CO_2 -Reduktion. Die Ergebnisse illustrieren die einzigartigen Eigenschaften von Co-ZIF-9 in der CO_2 -Umwandlung (Tabelle 2).^[18] Wenn Co-MOF-74 (Ligand: 2,5-Dihydroxyterephthalsäure) anstatt Co-ZIF-9 verwendet wurde, sank die Produktausbeute deutlich, was die Bedeutung des Imidazolat-Strukturmotivs in der photochemischen CO_2 -Fixierung unterstreicht. Mit Mn-MOF-74 (Ligand: 2,5-Dihydroxyterephthalsäure) als „Katalysator“ wurde die CO -Entwicklung im Vergleich zum katalysatorfreien System nicht gefördert. Folglich ist die elektronenvermittelnde Funktion

Tabelle 2: Kokatalytische Aktivität von Co-ZIF-9 und anderen MOFs.^[a]

Eintrag	MOF	CO [μmol]	H_2 [μmol]	TON
1	Co-ZIF-9	41.8	29.9	89.6
2	Co-MOF-74	11.7	7.3	23.8
3	Mn-MOF-74	1.5	2.9	5.5
4	Zn-ZIF-8	2.1	2.4	5.6
5	Zr-Uio-66- NH_2	1.2	2.2	4.3

[a] Die genauen Reaktionsbedingungen sind in Lit. [18] angegeben.

der Cobaltspezies entscheidend für den effizienten Ablauf der Reaktion. Erwartungsgemäß konnte die Reaktion durch andere MOFs (Einträge 4 und 5) nicht wirksam katalysiert werden. Diese Kontrollversuche bestätigen, dass die hohe katalytische Leistung von Co-ZIF-9 in der photochemischen CO_2 -Spaltung auf die synergistische Wirkung der im metallorganischen Gerüst verknüpften Cobaltspezies und Benzimidazolat-Einheiten auf die CO_2 -Aktivierung und den Ladungstransfer zurückzuführen ist.

Diese Studie demonstrierte die erste Anwendung eines ZIF als effizienter und stabiler Katalysator zur photokatalytischen Umwandlung von CO_2 zu CO unter milden Reaktionsbedingungen. Allerdings ist der Langzeiteinsatz des Systems in großem Maßstab durch die Anwendung des teuren und instabilen Ruthenium-Farbstoffs als Photosensibilisator begrenzt. Aus diesem Grund erforschten Wang und Mitarbeiter Halbleiter wie $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[62] und CdS ,^[63] die in der photokatalytischen CO_2 -Reduktion als Lichtwandler mit Co-ZIF-9 zusammenwirken, und entwickelten ein heterogenes Verfahren auf Basis von ZIF/Halbleiter-Hybridmaterialien zur effizienten photochemischen CO_2 -Fixierung unter Umgebungsbedingungen. Die Systeme wiesen eine erheblich verbesserte Stabilität und eine höhere Aktivität als die auf Ruthenium-Farbstoff basierenden Systeme auf.

6. Ausblick

Imidazolate als polyfunktionelle organische Gruppen in Imidazolium-ILs, Imidazolyiden-NHCs und ZIFs sind vielversprechende Struktur motive für die Abscheidung, Aktivierung und Umwandlung von CO_2 . Ihre Erscheinungsform reicht von homogenen molekularen Einheiten bis hin zu heterogenen metallorganischen Gerüsten. Alle drei Bausteine mit Imidazolat-Struktur motiven haben erstaunliche Möglichkeiten aufgezeigt, in Verbindung mit Photosensibilisatoren katalytische Kaskaden zur Abscheidung, Aktivierung und photokatalytischen Umwandlung von CO_2 zu entwickeln. Während der Einsatz von Imidazolat-Einheiten in der CO_2 -Abscheidung weit verbreitet ist, sind Anwendungen zur CO_2 -Umwandlung, insbesondere in der photochemischen Reduktion von CO_2 mit sichtbarem Licht, weit weniger erforscht. Somit gibt es noch viel Spielraum für die Erforschung von Imidazolat-Struktur motiven für die artifizielle Photosynthese zur Erzeugung erneuerbarer Energie aus CO_2 . Die wesentlichen Herausforderungen im Zusammenhang mit Imidazolatgerüsten zur CO_2 -Fixierung unter Photoredoxkatalyse sind: a) die Erschließung weiterer Imidazolat-Struktur motive als Kandidaten für die photochemische CO_2 -Fixierung durch

Sonnenenergie; b) die gezielte Entwicklung weiterer Imidazolsysteme zur photochemischen CO₂-Reduktion mit dem Ziel einer größeren Bandbreite von Reduktionsprodukten; c) die Suche nach wirtschaftlichen und stabilen Lichtsammel-einheiten als Ersatz für die gängigen edelmetallhaltigen und typischerweise instabilen Photosensibilisatoren; und d) der Ersatz sakrifizieller Elektronendonoren für die photokatalytische CO₂-Umwandlung durch Imidazolatgerüste. Wir erwarten, dass die Kopplung von photokatalytischer CO₂-Reduktion mit der Wasserspaltung oder organischen oxidativen Synthesen ein aussichtsreiches Verfahren liefern kann, das die bestehenden Herausforderungen in der artifi-ziellen Photosynthese adressiert. Dies sollte auch die Unter-suchung anderer stickstoffreicher Moleküle wie Triazin-, Heptazin-, Porphin- und Adenin-basierter Moleküle für die CO₂-Nutzung anspornen.^[64] Eine weitere attraktive Mög-lichkeit wäre die Entwicklung von Membranen und dünnen Filmen mit Imidazolat-Einheiten für funktionelle Nanosys-teme zur Abscheidung und photochemischen/photoelektro-chemischen Umwandlung von CO₂ zu nützlichen Chemika-lien.

Danksagung

Diese Arbeit wurde unterstützt durch das National Basic Research Program of China (2013CB632405), die National Natural Science Foundation of China (21425309 und 21173043), das State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian (SKLNBC2013-04K) und den Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (20133514110003) unterstützt.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2308–2320
Angew. Chem. **2016**, 128, 2352–2364

- [1] J. Barber, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 185–196.
- [2] a) N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 52–66; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 52–67; b) M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 43–81.
- [3] a) A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1983–1994; b) C. D. Windle, R. N. Perutz, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2562–2570; c) F. Sastre, A. Corma, H. García, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 12983–12987; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 13221–13225; d) J. Mao, K. Li, T. Peng, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2481–2498; e) N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 15729–15735.
- [4] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2365–2387.
- [5] J. Schneider, H. Jia, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2036–2051.
- [6] a) V. P. Indrakanti, J. D. Kubicki, H. H. Schobert, *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 745–758; b) K. R. Thampi, J. Kiwi, M. Gratzel, *Nature* **1987**, 327, 506–508; c) T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature* **1979**, 277, 637–638; d) S. C. Yan, S. X. Ouyang, J. Gao, M. Yang, J. Y. Feng, X. X. Fan, L. J. Wan, Z. S. Li, J. H. Ye, Y. Zhou, Z. G. Zou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6400–6404; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 6544–6548.
- [7] a) H. Yamashita, K. Ikeue, M. Anpo, *CO₂ Convers. Util.* **2002**, 22, 330–343; b) M. Matsuoka, M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. C* **2003**, 3, 225–252; c) W. Lin, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1610–1611.
- [8] a) J. M. Lehn, R. Ziessel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1982**, 79, 701–704; b) J. Eddedgui, Y. Diskin-Posner, L. Weiner, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 188–190; c) Y. Tamaki, T. Morimoto, K. Koike, O. Ishitani, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, 109, 15673–15678; d) G. A. Andrade, A. J. Pistner, G. P. Yap, D. A. Lutterman, J. Rosenthal, *ACS Catal.* **2013**, 3, 1685–1692.
- [9] a) G. Fiorani, W. Guo, A. W. Kleij, *Green Chem.* **2015**, 17, 1375–1389; b) Y. Zhang, J. Y. G. Chan, *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 408–417; c) Y. Oh, X. Hu, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 2253–2261; d) L. Yang, H. Wang, *ChemSusChem* **2014**, 7, 962–998.
- [10] a) S. Wang, X. Wang, *Small* **2015**, 11, 3097–3112; b) J. L. Wang, C. Wang, W. Lin, *ACS Catal.* **2012**, 2, 2630–2640; c) T. Zhang, W. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 5982–5993; d) Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3364–3367; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 3420–3423; e) J. Liu, P. K. Thallapally, B. P. McGrail, D. R. Brown, J. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 2308–2322; f) J. R. Li, R. J. Kuppler, H. C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1477–1504.
- [11] a) S. Zhang, J. Sun, X. Zhang, J. Xin, Q. Miao, J. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 7838–7869; b) D. Grills, E. Fujita, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 2709–2718; c) Z. Z. Yang, Y. N. Zhao, L. N. He, *RSC Adv.* **2011**, 1, 545–567.
- [12] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 2071.
- [13] a) J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4228–4229; b) S. N. Riduan, Y. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 9055; c) P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 32–39; d) J. Dupont, P. A. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2441–2452; e) J. E. Bara, T. K. Carlisle, C. J. Gabriel, D. Camper, A. Finotello, D. L. Gin, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 2739–2751.
- [14] H. D. Velazquez, F. Verpoort, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7032.
- [15] a) L. Merics, M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1903–1912; b) Y. Zhang, E. Y. X. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 2465–2469; *Angew. Chem.* **2012**, 124, 2515–2519; c) A. T. Biju, N. Kuhl, F. Glorius, *Acc. Chem. Res.* **2011**, 44, 1182–1195.
- [16] a) H. Hayashi, A. P. Cote, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nat. Mater.* **2007**, 6, 501–506; b) J. P. Zhang, Y. B. Zhang, J. B. Lin, X. M. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 1001–1033; c) M. Eddaoudi, D. F. Sava, J. F. Eubank, K. Adil, V. Guillermin, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 228–249.
- [17] a) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, 319, 939–943; b) B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **2008**, 453, 207–211; c) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 10186–10191.
- [18] S. Wang, W. Yao, J. Lin, Z. Ding, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 1034–1038; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 1052–1056.
- [19] a) J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin, R. D. Noble, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 152–159; b) J. F. Brennecke, B. E. Gurkan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 3459–3464; c) M. Ramdin, T. W. de Loos, T. J. H. Vlugt, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 8149–8177.
- [20] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature* **1999**, 399, 28–29.
- [21] a) J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6366; b) S. N. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 20355–20365; c) L. A. Blanchard, Z. Gu, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2437–2444.
- [22] a) C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5300–5308; b) X. Huang, C. J. Margulis, Y. Li, B. J. Berne, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17842–17851.
- [23] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 926–927.

- [24] G. Gurau, H. Rodríguez, S. P. Kelley, P. Janiczek, R. S. Kalb, R. D. Rogers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12024–12026; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 12230–12232.
- [25] C. Wang, H. Luo, X. Luo, H. Li, S. Dai, *Green Chem.* **2010**, *12*, 2019–2023.
- [26] C. Wang, H. Luo, D. Jiang, H. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 5978–5981; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 6114–6117.
- [27] C. Wang, X. Luo, H. Luo, D. Jiang, H. Li, S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4918–4922; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5020–5024.
- [28] a) Y. Xie, Z. Zhang, T. Jiang, J. He, B. Han, T. Wu, K. Ding, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7255–7258; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7393–7396; b) Y. Zhao, B. Yu, Z. Yang, H. Zhang, L. Hao, X. Gao, Z. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5922–5925; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6032–6035.
- [29] F. Shi, Y. Deng, T. SiMa, J. Peng, Y. Gu, B. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3257; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3379.
- [30] Z. Zhang, Y. Xie, W. Li, S. Hu, J. Song, T. Jiang, B. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1127; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1143.
- [31] B. A. Rosen, A. Salehi-Khojin, M. R. Thorson, W. Zhu, D. T. Whipple, P. J. A. Kenis, R. I. Masel, *Science* **2011**, *334*, 643.
- [32] a) K. Chandrasekaran, J. O. M. Bockris, *Surf. Sci.* **1987**, *185*, 495–514; b) J. O. M. Bockris, J. C. Wass, *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 2521–2528.
- [33] a) P. F. Yan, M. Yang, X. M. Liu, Q. S. Liu, Z. C. Tan, U. Welz-Biermann, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 2444–2450; b) D. Seth, A. Chakraborty, P. Setua, N. Sarkar, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4781–4787; c) O. A. El Seoud, A. Koschella, L. C. Fidale, S. Dorn, T. Heinze, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2629–2647.
- [34] J. Lin, Z. Ding, Y. Hou, X. Wang, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1056.
- [35] a) H. Zhou, Y. M. Wang, W. Z. Zhang, J. P. Qu, X. B. Lu, *Green Chem.* **2011**, *13*, 644–650; b) J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28–29; c) A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17624–17625; d) H. Zhou, W. Z. Zhang, C. H. Liu, J. P. Qu, X. B. Lu, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8039–8044.
- [36] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.
- [37] a) E. Theuergarten, T. Bannenberg, M. D. Walter, D. Holschumacher, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2014**, 1651–1662; b) M. J. Ajitha, C. H. Suresh, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 5403–5406; c) P. L. Arnold, I. A. Marr, S. Zlatogorsky, R. Bellabarba, R. P. Tooze, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 34–37.
- [38] M. J. Ajitha, C. H. Suresh, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1087–1094.
- [39] R. Lo, B. Ganguly, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2549–2554.
- [40] M. Vogt, J. E. Bennett, Y. Huang, C. Wu, W. F. Schneider, J. F. Brennecke, B. L. Ashfeld, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11134–11138.
- [41] H. Zhou, W. Z. Zhang, Y. M. Wang, J. P. Qu, X. B. Lu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5419–5421.
- [42] L. Gu, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 914–915.
- [43] a) I. I. F. Boogaerts, G. C. Fortman, M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8674–8677; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8856–8859; b) H. Zhao, Z. Lin, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15637–15643; c) T. Ohishi, L. Zhang, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8114–8117; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8264–8267.
- [44] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17196–17197.
- [45] T. Ohishi, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5792–5795; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5876–5879.
- [46] D. Yu, Y. Zhang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, *107*, 20184–20189.
- [47] a) A. Rit, T. P. Spaniol, L. Maron, J. Okuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4664–4667; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 4762–4765; b) I. I. F. Boogaerts, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8858–8859; c) M. Yamashita, K. Goto, T. Kawashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7294–7295; d) P. W. Ariyananda, G. P. Yap, J. Rosenthal, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7977–7983; e) C. H. Lee, D. S. Laitar, P. Mueller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13902–13903.
- [48] S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322–3325; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3372–3375.
- [49] E. L. Kolychev, T. Bannenberg, M. Freytag, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, M. Tamm, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16938–16946.
- [50] F. Huang, G. Lu, L. Zhao, H. Li, Z. X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12388–12396.
- [51] S. N. Riduan, J. Y. Ying, Y. Zhang, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 1490–1496.
- [52] Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4194–4197; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4258–4261.
- [53] V. S. Thoi, N. Kornienko, C. G. Margarit, P. Yang, C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14413–14424.
- [54] D. M. Denning, M. D. Thum, D. E. Falvey, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4152–4155.
- [55] a) R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875–3877; b) A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 58–67.
- [56] W. Morris, B. Leung, H. Furukawa, O. K. Yaghi, N. He, H. Hayashi, Y. Houndonougbo, M. Asta, B. B. Laird, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11006–11008.
- [57] C. Zhang, Y. Xiao, D. Liu, Q. Yang, C. Zhong, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 600–602.
- [58] a) S. R. Venna, M. A. Carreon, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 76–78; b) O. Tzalla, C. Veziri, X. Papatryfon, K. Beltsios, A. Labropoulos, B. Iliev, G. Adamova, T. Schubert, M. Kroon, M. Francisco, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18434–18440; c) B. Seoane, J. Coronas, I. Gascon, M. E. Benavides, O. Karvan, J. Caro, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2421–2454; d) J. Gascon, F. Kapteijn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1530–1532; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1572–1574; e) Y. S. Li, H. Bux, A. Feldhoff, G. L. Li, W. S. Yang, J. Caro, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3322–3326; f) T. H. Bae, J. S. Lee, W. Qiu, W. J. Koros, C. W. Jones, S. Nair, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9863–9866; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10059–10062.
- [59] C. M. Miralda, E. E. Macias, M. Zhu, P. Ratnasamy, M. A. Carreon, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 180–183.
- [60] T. Jose, Y. Hwang, D. W. Kim, M. I. Kim, D. W. Park, *Catal. Today* **2015**, *245*, 61–67.
- [61] S. Wang, Y. Hou, S. Lin, X. Wang, *Nanoscale* **2014**, *6*, 9930–9934.
- [62] S. Wang, J. Lin, X. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14656–14660.
- [63] S. Wang, X. Wang, *Appl. Catal. B* **2015**, *162*, 494–500.
- [64] a) K. Maeda, R. Kuriki, M. Zhang, X. Wang, O. Ishitani, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 15146–15151; b) R. Kuriki, K. Sekizawa, O. Ishitani, K. Maeda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 2406–2409; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 2436–2439; c) C. Huang, C. Chen, M. Zhang, L. Lin, X. Ye, S. Lin, M. Antonietti, X. Wang, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7698; d) Y. Zheng, L. Lin, X. Ye, F. Guo, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11926–11930; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 12120–12124; e) F. Goettmann, A. Thomas, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2717–2720; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2773–2776; f) J. Qin, S. Wang, H. Ren, Y. Hou, X. Wang, *Appl. Catal. B* **2015**, *179*, 1–8; g) Y. Zheng, L. Lin, B. Wang, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12868–12884; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13060–13077; h) J. Zhang, Y. Chen, X. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 3092–3108.

Eingegangen am 31. Juli 2015,

veränderte Fassung am 10. September 2015

Online veröffentlicht am 18. Dezember 2015

Übersetzt von Kerstin Mühle, Chemnitz