

Lucas Alexander Paul

Photo- und elektrochemische
 CO_2 -Reduktion mit Rheniumtricarbonyl-
und Gruppe 8 Hydridkomplexen



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Photo- und elektrochemische
CO₂-Reduktion mit
Rheniumtricarbonyl- und Gruppe 8
Hydridkomplexen



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2023

Zugl.: Göttingen, Univ., Diss., 2022

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2023

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2023

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft

ISBN 978-3-7369-7750-1

eISBN 978-3-7369-6750-2



Photo- und elektrochemische CO₂-Reduktion mit Rheniumtricarbonyl- und Gruppe 8 Hydridkomplexen



Dissertation
zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen
Doktorgrades
„Doctor rerum naturalium“
im Promotionsprogramm Chemie
Georg-August-University School of Science (GAUSS)
vorgelegt von
Lucas Alexander Paul
aus Göttingen
Göttingen, 2022



Betreuungsausschuss:

Prof. Dr. Inke Siewert, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

Prof. Dr. Franc Meyer, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

Mitglieder der Prüfungskommission:

Referentin: Prof. Dr. Inke Siewert, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

Korreferent: Prof. Dr. Franc Meyer, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Christian Jooß, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Materialphysik

Prof. Dr. Sven Schneider, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Anorganische Chemie

Prof. Dr. Ricardo A. Mata, Georg-August-Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Dirk Schwarzer, Max-Planck-Institut für multidisziplinäre Naturwissenschaften

Tag der mündlichen Prüfung: 15.03.2022



Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	4
1.1	CO ₂ als Rohstoff	4
1.1.1	Reduktion von CO ₂	5
1.1.2	Elektrochemische CO ₂ -Reduktion	6
1.1.3	Heterogenisierung molekularer Katalysatoren der CO ₂ -Reduktion basierend auf α -Diimintricarbonylrheniumkomplexen	13
1.1.4	Photochemische CO ₂ -Reduktion	15
1.2	CO ₂ -Reduktion zu anderen Produkten als CO mit Rheniumtricarbonylkomplexen	19
1.3	Platinhydridkomplexe	21
1.4	Photoreaktivität von Hydridkomplexen	24
1.5	Photochemie eines Nickelhydrid Komplexes gegenüber CO ₂	27
2	Zielsetzung	30
2.1	Elektrochemische CO ₂ -Reduktion mit einem dinukleare Rheniumkomplex	30
2.2	Photochemie mononuklearer Rheniumkomplexe	30
2.3	Photoelektrische CO ₂ -Reduktion mit Gruppe 8 Hydridkomplexen	31
3	Ergebnisse und Diskussion	34
3.1	Verankerung eines Dinuklearen CO ₂ -Reduktionskatalysators	34
3.1.1	Synthese und Charakterisierung von XXXVIII	34
3.1.2	Elektrochemie von XXXVIII in Lösung	40
3.1.3	Homogene CO ₂ -Reduktion mit XXXVIII	45
3.1.4	Verankerung von XXXVIII auf <i>MWCNTs</i>	48
3.2	Photochemie mononuklearer Rhenium(I) Komplexe	52
3.2.1	Photophysikalische Eigenschaften von XI und XII	52
3.2.2	Reaktivität des langlebigen <i>T</i> ₁ Zustandes	58
3.2.3	Die Photoreaktivität von XI	64
3.2.4	Photochemische CO ₂ -Reduktion	68
3.3	CO ₂ -Reduktion mit einem Rheniumbipyridinkomplex mit einem redoxaktiven Disulfid im Liganden	71
3.4	Photo- und elektrochemische Untersuchungen an Platin Komplexen mit dem EtXantPhos Liganden	74
3.4.1	Elektrochemische Regenerierung von XXII	74
3.4.2	Photochemie von XXII	78



3.4.3	Reaktivitäten gegenüber CO	84
3.5	Photoelektrochemische CO ₂ -Reduktion mit einem Nickelhydridkomplex	90
3.5.1	Elektrochemische Regenerierung von XXXI	90
4	Zusammenfassung	95
4.1	Elektrochemische CO ₂ -Reduktion mit einem Hybridsystem aufgebaut aus einem dinuklearen Rheniumkomplex und <i>MWCNT</i> s	95
4.2	Photochemie dinuklearer Rhenium(I) Komplexe mit und ohne interne Protonenquelle	95
4.3	Etablierung photoelektrischer Zyklen zur CO ₂ -Reduktion mit Gruppe 8 Hydridkomplexen	97
4.3.1	Photo- und Elektrochemie eines Platinhydridkomplexes (XXII)	97
4.3.2	Photo- und elektrochemische Untersuchungen an einem Nickelhydridkomplex (XXXI)	98
5	Experimentelles	99
5.1	Generelle Arbeitstechniken	99
5.2	Synthesen	99
5.3	Analytische Methoden	99
5.3.1	IR-Spektroskopie	99
5.3.2	<i>NMR</i> -Spektroskopie	100
5.3.3	Massenspektrometrie	100
5.3.4	UV/Vis-Spektroskopie	100
5.3.5	Lumineszenzspektroskopie	100
5.3.6	<i>XPS</i>	100
5.3.7	Beschichtung mit <i>MWCNT</i> und XXXVIII	100
5.3.8	Gas-Chromatographie	101
5.4	Mikroskopie	101
5.5	Bestrahlungsexperimente	101
5.6	Elektrochemie	101
5.6.1	Bestimmung der Lumineszenzquantenausbeute	103
6	Anhang	104
6.1	Weitere CV Daten	104
6.2	Weitere Auftragsungen	105
6.3	Synthesen	107



6.3.1	Synthese von 2-(Ethoxymethoxy)-1,3-diiodbenzol	107
6.3.2	Synthese von 2-(Ethoxymethoxy)-1,3-bis(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzol	108
6.3.3	Synthese von 2-(Ethoxymethoxy)-1,3-bis(6-(1-methylimidazol-2-yl)pyridin-2-yl)benzol	108
6.3.4	Synthese von 2,6-Bis(6-(1-methylimidazol-2-yl)pyridin-2-yl)phenol .	110
6.3.5	Synthese von 4-Brom-2,6-Bis(6-(1-methylimidazol-2-yl)pyridin-2-yl)phenol	111
6.3.6	Synthese von 5-Brom-2-(Ethoxymethoxy)-1,3-Bis(6-(1-methylimidazol-2-yl)pyridin-2-yl)benzol (XXXIX)	111
6.3.7	Synthese von 2-(Ethoxymethoxy)-1,3-bis(6-(1-methylimidazol-2-yl)pyridin-2-yl)-5-(pyren-1-yl)benzol	113
6.3.8	Synthese von XLI	114
6.3.9	Synthese von XXXVIII	115
6.3.10	Synthese von XLII	116
6.4	Abkürzungsverzeichnis	117
6.5	Verbindungsverzeichnis	119
7	Danksagung	127
8	Wissenschaftliche Beiträge	129



1 Einleitung

Das Treibhausgas CO_2 ist Teil des globalen Kohlenstoffzyklus.^[1] Über Millionen von Jahren ist ein Teil des Kohlenstoffes aus dem Zyklus in die Lithosphäre eingelagert worden.^[1] Dies geschah durch die Bildung der fossilen Energieträger Kohle, Öl und Gas.^[1] Heute setzt der Mensch diese gebundenen Kohlenstoffreserven in kurzer Zeit wieder in großen Mengen frei.^[1] Dies hat zu einer dramatischen Auswirkung auf das globale Klima und die Ökosysteme des Planeten, und stellt die Menschheit zudem vor das Problem mit begrenzt verfügbaren Ressourcen zu wirtschaften.^[1,2] Pflanzen binden in ihrer Photosynthese unter Nutzung des Sonnenlichts als Energiequelle CO_2 und produzieren so die energiereichen Kohlenstoffverbindungen, die alle Lebewesen benötigen.^[1] Auf ähnliche Weise könnte eine Nutzung von CO_2 als unerschöpfliche Ressource auch für die Industrie eine alternative Kohlenstoffquelle sein.^[3] Um CO_2 allerdings in chemischen Konversionen zu nutzen, sind meist hoch reaktive Reaktionspartner wie metallorganische Verbindungen vonnöten oder eine vorherige Reduktion des CO_2 muss erfolgen.^[4] Diese ist energieaufwendig und kann zu verschiedenen Produkten führen.^[5] Somit stellt die CO_2 -Reduktion eine Zukunftstechnologie mit großem Potential dar, die allerdings auch mit großen Herausforderungen einhergeht, weshalb die Reduktion von CO_2 ein Forschungsbereich von großem Interesse und großer Bedeutung ist.^[5-8]

1.1 CO_2 als Rohstoff

Fossile Kohlenstoffquellen wie Kohle, Erdöl oder Gas sind nur in begrenztem Maße verfügbar und stellen dennoch die Grundlage vieler industrieller Prozesse dar.^[1] In Zukunft wird es daher unumgänglich werden, die kohlenstoffbasierte Industrie auf alternativen Quellen aufzubauen. Hierbei ist es sinnvoll zu betrachten, was mit dem meisten Kohlenstoff aus fossilen Quellen geschieht. Dieser wird meist nach seiner Nutzung in Form von CO_2 in die Atmosphäre freigesetzt, wo er in den globalen natürlichen Kohlenstoffkreislauf einfließt und diesen beeinflusst.^[1] So stieg der Anteil an CO_2 in der Atmosphäre seit vorindustrieller Zeit von 280 ppm auf 380 ppm im Jahr 2013.^[9] Dies hat sowohl Einfluss auf die globale Klimaentwicklung als auch auf bestehende Ökosysteme, die bereits etwa die Hälfte des durch den Menschen zusätzlich freigesetzten CO_2 aufgefangen haben.^[1,2] Die Akkumulation von Kohlenstoff in CO_2 gemeinsam mit dem Bedarf neuer Kohlenstoffquellen, die nicht auf limitiert verfügbaren Ressourcen basieren, machen CO_2 zu einem interessanten Kandidaten als zukünftigen Ausgangsstoff für die kohlenstoffbasierte Industrie.^[3,4]

Um CO_2 als Rohstoff verwenden zu können, muss zunächst Energie aufgebracht werden,

1. Einleitung

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

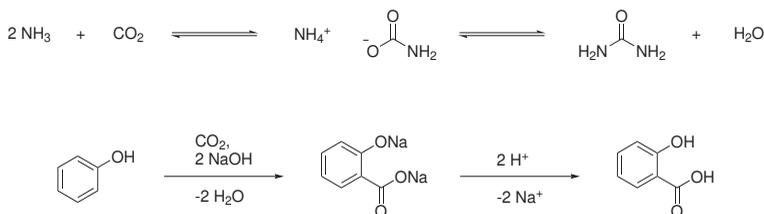


Abbildung 1 – Industrielle Prozesse, in denen CO₂ als Rohstoff dient. Harnstoffsynthese (oben) und KOLBE-SCHMITT-Reaktion (unten).^[4,10]

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

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

1.1.1 Reduktion von CO₂

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

1. Einleitung

Tabelle 1 – Thermodynamische Potentiale der H^+ - sowie der CO_2 -Reduktion zu verschiedenen Produkten.^[5,11]

Reaktion	$E / \text{V vs. NHE bei pH 7}$
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^{\bullet-}$	-1.90
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.42
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{CO}_2\text{H})_2$	-0.48
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.53
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2\text{H}$	-0.61
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.24

Die Potentiale der protonengekoppelten CO_2 -Reduktionen um mehrere Elektronen liegen alle in einem ähnlichen Potentialbereich.^[5,11] Somit ist thermodynamisch mit einem Produktgemisch zu rechnen und ein Katalysator muss kinetisch die Bildung eines definierten Produktes begünstigen und die Produktverteilung steuern.^[5,7]

Um die notwendige Energie der CO_2 -Reduktion aufzubringen, bieten sich zwei nachhaltige Wege an.^[12] Zum einen kann Licht direkt als Energiequelle genutzt werden und die CO_2 -Reduktion photokatalytisch erfolgen.^[12] Zum anderen können mittels Redoxkatalysatoren durch die Nutzung elektrischen Stroms vielseitig nutzbare Basischemikalien aus CO_2 hergestellt werden.^[3,12] Für beide Wege müssen die Katalysatoren verschiedene Anforderungen erfüllen, wofür ihre Eigenschaften sehr genau eingestellt werden müssen. Metallkomplexe bieten hierfür eine Vielzahl an Steuerungsmöglichkeiten ihrer Eigenschaften.^[7] So ermöglichen die Wahl des Metallzentrums und des Liganden die Einstellung sehr unterschiedlicher Eigenschaften.

1.1.2 Elektrochemische CO_2 -Reduktion

Die Reduktion von CO_2 mittels Redoxkatalysatoren bedarf Komplexen, die einen Reaktionspfad bei geringer Überspannung ermöglichen. Energiereiche Intermediate wie das $\text{CO}_2^{\bullet-}$ Radikal müssen hierfür stabilisiert werden und die Übertragung von Elektronen und Protonen gesteuert werden.^[5,13,14]

Hocheffiziente und selektive Katalysatoren in der CO_2 -Reduktion sind aus verschiedenen Bereichen der d-Metallkomplexe bekannt.^[14–17] Unter den 3d-Metallkomplexen stellt der Komplex $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ (**I**), dessen hohe Selektivität für die Bildung von CO bereits in den 1980er Jahren entdeckt wurde, ein frühes Beispiel der CO_2 -Reduktionskatalysatoren

1. Einleitung

dar (Abb. 2).^[15]

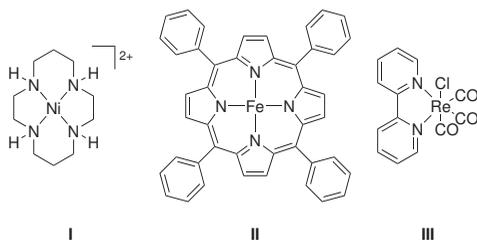


Abbildung 2 – CO₂-Reduktionskatalysatoren basierend auf Übergangsmetallkomplexen.^[15,17,18]

Dabei zeigt **I** sogar in Wasser als Lösungsmittel eine sehr hohe Selektivität für die protonengekoppelte CO₂-Reduktion zu CO und H₂O gegenüber der durch die Konzentration begünstigten Bildung von H₂.^[15] Damit diese jedoch erreicht werden kann, wird eine Hg-Elektrode verwendet, da diese eine sehr hohe Überspannung für die Protonenreduktion aufweist.^[15] Eisenporphyrinkomplexe, wie [Fe(tpp)] (**II**) stellen eine weitere Klasse von 3d-Metallkomplexen dar, die eine selektive Reduktion von CO₂ zu CO katalysieren.^[18] Neben den 3d-Metallkomplexen **I** und **II** wurde der Komplex [Re(bpy)(CO)₃Cl] (**III**) 1983 von LEHN als selektiver Photokatalysator in der CO₂-Reduktion zu CO entdeckt.^[17] Im Folgenden wurde auch die elektrochemische CO₂-Reduktion mittels **III** entdeckt und detailliert untersucht.^[19] Die elektrochemische CO₂-Reduktion mit **III** kann nach zwei Reaktionspfaden ablaufen.^[13]

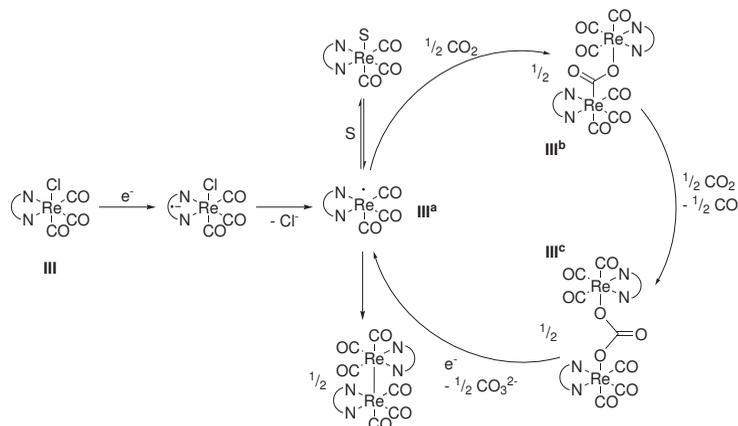


Abbildung 3 – Ein-Elektronen-Pfad der CO_2 Reduktion katalysiert durch **III**.^[13,20,21]

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

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

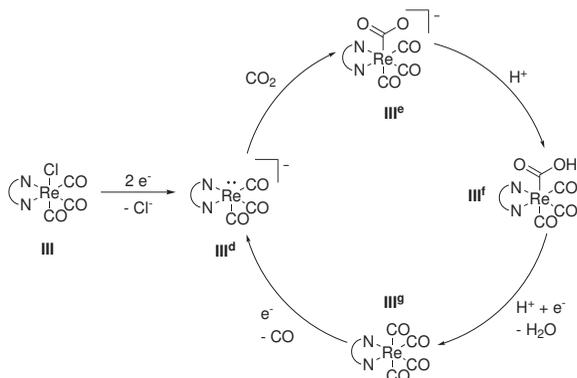


Abbildung 4 – Zwei-Elektronen-Pfad von CO_2 Reduktion katalysiert durch **III**.^[13,22]

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

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