

Kohlendioxid als Rohstoff am Beispiel der Synthese von Ameisensäure und ihren Derivaten

Walter Leitner*

Professor Henri Brunner zum 60. Geburtstag gewidmet

Kohlendioxid als Rohstoff für chemische Synthesen ist ökologisch und ökonomisch eine interessante Ergänzung zu den derzeit genutzten Kohlenstoffquellen. Um das thermodynamisch stabile und vergleichsweise reaktionsträge CO_2 effizient in das jeweils gewünschte Produkt umwandeln zu können, müssen geeignete Reaktionsbedingungen und Aktivierungsmechanismen gefunden wer-

den. Die katalytische Reduktion von CO_2 zu Ameisensäure und ihren Derivaten ist in diesem Zusammenhang in den letzten Jahren intensiv untersucht worden. Eine Reihe der methodischen Ansätze zur Ameisensäuresynthese aus CO_2 sind inzwischen soweit ausgereift, daß eine Weiterentwicklung zu deren technischer Anwendung in naher Zukunft möglich erscheint. Dies ist nicht

zuletzt auf die fruchtbare Wechselwirkung zwischen mechanistischen Untersuchungen und Katalysatorentwicklungen zurückzuführen.

Stichworte: Ameisensäure · CO_2 -Aktivierung · Homogene Katalyse · Reduktionen · Übergangsmetallkomplexe

Denn was fängt man am Jüngsten Tag, wenn die menschlichen Werke gewogen werden, mit drei Abhandlungen über die Ameisensäure an, und wenn es ihrer dreißig wären? Andererseits, was weiß man vom Jüngsten Tag, wenn man nicht einmal weiß, was alles bis dahin aus der Ameisensäure werden kann.

Robert Musil, Der Mann ohne Eigenschaften

1. Kohlendioxid als Rohstoff

1.1. CO_2 als umweltverträglicher C_1 -Baustein

Weltweit werden derzeit etwa 20 000–30 000 chemische Verbindungen produziert^[1]. Diese Fülle von Substanzen wird aus wenigen chemischen Grundstoffen hergestellt, wobei als Kohlenstoffquellen fast ausnahmslos die fossilen Rohstoffe Erdöl, Erdgas und Kohle dienen (Abb. 1). Die Limitierung dieser Res-

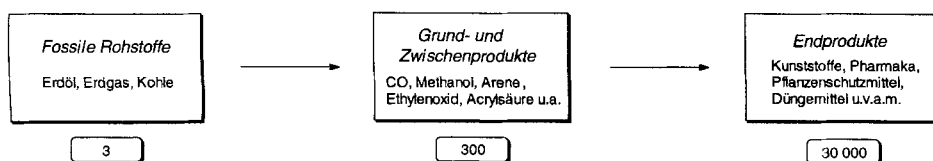


Abb. 1. Die Rohstoffbasis der chemischen Industrie.

[*] Dr. W. Leitner

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. + 208/306-2980
E-mail: Leitner@mpi-muelheim.mpg.d400.de

sourcen hat seit den frühen siebziger Jahren zu einer regen wissenschaftlichen Tätigkeit in bezug auf die Suche nach alternativen Kohlenstoffquellen geführt. Dabei steht vor allem das Kohlendioxid immer wieder im Mittelpunkt des Interesses^[2, 3], da die Natur diese Verbindung in der Photosynthese – der Grundlage allen Lebens auf unserem Planeten – so erfolgreich als Synthesebaustein einzusetzen vermag.

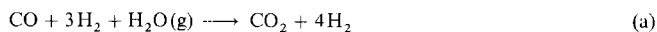
Die auf unserem Planeten in Form von CO_2 und CO_3^{2-} gespeicherte Kohlenstoffmenge ist nahezu unerschöpflich und übersteigt den Kohlenstoffgehalt der Lagerstätten fossiler Rohstoffe um ein Vielfaches. Seit Beginn der Industrialisierung in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts „produziert“ der Mensch ferner in zunehmendem Maße CO_2 und entläßt es in die Atmosphäre. Die wichtigste Ursache der anthropogenen CO_2 -Emission ist die Verbrennung fossiler Brennstoffe zur Energieerzeugung, doch trägt indirekt auch die Vernichtung von Biomasse durch Waldrodungen zur Zunahme der atmosphärischen CO_2 -Konzentration bei. Insgesamt wurden im Jahre 1989 aufgrund menschlicher Aktivitäten etwa 7×10^9 t Kohlenstoff in Form von CO_2 der Atmosphäre zugeführt. Die möglichen Zusammenhänge zwischen der anthropogenen CO_2 -Emission, dem steigenden CO_2 -Gehalt in der Atmosphäre und dem globalen

Klima werden seit einigen Jahren ausführlich untersucht^[4] und diskutiert^[2, 5, 6].

Die Risiken eines globalen Klimawandels einzuschätzen und Strategien zur Vermeidung eines weiteren Anstiegs der atmosphärischen CO_2 -Konzentration zu entwickeln sind ohne Zwei-

fel wichtige Aufgaben. Die Verwendung von CO₂ als Rohstoff für die chemische Synthese kann hierzu allerdings nur einen äußerst geringen Beitrag leisten. Allein ein verantwortungsvoller Umgang mit der Primärenergie und eine intensivere Nutzung nichtfossiler, im Idealfall regenerativer Energieträger können bei realistischer Einschätzung eine drastische Verminderung des CO₂-Ausstoßes bewirken. Dies führt jedoch gleichzeitig zu dem Schluß, daß selbst bei deutlicher Reduzierung der anthropogenen Kohlendioxidemission noch genügend „CO₂-Abfall“ entstehen würde, um als Kohlenstoffquelle für eine vielfältige chemische Nutzung auszureichen. Ein typisches Kohlekraftwerk mit Rauchgasentschwefelung produziert beispielsweise 820 kg CO₂ pro MWh Strom, ein mit Erdgas befeuertes Kraftwerk immerhin noch 400 kg pro MWh. In Abgasen von Kohlekraftwerken beträgt die CO₂-Konzentration bis zu 14 %^[6].

Prinzipiell könnte also ein „anthropogener CO₂-Kreislauf“ genutzt werden, ohne die natürlichen Kohlenstoffreservoirs zusätzlich zu beanspruchen. Der größte Teil der derzeit auf dem Weltmarkt gehandelten CO₂-Menge stammt jedoch nicht aus diesem Überschuß, sondern aus der Produktion von Wasserstoff [Gl. (a) und (b)]^[7]. Zur CO₂-Rückhaltung aus Kraftwerks-



abgasen können prinzipiell die gleichen Methoden angewendet werden, die zur Gewinnung des Kohlendioxids aus den Prozeßgasen entsprechender Anlagen entwickelt wurden^[2,6]. Vor allem die Rückhaltung von CO₂ mit wäßrigen Aminlösungen gewinnt in diesem Zusammenhang zunehmend an Bedeutung. Es ist zu erwarten, daß diese Methode in Zukunft verstärkt eingesetzt wird, so daß große Mengen CO₂ kostengünstig als Rohstoff zur Verfügung stehen.

Kohlendioxid ist auch aus sicherheitstechnischer Sicht ein idealer Rohstoff, wie ein Vergleich der Eigenschaften von Kohlendioxid mit denen weitverbreiteter C₁-Bausteine, Kohlenmonoxid (CO) und Phosgen (COCl₂), verdeutlicht (Tabelle 1). So ist CO₂ beispielsweise nahezu nicht toxisch, und es läßt sich problemlos lagern, transportieren und handhaben.

1.2. Warum Ameisensäure?

Ein Großteil der gegenwärtigen Anwendungen von Kohlendioxid beruht auf seinen physikalischen oder physikalisch-chemischen

Tabelle 1. Vergleich der Eigenschaften möglicher C₁-Bausteine [a].

	CO	COCl ₂	CO ₂
MAK-Wert	30 ppm	0.1 ppm	5000 ppm
Toxikologie	210fach höhere Affinität zu Hämoglobin als O ₂	„Kampfgas“	ab 10 Vol.-% Erstickungsgefahr
LC ₅₀ (inhal. Maus)	2444 ppm (4 h)	110 ppm (30 min)	–
Umweltbelastung	ja	hoch	negativ
Brennbarkeit	12–74 Vol.-%	nein	nein
Siedepunkt	–192 °C	8 °C	–78 °C (subl.)
Lagerung	Drücke nicht über 3.5 MPa	extrem schwierig, wird vermieden	problemlos
Transport	Gasflaschen oder Tanks	nur für Kilogramm-mengen möglich	Gasflaschen oder Tanks
Löslichkeit in 1 mL Toluol bei 20 °C	0.17 mL	unbegrenzt mischbar	3.45 mL

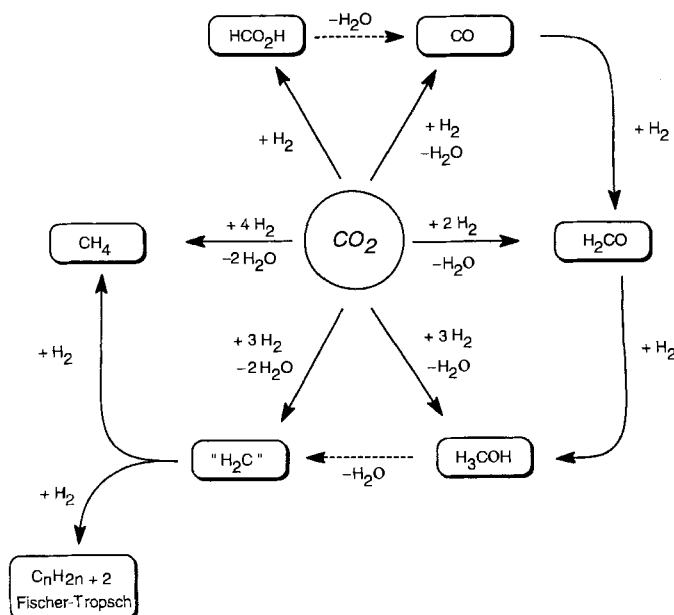
[a] Die Daten wurden aus Lit. [8–10] entnommen.

ischen Eigenschaften^[7,9]. Daneben gibt es jedoch auch einige industriell bedeutende Reaktionen, in denen CO₂ als Rohstoff eingesetzt wird^[2b]. Die direkte Hydrierung von CO₂ zu Methanol spielt beispielsweise eine entscheidende Rolle in der Synthese von Methanol aus H₂/CO/CO₂-Mischungen nach dem ICI-Verfahren^[11]. Die Reduktion von CO₂ bietet auch einen potentiellen, bislang noch nicht genutzten Zugang zu einer Reihe anderer wichtiger Grundchemikalien. Sie kann dabei wie in Schema 1 angedeutet durch Anlagerung von Wasserstoff erfolgen; die erforderlichen Reduktionsäquivalente können aber auch durch direkte Elektronentransferprozesse zur Verfügung gestellt werden. Das erste Produkt der Reduktion von CO₂ in diesem Schema ist die Ameisensäure.

Jährlich werden weltweit etwa 300 000 t Ameisensäure hergestellt^[12], wovon der mit Abstand größte Teil in der Tierfütterung verbraucht wird. Ferner werden große Mengen Ameisensäure in der Leder- und Textilwarenindustrie zum Gerben und Färben eingesetzt. Bei der Herstellung von Latexgummi wird Ameisensäure als Koagulationsreagens genutzt. Als Konservierungsmittel (E 236) findet Ameisensäure nur noch vereinzelt Verwendung. In der präparativen Synthesechemie nutzt man häufig die reduzierende Wirkung der Ameisensäure (Leuckart-Wallach-Reaktion, Eschweiler-Clark-Methylierung, Transferhydrogenolyse^[13], Transferhydrierung^[14]). Vor allem die katalytische Reduktion von Nitroverbindungen zu Aminen wird bisweilen in Batchprozessen auch in größerem Maßstab mit Ameisensäure oder Ammoniumformiat als Reduktionsmittel



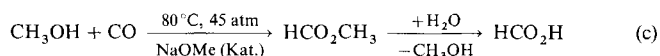
Walter Leitner, geboren 1963, studierte Chemie in Regensburg, wo er 1989 bei Prof. H. Brunner promovierte. Nach einem Postdoktorandaufenthalt bei J. M. Brown am Dyson Perrins Laboratory der University of Oxford kehrte er 1991 als Liebig-Stipendiat nach Regensburg zurück und begann die Arbeit über die katalytische Hydrierung von Kohlendioxid. 1992 wechselte er an die von Prof. E. Dinjus geleitete Arbeitsgruppe CO₂-Chemie der Max-Planck-Gesellschaft an der Universität Jena, wo er sich im Mai 1995 für das Fach Anorganische Chemie habilitierte. Seit Juni 1995 ist er am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, tätig. Sein Forschungsgebiet ist die Anwendung von Übergangsmetallverbindungen in der homogenen Katalyse und das Verständnis ihrer Wirkungsweisen.

Schema 1. Reduktion von CO₂.

durchgeführt. Die meisten Derivate der Ameisensäure, etwa Natriumformiat (Streusalzzusatz, fotografische Fixierbäder), Methylformiat (DMF-Produktion), Ethylformiat (Geschmacksstoff) und Dimethylformamid (Lösungsmittel), haben ebenfalls eine erhebliche wirtschaftliche Bedeutung.

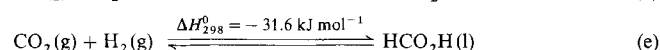
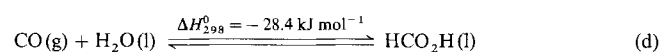
Zum ersten Mal rein gewonnen wurde die Ameisensäure von Markgraf im Jahre 1749 durch trockene Destillation von Waldameisen. In technischem Maßstab wurde Ameisensäure lange Zeit ausschließlich durch Reaktion von CO mit heißer Natronlauge bei erhöhtem Druck hergestellt. Aus dem entstehenden Natriumformiat kann Ameisensäure durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen werden, wobei jedoch Natriumsulfat in großen Mengen als unerwünschtes Abfallprodukt entsteht. Beträchtliche Mengen Ameisensäure fallen als Nebenprodukt der Essigsäuresynthese durch Oxidation niedrig siedender Erdölfractionen an.

Das derzeit am weitesten verbreitete Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure basiert auf dem in Gleichung (c) gezeigten



ten Zweistufenprozeß^[12]. Im ersten Schritt wird durch Carboxylierung von Methanol Methylformiat erhalten, das im zweiten Schritt zur Ameisensäure und Methanol verseift wird. Das Methanol wird zurückgewonnen und im ersten Schritt wieder als Edukt eingesetzt. Die Nettobilanz des Verfahrens ist also die Anlagerung von Wasser an CO. Diese Anlagerung kann unter vergleichsweise drastischen Bedingungen und in Gegenwart geeigneter Amine auch direkt durchgeführt werden^[15].

Die Synthese von Ameisensäure durch Reduktion von CO₂ ist eine interessante Alternative zu den genannten Verfahren, wobei die Energiebilanz der Anlagerung von H₂O an CO und der Reduktion von CO₂ sehr ähnlich ist^[10] [Gl. (d) und (e)]. Die

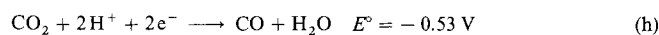
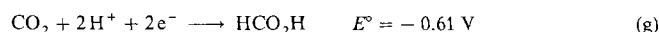


Synthese von Ameisensäure aus CO₂ bietet die Möglichkeit, Kohlendioxid im Umfang von etwa 10⁵ t Kohlenstoff pro Jahr als Rohstoff zu nutzen. Im folgenden soll der Entwicklungsstand für die methodisch unterschiedlichen Ansätze zur Herstellung von Ameisensäure und ihrer Derivate aus CO₂ diskutiert werden, wobei die Methoden im Vordergrund stehen, in denen Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren in homogener Phase eingesetzt werden.

2. Reduktion von CO₂ durch Elektronentransfer

2.1. Elektrochemische Reduktion von CO₂ zu Formiat

Die Einelektronenreduktion von CO₂ zum Radikalanion CO₂^{•-} [Gl. (f)] erfordert ein Reduktionspotential von -1.9 V^[16]. Das energiereiche Teilchen CO₂^{•-} reagiert zwar bereitwillig mit H⁺-Quellen zu Formiat, doch lassen sich konkurrierende Reaktionskanäle wie die Disproportionierung, die Dimerisierung unter Bildung von Oxalat oder die weitergehende Reduktion nur schwer zurückdrängen.



Ein alternativer, vielversprechender Ansatz zur elektrochemischen Reduktion von CO₂ besteht darin, an der Elektrode einen geeigneten Katalysator zu erzeugen, der die direkte Bildung von Formiat oder Ameisensäure aus CO₂, H⁺-Ionen und zwei Elektronen [Gl. (g)] ermöglicht. Da die Zweielektronenreduktion zu Ameisensäure ein geringeres Potential erfordert als die Einelektronenreduktion, können die Elektrolysen in Gegenwart der Katalysatoren bei deutlich niedrigeren Spannungen durchgeführt werden. Es bleibt jedoch problematisch, die Selektivität zwischen den möglichen Zweielektronenreduktionen [Gl. (g)–(i)] zu steuern. Für eine allgemeine Diskussion der elektrokatalytischen CO₂-Reduktion sei auf Originalarbeiten und Übersichten hingewiesen^[16, 17].

Die elektrokatalytischen Systeme, die nach diesem Prinzip Formiat bilden, werden also durch die erforderliche Überspannung für die Elektrolyse, die Stromausbeute und die Anzahl der Katalysezyklen (Umsatzzahl, turnover number = TON) für die Formiatbildung charakterisiert. Übergangsmetallkomplexe haben seit vielen Jahren besondere Aufmerksamkeit als Elektrokatalysatoren erregt, und repräsentative Verbindungen, die in nennenswerten Mengen Formiat bilden, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Neben den in Tabelle 2 aufgeführten homogenen oder in polymere Matrices eingebundenen Katalysatoren sind auch direkt auf der Oberfläche adsorbierte Metallkomplexe zur Bildung von Formiat und Ameisensäure beschrieben worden^[18, 29].

Bei einer Reihe von Katalysatoren hängt es vor allem von den Reaktionsbedingungen ab, ob überwiegend Formiat oder CO gebildet wird. Mit dem Komplex [Ru(bpy)₂(CO)₂]²⁺ wird beispielsweise in H₂O/DMF bei pH 6.0 fast ausschließlich CO und H₂ im Verhältnis 1:1 gebildet, während bei pH 9.5 unter ansonsten identischen Bedingungen alle drei möglichen Produkte im Molverhältnis CO/H₂/HCO₂⁻ = 2:3:3 entstehen^[32]. In Aceto-

Tabelle 2. Übergangsmetallkomplexe in homogener Phase oder in Polymermatrix zur elektrokatalytischen Bildung von Formiat aus CO₂.

Katalysator	Solvens	Elektrode	Strom- ausb. [%]	U [V]	TON [a]	t [h]	andere Produkte [b]	Lit.
[Fe ₄ S ₄ (SR) ₄] ²⁻	DMF	Hg	40	-2.0	10	-	CO (<1), RCO ₂ ⁻ (2)	[19-21]
[Fe ₆ Mo ₂ S ₈ (SEt) ₆] ³⁻	CH ₃ CN	C	11	-1.5	-	-	CH ₃ C(O)CO ₂ ⁻ (27)	[22]
[Ru(bpy) ₂ (CO) ₂](PF ₆) ₂ [c]	CH ₃ CN	Hg	84.3	-1.30	43.7	-	CO (2.4), H ₂ (6.8)	[23]
[Os(bpy) ₂ (CO)H](PF ₆) ₂ [c]	CH ₃ CN/H ₂ O	Pt	25	-1.5	1.8	-	CO, H ₂	[24]
[Rh(dppe) ₂ Cl] [c]	CH ₃ CN	Hg	41.6	-1.5	1.6	-	NCCH ₂ CO ₂ ⁻	[25]
[Rh(bpm) ₂ Br ₂]Br [c]	CH ₃ CN	C	63.3	-1.7	4.8	2	[d]	[26]
[Rh(bpy) ₂ (CF ₃ SO ₃) ₂]CF ₃ SO ₃ [c]	CH ₃ CN	C	64.3	-1.55	6.1	1	H ₂ (12.6)	[27]
[Re(terpy)(CO) ₃ Br] [c]	H ₂ O, pH 7	C	14.5	-1.6	401	3.2	CO (<1), H ₂ (50)	[28]
in Nafion 117								
[Co(tpery) ₂](PF ₆) ₂ [c]	DMF	C	ca. 100	-1.2	> 500	4	-	[30]
polymerer Film								
[Co(terpy) ₂](PF ₆) ₂ [c]	H ₂ O, pH 7	C	51.4	-1.10	11	4.8	H ₂ (13)	[31]
in Nafion 117								

[a] Maximale Gesamtanzahl Ameisensäure oder Formiat pro Mol Komplex im angegebenen Reaktionszeitraum. [b] Stromausbeute in Klammern sofern verfügbar. [c] bpy = Bipyridin, dppe = Ph₂P(CH₂)₂PPh₂, bpm = 2,2'-Bipyrimidin, teryp = 2,2':6',2''-Terpyridin. [d] Keine Angaben.

nitril vermag derselbe Katalysator in 44 Katalysezyklen Formiat mit einer Stromausbeute von über 80% zu bilden (Tabelle 2, Zeile 3) [23]. Über die Bildung von DMF bei der elektrokatalytischen Reduktion von CO₂ in Gegenwart von Me₂NH wurde ebenfalls berichtet [33a]. Die Struktur des Stickstoffliganden hat demgegenüber einen relativ geringen Einfluß auf die Produktverteilung [33b]. Im Falle des Mono(bipyridyl)komplexes [Ru(bpy)(CO)₂Cl₂] ist die selektive Reduktion von CO₂ zu CO auf die Bildung eines polymeren Films [{Ru⁰(bpy)(CO)₂}]_n an der Elektrodenoberfläche zurückzuführen [33c].

Ähnliches gilt für Komplexe des Typs [Re(L)(CO)₂X] (L = Derivate von bpy, X = Halogenid), die bei der elektrokatalytischen Reduktion von CO₂ in organischen Lösungsmitteln sowohl in homogener Phase [17a, 34] als auch in polymeren Filmen [35] hauptsächlich zur Produktion von CO führen. In wäßriger Lösung können sie wegen der bevorzugten Entwicklung von Wasserstoff nicht zur CO₂-Reduktion verwendet werden. Die Formiatbildung kann in Wasser jedoch erfolgreich mit der Bildung von H₂ konkurrieren, wenn die Komplexe in eine Polymermatrix aus Nafion eingebettet auf der Elektrode fixiert werden [28].

2.2. Photochemische Reduktion von CO₂ zu Formiat

Die Prinzipien, die für die photochemische Reduktion von CO₂ zu Formiat gelten, sind weitgehend identisch mit den in Abschnitt 2.1 beschriebenen. Die Einelektronenreduktion zu CO₂⁻ erfordert äußerst starke Reduktionsmittel, die nur schwer auf photochemischem Wege zugänglich sind [36]. Kubiak et al. berichteten unlängst, daß der dreikernige Cluster [Ni₃(μ₃-I)₂(dppm)₃] bereits beim Bestrahlen mit diffusem Tageslicht CO₂ zum Radikalanion CO₂⁻ reduzieren kann, das unter anderem durch seine Folgereaktion zu Formiat nachgewiesen werden konnte [36b]. Die Zweielektronenreduktion gemäß Gleichung (g) ist aber auch in der Photochemie der energetisch günstigere Weg von CO₂ zu Formiat. Ein der Elektrokatalyse verwandter Ansatz besteht darin, ein photoaktives System zur Umwandlung von Licht in elektrische Energie zu verwenden, die anschließend mit Hilfe eines Katalysators zur Reduktion von CO₂ genutzt wird [16, 37].

Halbleitermaterialien sind in Form von Elektroden, Kolloiden oder Pulvern in der Lage, auch ohne Katalysatoren unter

photochemischen Bedingungen CO₂ zu Formiat als Hauptprodukt zu reduzieren [38]. Als katalytische Systeme für die Bildung von Formiat sind Kombinationen von Halbleitern mit Formiat-Dehydrogenase [39a], Methylviologen [39b], Metallen [39c-i] und einem Rutheniumkomplex [40] beschrieben worden. Kürzlich gelang die Herstellung von Ameisensäure durch photokatalytische Reduktion von CO₂ in überkritischer Phase [39b].

Organische photoaktive Systeme ermöglichen in Gegenwart geeigneter Reduktionsmittel wie Triethylamin ebenfalls die direkte [41] und die katalysierte [42, 43] photochemische Reduktion von CO₂ zu Formiat. Verwendet man *p*-Terphenyl als Photosensibilisator, so steigt der Anteil an gebildetem CO relativ zu dem an Formiat in Gegenwart von Cobalt(III)-Komplexen als Katalysatoren [43].

Der am besten untersuchte molekulare Photosensibilisator zur photochemischen Reduktion von CO₂ zu Formiat ist das Komplexkation [Ru(bpy)₃]²⁺ [16, 44-47]. In ersten Untersuchungen wurde [Ru(bpy)₃]²⁺ zusammen mit Methylviologen, das zum Elektronentransfer dienen sollte, eingesetzt [45]. Es stellte sich jedoch heraus, daß der Elektronentransfer auf [Ru(bpy)₂]-Verbindungen zurückzuführen ist, die durch Photolabilisierung eines bpy-Liganden aus [Ru(bpy)₃]²⁺ entstanden waren [46a, 47a]. In der Folgezeit wurden mehrere Systeme zur Photoreduktion von CO₂ zu Formiat auf Basis der Kombination [Ru(bpy)₃]²⁺/[Ru(bpy)₂(CO)(L)]ⁿ⁺ (L = CO, n = 2; L = H, Cl, n = 1) entwickelt [46, 47]. Als Reduktionsmittel dient in der Regel Triethanolamin in DMF, und Quantenausbeuten bis zu 15% werden erreicht. Bestrahlt man mit sichtbarem Licht (λ > 320 nm), können mit diesen Systemen innerhalb von 20 h bis zu 3700 mol Formiat pro mol Katalysator gebildet werden [47b]. Die Bildung geringer Mengen Formiat wurde auch für die Kombination von [Ru(bpy)₃]²⁺ mit makrocyclischen Nickelkomplexen [48] sowie für Photosensibilisatoren auf Basis von Vanadinkomplexen beschrieben [49].

2.3. Mechanistische Aspekte der katalytischen Bildung von Formiat durch Elektronentransfer

Wie in Abbildung 2 schematisch verdeutlicht wird, unterscheiden sich die elektrokatalytische und die photokatalytische Reduktion von CO₂ zu Formiat nur in der Art der Erzeugung

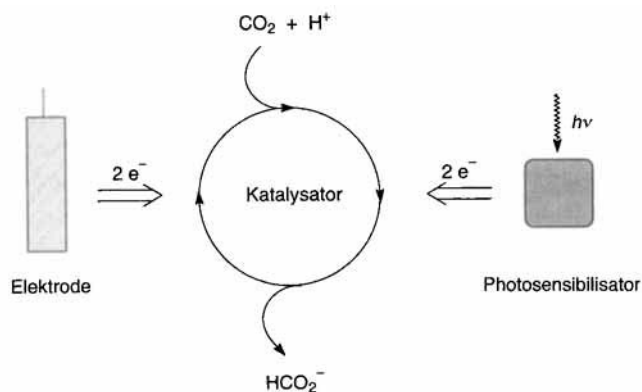


Abb. 2. Das Prinzip der elektro- und photokatalytischen Reduktion von CO₂ zu Formiat.

der zur Reduktion benötigten Elektronen. Der Katalysatorzyklus, in dem Formiat gebildet wird, ist in beiden Fällen gleich. Tatsächlich können dieselben Katalysatoren häufig in beiden Prozessen verwendet werden. Eine komplexe Abfolge von Elektronentransferschritten und komplexchemischen Reaktionen ist allerdings notwendig, um einen solchen Katalysatorzyklus zu realisieren^[16,17], und die exakte Abfolge dieser Schritte ist Gegenstand intensiver Untersuchungen.

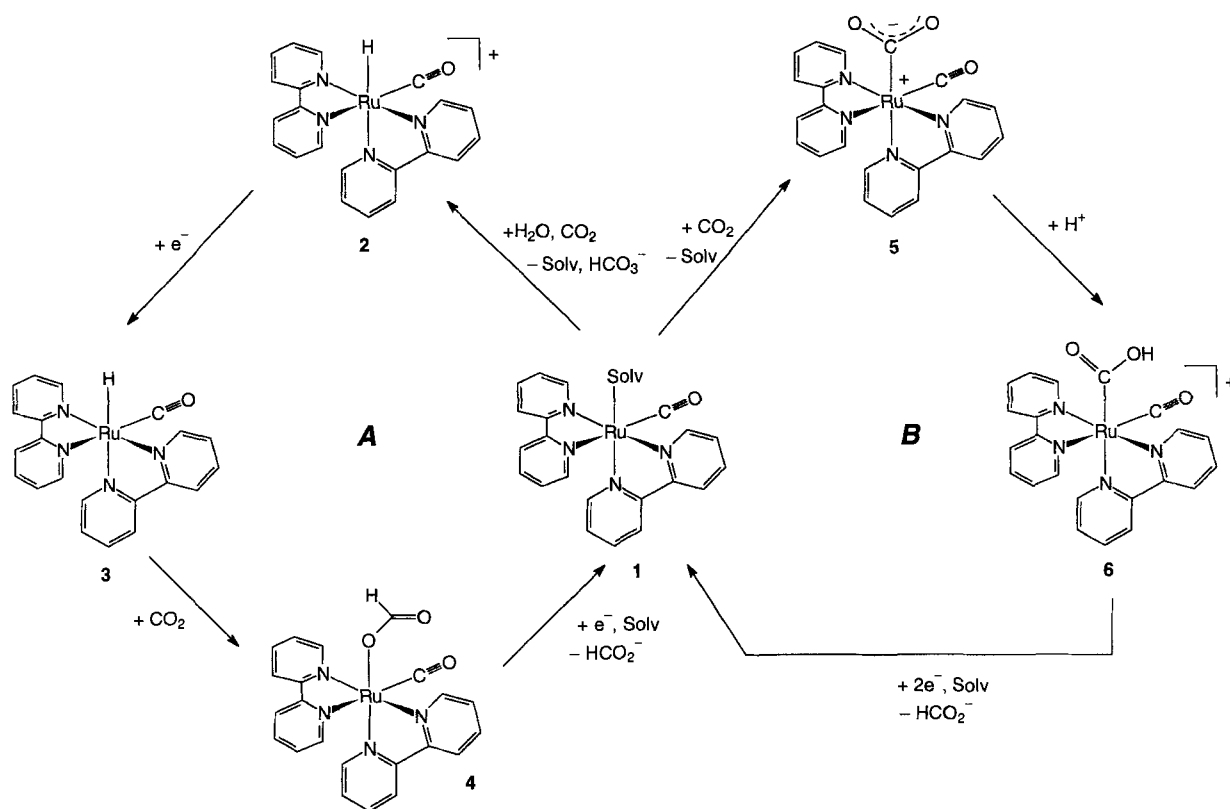
Für die am besten untersuchten Katalysatoren der elektro- und photochemischen Reduktion von CO₂ vom Typ [Ru(bpy)₂(CO)(L)]ⁿ⁺ (L = CO, *n* = 2; L = H, *n* = 1) wurden in den letzten Jahren unabhängig von der Anregungsart die in Schema 2 gezeigten Mechanismen für den Elektronentransfer zur Bildung von Formiat diskutiert. Die beiden Cyclen A

und B weisen eine gemeinsame katalytisch aktive Zwischenstufe auf, nämlich den zweifach reduzierten Solvenskomplex [Ru⁰(bpy)₂(CO)(Solv)] **1**.

In Weg A wird die Formiateinheit durch Insertion von CO₂ in die Ru-H-Bindung des Hydridokomplexes **3** gebildet^[50], ähnlich der Hydrierung von CO₂ (siehe Abschnitt 3.4). Alle Einzelschritte dieses Kreislaufs, der zur selektiven Bildung von Formiat führt, konnten unter Katalysebedingungen nachgewiesen werden. Neben Weg A wird in dieser Studie jedoch noch ein zweiter, unabhängiger Kreislauf für die Reduktion von CO₂ zu CO und Formiat nachgewiesen, der mit [Os(bpy)₂(CO)H]⁺ zum dominierenden Reaktionsweg wird^[24].

Bei diesem zweiten Weg handelt es sich vermutlich um Cyclen B, in dem Formiat aus einer Metallacarbonsäure freigesetzt wird, die durch Protonierung des η¹-CO₂-Komplexes **5** entsteht. Komplex **5** wurde unlängst auf unabhängigem Wege synthetisiert und durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert^[51]. Daß Komplex **5** unter den Bedingungen der Elektrokatalyse entsteht, konnte spektroskopisch nachgewiesen werden. Die pH-abhängige gleichzeitige Bildung von HCO₂⁻ und CO bei der elektrokatalytischen Reduktion von CO₂ kann anhand des Protonierungsgleichgewichts **5/6** interpretiert werden^[47]. Auf Zwischenstufen vom Typ **5** und **6** ist aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen auch die elektrochemische Reduktion von CO₂ zu CO mit Katalysatoren vom Typ [Re(L)(CO)₂X] zurückzuführen^[34d].

Zwei vergleichbare Katalysatorzyklen wurden kürzlich für die cobaltkatalysierte photochemische Reduktion von CO₂ mit *p*-Terphenyl als Photosensibilisator nachgewiesen^[43]. In diesem Fall ergibt ausschließlich der zu A analoge Weg Formiat^[43c], während die Bildung des CO₂-Addukts letztlich nur CO liefert^[43d].



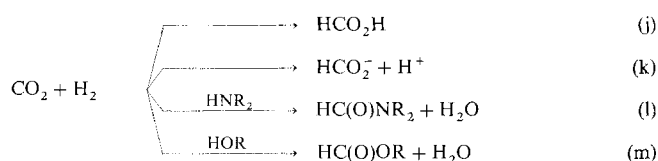
Schema 2. Katalysatorzyklen der Formiatbildung durch Elektronentransfer mit Ru^{II}(bpy)-Katalysatoren [Ru(bpy)₂(CO)(L)]ⁿ⁺ (L = CO, *n* = 2; L = H, *n* = 1) nach Lit. [50, 51]; Solvens = Solv.

Neben der schwierigen Steuerung der Produktselektivität besteht ein weiteres Problem der elektro- und photokatalytischen Reduktion von CO_2 zu Formiat darin, daß die Konzentration des Katalysators möglichst klein gehalten werden muß, um Desaktivierungsprozesse zu vermeiden. Selbst bei den aktivsten Katalysatoren liegen daher die Konzentrationen des Reduktionsprodukts in den Reaktionslösungen meist nur im millimolaren Bereich. Bei den im folgenden Abschnitt beschriebenen Methoden der direkten katalytischen Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure und ihren Derivaten können hingegen Konzentrationen des Produkts bis zu mehreren mol pro Liter erreicht werden.

3. Übergangsmetallkatalysierte Bildung von Ameisensäure und ihren Derivaten aus CO_2 und H_2

3.1. Allgemeines

In den frühen siebziger Jahren konnte durch Pionierarbeiten mehrerer Arbeitsgruppen gezeigt werden, daß aus Wasserstoff, Kohlendioxid und einer möglichen dritten Komponente in Gegenwart von homogenen Übergangsmetallkatalysatoren je nach Reaktionsbedingungen Ameisensäure bzw. deren Salze, Ester oder Amide erhalten werden können [Gl. (j)–(m)].



Da die Synthese von Ameisensäurederivaten im Gegensatz zur Bildung von HCO_2H oder HCO_2^- neben der Knüpfung der C-H-Bindung den Bruch und die Neubildung einer weiteren kovalenten Bindung erfordert, werden die entsprechenden Prozesse im folgenden getrennt behandelt.

3.2. Synthese von Ameisensäure und Formiaten aus CO_2 und H_2

In Tabelle 3 ist eine repräsentative Auswahl der bislang beschriebenen Katalysatorsysteme für die Hydrierung von CO_2 zu

Ameisensäure und Formiaten zusammengefaßt. Dabei ist jeweils die maximale Gesamtzahl der Katalysezyklen pro Metallzentrum (Umsatzzahl, turnover number = TON) und – sofern verfügbar – die maximale Geschwindigkeit mit der die Katalysezyklen zu Beginn der Reaktion durchlaufen werden (Wechselzahl, turnover frequency = TOF) angegeben. Weitere Beispiele finden sich in den zitierten Originalarbeiten.

3.2.1. Hydrierung von CO_2 in organischen Lösungsmitteln

Die katalytischen Systeme

Im Jahre 1974 berichtete eine polnische Arbeitsgruppe, daß ein homogener Titan(IV)-Katalysator, der aus TiCl_4 und Magnesium in THF hergestellt wird, bei abwechselnder Behandlung mit H_2 und CO_2 die katalytische Bildung von $\text{Mg}(\text{HCO}_2)_2$ ermöglicht^[52]. Bis zu fünfzehn Äquivalente CO_2 pro Äquivalent Ti^{IV} konnten auf diese Weise fixiert werden.

Wenig später stellten Y. Inoue et al. erstmals die katalytische Hydrierung von CO_2 mit Phosphankomplexen von Übergangsmetallen der Gruppe 9 und 10 vor^[53a]. Verwendet man ein Benzol/ NEt_3 -Gemisch als Lösungsmittel, so werden in Gegenwart des Wilkinson-Katalysators $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ unter den in Tabelle 3, Zeile 2 zusammengefaßten Bedingungen 22 mol Ameisensäure pro mol Rhodium erhalten. Am Ende der Reaktion liegt ein etwa 50facher Überschuß an Amin relativ zur Konzentration der neu gebildeten Ameisensäure vor. Das Vorhandensein kleiner Mengen Wasser begünstigt die Hydrierung von CO_2 . Die in einer Reihe von Patentschriften^[54a–e] niedergelegten Weiterentwicklungen verbesserten das ursprüngliche System nur geringfügig. Der höchste TON-Wert von 314 wurde mit $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ in einer Mischung aus Isopropylalkohol, Wasser und NEt_3 erzielt^[54e]. In jüngster Zeit wurde ein Komplex mit Stickstoffliganden als effektiver Katalysator für die CO_2 -Hydrierung in alkoholischer Lösung beschrieben^[54f]. Mit $\text{cis}[\text{Ru}(\text{6,6'-Cl}_2\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ werden in EtOH/NEt_3 bis zu 5000 mol Ameisensäure pro mol Ruthenium gebildet. In Abwesenheit desamins entsteht unter den drastischen Reaktionsbedingungen (60 atm, 150 °C) Ethylformiat (siehe Abschnitt 3.3.3).

Im Jahre 1992 beobachteten Nicholas und Tsai, daß die Hydrierung von CO_2 auch in Abwesenheit von Basen zu

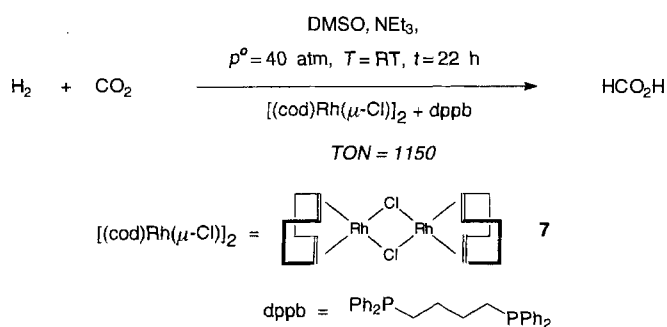
Tabelle 3. Katalytische Systeme zur Synthese von Ameisensäure oder Formiaten durch Hydrierung von CO_2 . RT = Raumtemperatur.

Katalysator	Solvens	Additiv	$p(\text{H}_2)/p(\text{CO}_2)$ [bar]	T [°C]	TON [a]	t [h]	TOF [b] [h ⁻¹]	Lit.
TiCl_4/Mg	THF	Mg	1/1	RT	15	24	–	[52]
$[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{H}_2)]$	Benzol	NEt_3 , H_2O	25/25	RT	87	20	–	[53a]
$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$	Benzol	NEt_3 , H_2O	50/50	RT	15	–	–	[53b]
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$	i -PrOH	NEt_3 , H_2O	50/30	40	314	–	–	[54e]
$[\text{Rh}(\text{PMe}_2\text{Ph})_3(\text{nbd})]\text{BF}_4$ [c]	THF	H_2O	48/48	40	128	48	ca. 3	[55]
$[\{\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-Cl})_2\}_2]/\text{dppb}$ [c]	DMSO	NEt_3	20/20	RT	1150	22	39	[56]
$[\{\text{Rh}(\text{cod})(\mu\text{-H})_2\}_2]/\text{dppb}$ [c]	DMSO	NEt_3	20/20	RT	2200	18	375	[57]
$[\text{Rh}(\text{dcpb})(\text{hfacac})]$ [c]	DMSO	NEt_3	20/20	25	3005 [d]	31 [d]	1335	[58]
PdCl_2	H_2O	KOH	106/40	240	340	3	–	[67]
Pd/C	H_2O	Na_2CO_3	1.7/– [e]	RT	113	46	35	[68]
$[\text{Rh}(\text{TPPTS})_3\text{Cl}]$ [c]	H_2O	HNMe_2	20/20	25	3440	12	1365 [d]	[71]
$[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_3(\text{H}_2)]$	$\text{CO}_{2(\text{isc})}$	NEt_3 , H_2O	85/120 [f]	50	7200	–	1400	[73]

[a] Maximale Gesamtanzahl Ameisensäure oder Formiat pro eingesetztem Metallzentrum im angegebenen Reaktionszeitraum. [b] Aus den maximalen Anfangsgeschwindigkeiten bestimmte Umsatzfrequenzen; die TON- und TOF-Werte stammen in der Regel aus unterschiedlichen Experimenten. [c] nbd = Norbornadien, cod = Cyclooctadien, dppb = $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2$, dcpc = $\text{Cy}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PCy}_2$, hfacac = Hexafluoracetylacetonat, TPPTS = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$. [d] Bislang unveröffentlichte Ergebnisse. [e] 1.0 mol l⁻¹ Na_2CO_3 ohne zusätzliche CO_2 -Atmosphäre. [f] Bei Reaktionstemperatur.

Ameisensäure führen kann^[55]. Mit dem Katalysator [Rh(PMe₂Ph)₃(nbd)]BF₄ (nbd = Norbornadien) werden in THF allerdings nur 64 mol HCO₂H pro mol Katalysator und Tag gebildet, wobei wiederum kleine Mengen Wasser die Aktivität des Katalysators erhöhen.

Annähernd zeitgleich konnten wir erstmals über ein System zur übergangsmetallkatalysierten Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure berichten, das bei milden Bedingungen Umsatzzahlen von mehr als eintausend und Wechselzahlen von etwa 40 h⁻¹ ermöglicht^[56a] (Schema 3). Der Katalysator wird dabei

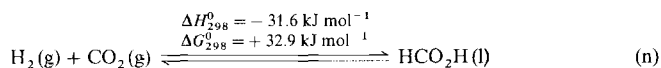


Schema 3. Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure nach Lit. [56a].

in situ aus dem dimeren Rhodiumkomplex [(cod)Rh(μ-Cl)]₂ 7 (cod = 1,5-Cyclooctadien) und dem zweizähligen Phosphan Ph₂(CH₂)₄PPh₂ (dppb) hergestellt. Als Reaktionsmedium wird eine Mischung aus DMSO und NEt₃ verwendet. Die Endkonzentration an Ameisensäure beträgt unter den in Schema 3 angegebenen Bedingungen 2.1 mol L⁻¹ und übersteigt die Konzentration des Amins um 65%. Im Gegensatz zu allen anderen Systemen wirkt sich das Vorhandensein von Wasser in DMSO/NEt₃ negativ auf das Katalysesystem aus. Wird kein Amin im Lösungsmittelgemisch eingesetzt, entstehen, ähnlich wie in THF, nur geringe Mengen an Ameisensäure^[57].

Zur Thermodynamik der CO₂-Hydrierung

Der drastische Einfluß des Reaktionsmediums auf die maximale Ausbeute an Ameisensäure läßt sich anhand der thermodynamischen Bilanz^[10] der Anlagerung von H₂ an CO₂ [Gl. (n)]



erklären. Die Reaktion ist unter Standardbedingungen zwar mit ca. -32 kJ mol⁻¹ exotherm, jedoch aufgrund der ungünstigen Entropieverhältnisse – zwei Gase reagieren zu einer Flüssigkeit mit starken intermolekularen Wasserstoffbrücken – mit ca. +33 kJ mol⁻¹ stark endergonisch. Um hohe Ausbeuten an Ameisensäure erzielen zu können, muß also der Entropieunterschied zwischen Edukten und Produkt durch geeignete Reaktionsbedingungen ausgeglichen werden.

Da für das in Schema 3 gezeigte katalytische System erstmals die vollständige Reversibilität der Ameisensäurebildung experimentell nachgewiesen wurde, konnte der Einfluß der Reaktionsbedingungen und des Reaktionsmediums auf die Ausbeuten und damit auf die Lage des Gleichgewichts systematisch untersucht werden^[57]. Wie für eine exotherme Reaktion zweier gas-

förmiger Reaktanten erwartet, steigt die Gleichgewichtskonzentration bei niedriger Temperatur und bei erhöhtem Druck an.

Dem Lösungsmittel kommt in bezug auf die Ausbeute an Ameisensäure eine besondere Bedeutung zu, da es durch Solvation sowohl der Reaktanten als auch des Produkts entscheidend auf den Entropieunterschied einwirkt. Als Hauptursache für die gute Eignung dipolar aprotischer Lösungsmittel für die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure konnte die Solvation des Produkts unter Spaltung der Wasserstoffbrückenbindungen nachgewiesen werden. Daneben beeinflusst das Lösungsmittel durch die Stabilisierung von Zwischenstufen des Katalysekreislaufts auch die Katalysatoraktivität (siehe Abschnitt 3.4).

Wie bereits erwähnt, ist der Zusatz von Aminen keine notwendige Voraussetzung für die katalytische Hydrierung von CO₂ unter den in Schema 3 genannten Bedingungen, doch bewirkt er ebenfalls das Aufbrechen der Wasserstoffbrücken und damit den drastischen Anstieg der Gleichgewichtskonzentration. Trialkylamine bilden mit Ameisensäure keine echten 1:1-Salze, sondern flüssige Azeotrope der Zusammensetzung HCO₂H/NR₃ = 1.5–2:1^[59]. Tatsächlich übersteigt in organischen Lösungsmitteln die Endkonzentration an Ameisensäure die Konzentration des Amins nur dann, wenn Amine eingesetzt werden, die solche Azeotrope bilden. Sekundäre Amine ergeben 1:1-Gemische, wobei im Gegensatz zu den in Abschnitt 3.3 beschriebenen Reaktionen der Einsatz von Dimethylamin als Aminkomponente unter den in Schema 3 gezeigten milden Bedingungen nicht zur Weiterreaktion der Ameisensäure zu Dimethylformamid führt.

Die katalytischen Systeme zur Hydrierung von CO₂ werden natürlich nicht nur durch die Gesamtzahl der möglichen Katalysezyklen charakterisiert, sondern auch durch die Geschwindigkeit, mit der diese durchlaufen werden. Über systematische Untersuchungen zur Katalysatoroptimierung wurde in diesem Zusammenhang bislang nur für die rhodiumkatalysierte Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure in DMSO/NEt₃ berichtet^[57, 58, 60].

Katalysatoroptimierung in der rhodiumkatalysierten Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure

Die Variation der Phosphankomponente hat einen deutlichen Einfluß auf die Aktivität des mit 7 (Schema 3) gebildeten In-situ-Katalysators^[60]. Verwendet man In-situ-Katalysatoren aus 7 und einzähligen Phosphanliganden PR₃ (Rh:P = 1:4), lassen sich die beobachteten Ligandeneffekte anhand klassischer Ligandenkonzepte wie Basizität^[61, 62] und sterischer Anspruch^[62] der PR₃-Gruppen nachvollziehen. Bei PR₃-Liganden mit vergleichbarem sterischen Anspruch werden die aktivsten Katalysatoren mit Phosphanen mittlerer Basizität erhalten (pK_a(HPR₃⁺) ≈ 4), deren Aktivität unter diesen Bedingungen etwa dem System 7/dppb entspricht. Sowohl stärker saure als auch stärker basische Phosphane führen zur raschen Abnahme der Aktivität. Vergleicht man Phosphane ähnlicher Basizität, so sinkt die Katalysatoraktivität mit zunehmender Raumerfüllung der Liganden, und Phosphane PR₃ mit einem Kegelwinkel^[62a] größer als 180° sind als Cokatalysatoren für die In-situ-Systeme 7/PR₃ bei der Hydrierung von CO₂ ungeeignet.

Diese Regeln lassen sich nicht auf In-situ-Katalysatoren mit zweizähligen Phosphanen übertragen, da bei diesen Liganden die Größe des am Metallzentrum gebildeten Chelatrings einen

entscheidenden Einfluß auf die Aktivität des Katalysators ausübt^[60, 63]. Aber auch bei konstanter Kettenlänge gelten die bei einzähnigen Phosphanen beobachteten Tendenzen nicht mehr, wie aus der Zunahme der Aktivität der In-situ-Katalysatoren vom Typ $7/R_2P(CH_2)_2PR_2$ in der Reihenfolge $R = Ph < Me < Cy < iPr$ deutlich wird.

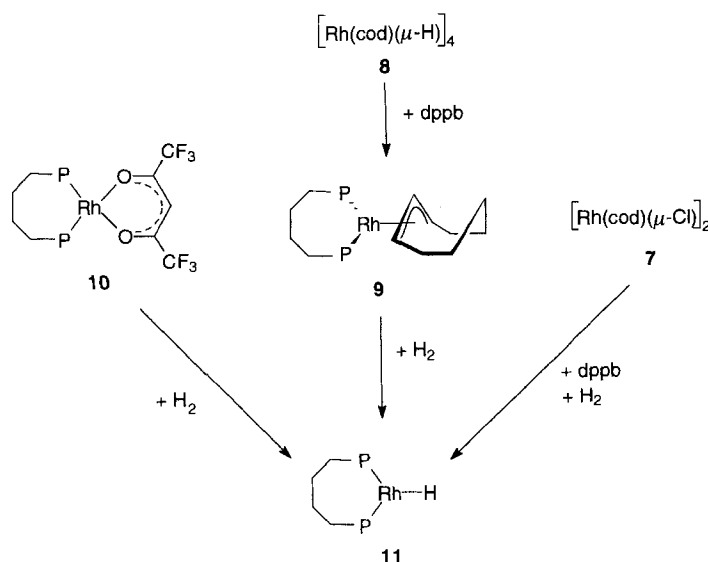
Beim In-situ-Katalysator **7**/dppb bildet sich die katalytisch aktive Spezies langsam im Vergleich zum Verlauf des eigentlichen Katalysezyklus, wie die deutliche Induktionsperiode beim Einsatz einer frisch bereiteten Katalysatorlösung belegt^[57]. Die Induktionsperiode läßt sich durch Behandlung der Katalysatorlösung mit H_2 oder HCO_2H vor der eigentlichen Katalyse vermeiden. Auch unter diesen Bedingungen scheint jedoch nur ein Teil des eingesetzten Rhodiumkomplexes in die katalytisch aktive Spezies überführt zu werden, wie beispielsweise aus der Abhängigkeit der maximalen TOF von der Art der Aktivierung hervorgeht. Es läßt sich demnach nicht entscheiden, inwieweit die beobachteten Ligandeneffekte mit dem Einfluß der Phosphane auf den Ablauf des Katalysezyklus oder auf die Bildung der katalytisch aktiven Zwischenstufe zusammenhängen.

Wie in Abschnitt 3.4 noch ausführlich dargelegt wird, sind mit großer Wahrscheinlichkeit elektronisch und koordinativ ungesättigte Teilchen $[(P_2)RhH]$ **11** (Schema 4; P_2 = zweizähniges Phosphan) die katalytisch aktiven Zwischenstufen der rhodiumkatalysierten Hydrierung von CO_2 in $DMSO/NEt_3$. Ziel der Katalysatorentwicklung muß es also sein, diese Spezies unter Katalysebedingungen in schneller und eindeutiger Reaktion zu erzeugen. Gleichzeitig sollten die Vorstufen möglichst stabile und einfach zugängliche Verbindungen sein, die hinsichtlich der Phosphankomponente eine breite Variationsmöglichkeit bieten.

Um den Reduktionsschritt in der Bildung der katalytisch aktiven Zwischenstufe **11** zu umgehen, wurde der zu **7** analoge Hydridokomplex $[(cod)Rh(\mu-H)]_4$ **8** als Precursor für In-situ-Katalysatoren eingesetzt, die sich tatsächlich als erheblich effektiver als die mit **7** gebildeten erwiesen^[57]. Als Untergrenze für die maximale TOF des Systems **8**/dppb konnte unter den in Schema 3 genannten Bedingungen ein Wert von $370\ h^{-1}$ abgeschätzt werden. Die Aktivität des Katalysators konnte also gegenüber dem System **7**/dppb um das 10fache gesteigert werden (Schema 4).

Wie jüngste Untersuchungen^[64] zeigen, wird entgegen der ursprünglichen Vermutung^[57] die katalytisch aktive Zwischenstufe **11** nicht direkt aus **8** und dppb gebildet (Schema 4). Vielmehr entsteht bei der Umsetzung von **8** mit dppb durch Hydridtransfer der η^3 -Cyclooctenylkomplex **9**, der durch NMR-Spektroskopie und eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden konnte (Abb. 3). Komplex **9** entspricht dem eigentlichen Katalysatorvorläufer, da er unter Wasserstoffatmosphäre bereitwillig zum neutralen Monohydrid **11** reagieren kann^[64, 65].

Ähnlich wie Allylkomplexe können auch Acetylacetonatrhomiumkomplexe durch Hydrogenolyse neutrale Monohydride bilden^[66]. Tatsächlich erwiesen sich die Hexafluoracetylacetonatrhomiumkomplexe vom Typ **10** als ideale Katalysatorvorläufer für die Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure^[58]. Die Bildung der Ameisensäure setzt ohne Induktionsperiode mit maximaler Geschwindigkeit ein, und selbst bei Konzentrationen von $5 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$ zeigen die Komplexe noch ihre volle katalytische Aktivität. Der mit dem Komplex **10** erzielte TOF-Wert



Schema 4. Bildung der aktiven Zwischenstufe **11** der katalytischen Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure in $DMSO/NEt_3$ aus mehreren Katalysatorvorläufern. $P = PPh_2$; maximale TOF: **7**/dppb: $39\ h^{-1}$ [56a]; **8**/dppb: $370\ h^{-1}$ [57]; **10**: $565\ h^{-1}$ [58].

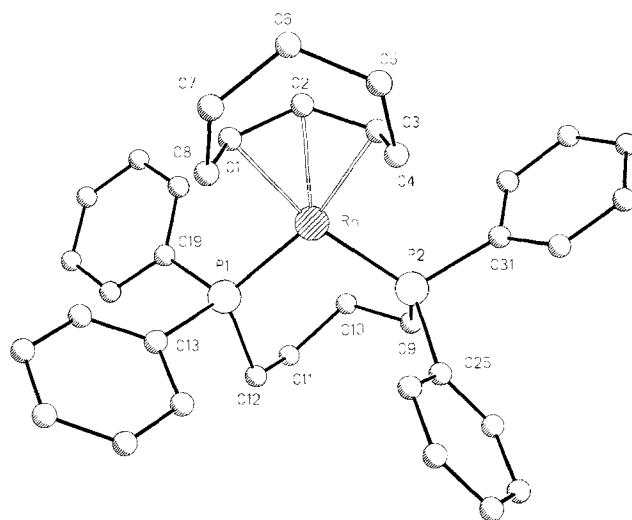


Abb. 3. Struktur des η^3 -Cyclooctenylkomplexes **9** im Kristall; ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Rh-C(1) 2.219(10), Rh-C(2) 2.122(10), Rh-C(3) 2.209(10), Rh-P(1) 2.237(3), Rh-P(2) 2.228(3); C(1)-Rh-C(3) 68.8(4), P(1)-Rh-P(2) 98.63(10), C(2)-C(1)-C(3) 124.0(10); $\theta[P(1)-Rh-P(2)]/[C(1)-Rh-C(3)]$ 6.

von $565\ h^{-1}$ ist in Einklang mit der für das In-situ-System **8**/dppb geschätzten Untergrenze der katalytischen Aktivität.

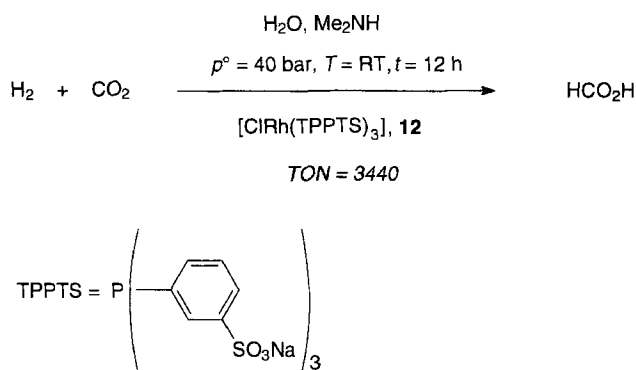
Interessanterweise findet man in den Komplexen vom Typ **10** Zusammenhänge zwischen den P-Rh-P-Winkeln im festen Zustand, den ^{103}Rh -NMR-Verschiebungen in Lösung und den katalytischen Aktivitäten in der CO_2 -Hydrierung^[58]. Das Cyclohexylderivat $[(Cy_2P(CH_2)_4PCy_2)Rh(hfac)]$ ist mit einer maximalen Turnoverfrequenz von $1335\ h^{-1}$ unter milden Bedingungen (40 bar, $25\ ^\circ C$) der aktivste Katalysator, der bislang für die direkte Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure oder Formiaten in organischen Lösungsmitteln beschrieben wurde. Unter vergleichbar milden Bedingungen werden nur in wäßriger Lösung ähnlich hohe TOF-Werte erreicht; der Komplex $[(H)_2Ru(PMe_3)_4]$ ermöglicht eine TOF von $1400\ h^{-1}$ erst unter Drücken von über 200 bar (Tabelle 3).

3.2.2. Hydrierung von CO₂ in wässriger Lösung

Die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure in wässriger Lösung ist ein besonders attraktiver Ansatz zur Nutzung des Rohstoffs Kohlendioxid, da die CO₂-Rückhaltung aus Prozeßabgasen überwiegend in diesem Lösungsmittel durchgeführt wird (Abschnitt 1.1). Vor allem wässrige Aminlösungen sind gleichzeitig als Absorber- und als Reaktionslösungen denkbar.

Es ist seit geraumer Zeit bekannt, daß bei Temperaturen über 200 °C unter CO₂- und H₂-Atmosphäre in wässriger Kalilauge Kaliumformiat entsteht, wobei PdCl₂ als Katalysator dient^[67]. Die Bildung von Natriumformiat aus Na₂CO₃ und Wasserstoff in wässriger Lösung in Gegenwart eines heterogenen Pd/C-Katalysators läßt sich ebenfalls als CO₂-Hydrierung deuten^[68]. Mit dem Komplex K[Ru(EDTA-H)Cl] · 2H₂O entsteht Ameisensäure aus CO₂ und H₂ unter neutralen Bedingungen als Zwischenstufe bei der Einstellung des Wassergasgleichgewichts in stöchiometrischer und katalytischer Reaktion^[69].

Phosphanübergangsmetallkomplexe, die sich in organischen Lösungsmitteln als Katalysatoren bewährt haben, können wegen ihrer Unlöslichkeit in wässriger Lösung nicht unter diesen Bedingungen eingesetzt werden. Alkohol/Wasser-Mischungen wurden als Reaktionsmedium für phosphanhaltige Katalysatoren beschrieben, wobei jedoch keine besonderen Vorteile gegenüber den rein organischen Solventien resultierten^[54e]. Erst mit Rhodiumkomplexen des wasserlöslichen Phosphans (C₆H₄-*m*-SO₃⁻Na⁺)₃P (TPPTS)^[70] erhielten wir homogene katalytische Systeme, die in wässriger Lösung zum Teil sogar höhere Aktivitäten zeigen und bessere Ausbeuten liefern als die Katalysatoren in organischen Lösungsmitteln^[71] (Schema 5).



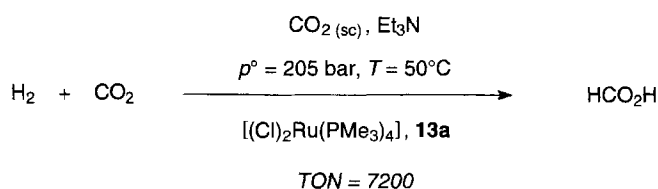
Schema 5. Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure in wässriger Lösung nach Lit. [71 a].

Als Rhodiumkatalysatoren für die Hydrierung von CO₂ in wässriger Lösung können In-situ-Katalysatoren aus geeigneten Vorläufern und TPPTS eingesetzt werden, ähnlich wie sie auch in organischen Lösungsmitteln Verwendung finden. Am effektivsten erwies sich in bisherigen Studien jedoch das wasserlösliche Analogon des Wilkinson-Katalysators [(TPPTS)₃RhCl] **12**, mit dem bis zu 3440 mol Ameisensäure pro mol Katalysator gebildet werden können^[71a]. Die Hydrierung von CO₂ beginnt ohne Induktionsperiode mit maximaler Geschwindigkeit, wobei TOF-Werte bis zu 1365 h⁻¹ erreicht werden^[71b]. Im Gegensatz

zur Reaktionsführung in organischen Lösungsmitteln wird im wässrigen System die Konzentration desamins nie überschritten und ohne Amin keine Ameisensäure gebildet^[71a]. Die ¹³C-NMR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsprodukts bestätigt die Bildung des Formiat-Anions, das, im Einklang mit thermodynamischen Daten, stabil bezüglich des Zerfalls in die Edukte ist^[71b].

3.2.3. Hydrierung von CO₂ in überkritischer Phase

Kohlendioxid in seinem überkritischen Zustand ist ein interessantes Reaktionsmedium^[72a, b], und die Möglichkeit der Übergangsmetallkatalysierten CO₂-Aktivierung in überkritischer Phase wurde von Reetz et al. am Beispiel der bekannten Synthese von Pyronen aus Alkinen und CO₂ beschrieben^[72c]. Jessop, Noyori und Ikariya berichteten unlängst, daß eine effiziente Übergangsmetallkatalysierte Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure in einer überkritischen Mischung aus H₂, CO₂ und NEt₃ ohne zusätzliches Lösungsmittel erfolgen kann (Schema 6)^[73].



Schema 6. Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure in überkritischer Phase nach Lit. [73 a].

Mit den Rutheniumkomplexen [(X)₂Ru(PMe₃)₄] (X = Cl, H) **13a, b** werden 7200 mol Ameisensäure pro mol Ruthenium bei Turnoverfrequenzen bis zu 1400 h⁻¹ gebildet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist in überkritischer Phase 18mal schneller als unter vergleichbaren Bedingungen in THF, was die Autoren mit den besonderen Eigenschaften der überkritischen Phase hinsichtlich der Mischbarkeit und des Massentransports der Reaktanten erklären^[73a].

Um eine homogene überkritische Phase während der Reaktion zu gewährleisten, sind vergleichsweise drastische Reaktionsbedingungen notwendig (205 bar Gesamtdruck, 50 °C). Rhodium(i)-Katalysatoren, die in organischen Lösungsmitteln und in wässriger Lösung erfolgreich eingesetzt wurden, scheinen unter diesen Bedingungen nicht stabil zu sein^[73a], was möglicherweise auf die Bildung inaktiver Carbonatspezies zurückzuführen ist^[57, 74].

Die Gegenwart von Triethylamin und geringer Mengen Wasser ist eine notwendige Voraussetzung für die Herstellung von Ameisensäure durch Hydrierung von CO₂ in überkritischer Phase. Nach Erreichen der Gleichgewichtskonzentration liegt – ähnlich wie bei der Verwendung von DMSO als Solvens – ein Verhältnis HCO₂H/NEt₃ von ca. 1.6:1 vor. Ist Dimethylamin im Reaktionsgemisch vorhanden, reagiert HCO₂H weiter zu DMF (siehe Abschnitt 3.3.2)^[75a], während in Abwesenheit einesamins die Bildung von Ameisensäure gänzlich unterbleibt. Andere Basen wie K₂CO₃, die nicht mit der überkritischen Phase mischbar sind, führen zu Turnoverfrequenzen kleiner 10 h⁻¹.

3.2.4. Isolierung der durch Hydrierung von CO₂ gewonnenen Ameisensäure

Es stehen also eine Reihe äußerst effektiver katalytischer Systeme zur Synthese von Ameisensäure aus CO₂ und H₂ zur Verfügung. Hohe Ausbeuten an Ameisensäure können in der homogenen Übergangsmetallkatalysierten Hydrierung von CO₂ jedoch nur dann erreicht werden, wenn es gelingt, das in Gleichung (n) gezeigte Gleichgewicht durch Erniedrigung der Entropiedifferenz zwischen Edukten und Produkt zugunsten der Ameisensäure zu verschieben. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen hat sich dazu bislang der Zusatz von Aminen am besten bewährt, wodurch entweder die entsprechenden Azeotrope oder Ammoniumformiate erhalten werden.

Aus den Reaktionslösungen der rhodiumkatalysierten Hydrierung von CO₂ in DMSO/NEt₃ kann die entstandene Ameisensäure auf einfache Weise in Form von Natriumformiat isoliert werden, wobei das Edelmetall in katalytisch aktiver Form wiedergewonnen wird^[56a]. Die Freisetzung von Ameisensäure aus Natriumformiat ist zwar aus älteren technischen Verfahren bekannt, bringt aber zusätzliche ökologische und ökonomische Belastungen mit sich, die für einen modernen Prozeß nicht tolerierbar sind.

Zur Gewinnung freier Ameisensäure aus Mischungen mit Aminen wurden ferner eine Reihe von Verfahren entwickelt, die auf der Umaminierung der Formiate und Azeotrope zu thermisch labilen Ameisensäure-Amin-Addukten und anschließender destillativer Trennung beruhen^[76]. Diese Methoden können bei den Reaktionslösungen in der Regel nur nach Desaktivierung des Katalysators angewendet werden^[76c], da sich die Ameisensäure sonst unter den Bedingungen der Aufarbeitung wieder zersetzt. Der dabei auftretende Verlust des kostbaren Edelmetalls und der Aufwand mehrstufiger Aufarbeitungs- und Rückführungsverfahren sind erhebliche Nachteile dieser Methoden. Die Entwicklung wirtschaftlicher Verfahren zur Gewinnung der Ameisensäure aus den Reaktionslösungen der CO₂-Hydrierung ist somit neben der Suche nach möglichst effektiven katalytischen Systemen ein zentrales Problem hinsichtlich einer möglichen technischen Nutzung.

3.3. Synthese von Ameisensäurederivaten durch Hydrierung von CO₂

3.3.1. Allgemeines

Unter geeigneten Reaktionsbedingungen kann die Hydrierung von CO₂ in Gegenwart von Aminen oder Alkoholen zu Amidinen bzw. Estern der Ameisensäure führen (Tabelle 4). In den meisten Fällen, in denen experimentelle Daten vorliegen, zeigt sich, daß die Folgereaktion zur Derivatisierung über die zwischenzeitliche Bildung von freier Ameisensäure verläuft^[75, 77], obwohl auch andere Reaktionswege möglich sind^[77c, 78, 79]. In der Regel führt die Derivatisierung zu Produkten, die in Gegenwart des Katalysators auch unter Normaldruck stabil sind, obwohl zumindest für die Bildung von Formamiden ähnliche thermodynamische Rahmenbedingungen vorliegen wie für die Bildung von Ameisensäure.

3.3.2. Synthese von Formamiden

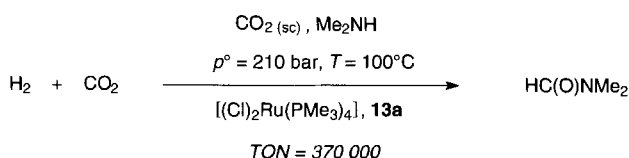
Bereits im Jahre 1970 synthetisierten Haynes et al. Dimethylformamid (DMF) aus H₂, CO₂ und HNMe₂ mit Phosphan-Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren^[78]. Mit dem Komplex [(Ph₃P)₂(CO)IrCl] konnten sie durch wiederholten Einsatz der Katalysatorlösung insgesamt 1200 mol DMF pro mol Katalysator erhalten. In den folgenden Jahren wurde eine Reihe weiterer Systeme zur Bildung von Formamiden aus CO₂, H₂ und den entsprechenden Aminen unter ähnlichen Bedingungen beschrieben (Tabelle 4)^[79–81]. Mit dem Komplex [(μ-dppm)₃Pt₂] ist es möglich, in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen auch die Spaltung von DMF in die Ausgangsverbindungen zu katalysieren^[81b]. Statt Dimethylamin können auch andere sekundäre Amine verwendet werden; über die Bildung von Formamid in Gegenwart von Ammoniak wurde ebenfalls berichtet^[81c].

In besonders effizienter Weise gelingt die Synthese von DMF, wenn unter den Bedingungen der Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure in überkritischer Phase als Aminkomponente Dimethylamin verwendet wird^[75a]. Führt man die Reaktion mit dem Katalysator [(Cl)₂Ru(PMe₃)₄] **13a** durch, werden innerhalb von 37 h bis zu 370 000 mol DMF pro mol Katalysator gebildet (Schema 7).

Tabelle 4. Katalytische Systeme zur Synthese von Ameisensäurederivaten durch Hydrierung von CO₂.

Katalysator	Solvens	Reagens	$p(\text{H}_2)/p(\text{CO}_2)$ [bar]	T [°C]	Ausb. [a] [%]	TON [b]	t [h]	Lit.
[Ir(PPh ₃) ₂ (CO)Cl]	Benzol	Me ₂ NH	28/28	125	–	1200	17	[78]
PdCl ₂	NMP [c]	Me ₂ NH	80/40	170	99	34	1.5	[79]
[Ru(PPh ₃) ₄ (H) ₂]	Hexan	Me ₂ NH	30/30	130	57	2645	6	[80]
[Pt ₂ (μ-dppm) ₃] [c]	Toluol	Me ₂ NH	114 (total) [d]	100	–	1375	24	[81 b]
[Ir(PPh ₃) ₂ (CO)Cl]	MeOH	NH ₃	122 (total) [d]	125	–	1145	240	[81 c]
[Ru(PMe ₃) ₄ Cl ₂]	CO ₂ (sc)	Me ₂ NH [e]	80/130 [d]	100	76	370 000	37	[75 a]
PdCl ₂	MeOH	MeOH	30/30	100	–	38	10	[83]
[Pd(dppe) ₂] [c]	EtOH	EtOH	30/70	160	2	58	20	[84]
[Fe ₃ (CO) ₁₁ H] [–]	MeOH	MeOH	20/20	175	–	5.8	96	[85]
[Ru ₄ (CO) ₁₂ (H) ₃] [–]	MeOH	MeOH	17/17	125	–	7.3	24	[77 a]
[(HCO ₂)W(CO) ₅] [–]	MeOH	MeOH	17/17	125	–	16.4	24	[77 b]
[Ru(PMe ₃) ₄ Cl ₂]	CO ₂ (sc)	MeOH	80/125 [d]	80	12	3500	64	[75 b]

[a] Ausbeute an Amid oder Ester bezogen auf Amin bzw. Alkohol. [b] Maximale Gesamtanzahl Formamid oder Ester pro mol Katalysator im angegebenen Reaktionszeitraum. [c] NMP = *N*-Methylpyrrolidon, dppm = Ph₂P(CH₂)PPh₂, dppe = Ph₂P(CH₂)₂PPh₂. [d] Unter Reaktionstemperatur. [e] Eingesetzt als Dimethylammoniumcarbamat.



Schema 7. Synthese von DMF durch Hydrierung von CO₂ in überkritischer Phase nach Lit. [75a].

Die Löslichkeit der Komponenten in der während der Reaktion zweiphasigen Mischung sind von besonderer Bedeutung für die hohen TON-Werte, die mit diesem System erzielt werden. Als Dimethylaminquelle wird in der Reaktion in Schema 7 das flüssige Addukt aus Dimethylamin und CO₂ verwendet (Dimethylammoniumcarbamate, „Dimcarb“^[82]), das aufgrund seiner hohen Polarität in überkritischem CO₂ nahezu unlöslich ist. In der überkritischen Phase, die CO₂, H₂, Me₂NH und den Katalysator enthält, bildet sich HCO₂H in Analogie zu dem verwandten System mit Trialkylaminen (Abschnitt 3.2.3)^[73]. Unter den vergleichsweise drastischen Reaktionsbedingungen (100 °C, 210 atm) tritt in der flüssigen Phase die Kondensation von Dimethylammoniumformiat zu DMF ein. Der Großteil des entstehenden Dimethylformamids wird dann in der überkritischen Phase gelöst, während sich das Wasser in der flüssigen Phase anreichert. Auf diese Weise gelingt es, das gesamte eingesetzte Dimethylamin quantitativ und hoch selektiv in DMF umzuwandeln. Als Nebenprodukte werden kleinere Mengen Ameisensäure und das durch Weiterreduktion^[81b,c] von DMF entstehende Trimethylamin gebildet.

3.3.3. Synthese von Ameisensäureestern

Die übergangsmetallkatalysierte Bildung von Alkylformiaten aus CO₂, H₂ und Alkoholen wurde erstmals von der russischen Arbeitsgruppe um Vol'pin und Kolomnikov beschrieben^[83]. Neben Phosphankomplexen von Übergangsmetallen der Gruppen 8–10^[54a, 75b, 83, 84] zeigen auch Carbonylmetallate der Gruppen 8^[77a, 85] und 6^[77b] katalytische Aktivität (Tabelle 4). In vielen Fällen wirken sich Amine oder andere basische Zusätze positiv auf den Reaktionsverlauf aus.

Die von Darensbourg et al. eingesetzten anionischen Carbonylrutheniumcluster zeigen in der Synthese von Alkylformiaten durch Carbonylierung von Alkoholen eine deutlich höhere katalytische Aktivität als beim Einsatz unter CO₂ und H₂^[77a]. Ein möglicher Reaktionsweg über die intermediäre Reduktion von CO₂ zu CO konnte jedoch ausgeschlossen werden. In Gegenwart von CO₂ und Wasserstoff wird primär Ameisensäure gebildet, die anschließend unter den Reaktionsbedingungen verestert wird.

Die Bildung von Methylformiat durch Veresterung primär gebildeter Ameisensäure wird auch in überkritischer Phase erreicht, wenn unter vergleichbaren Bedingungen wie in Schema 6 Methanol der Reaktionsmischung zugesetzt wird^[75b]. Aufgrund der hohen Effektivität der CO₂-Hydrierung unter diesen Bedingungen übertrifft die Ausbeute an Methylformiat bei weitem diejenigen der anderen Methoden. Die Veresterung ist jedoch unvollständig, und das Reaktionsprodukt besteht aus einer 2:1-Mischung von Ameisensäure und Methylformiat.

Als Quelle für die Alkylgruppen können statt Alkoholen auch Alkylhalogenide eingesetzt werden^[77c, 83]. In diesem Fall erfolgt die Derivatisierung wahrscheinlich direkt am intermediär gebildeten Formiatkomplex ohne die zwischenzeitliche Freisetzung von Ameisensäure^[77c].

3.4. Mechanistische Aspekte der Anlagerung von Wasserstoff an CO₂ unter Bildung von Ameisensäure

3.4.1. Allgemeines

Der Schlüsselschritt in der katalytischen Bildung von Ameisensäure oder ihren Derivaten aus CO₂ und H₂ ist die Knüpfung der Formyl-C-H-Bindung. In allen Fällen, in denen bislang die spektroskopische Charakterisierung von katalytisch aktiven Zwischenstufen der CO₂-Hydrierung zu Ameisensäure gelang, wurde die Bildung von Formiatokomplexen in diesem Schritt nachgewiesen^[55, 63, 77]. Daneben werden Carbonatspezies^[53, 67] und Metallacarbonsäuren^[69] als mögliche Zwischenstufen der Hydrierung von CO₂ diskutiert, und die Bildung der C-H-Bindung durch Hydrolyse oder Hydrogenolyse solcher Intermediate kann trotz des Mangels an experimentellen Belegen nicht a priori ausgeschlossen werden.

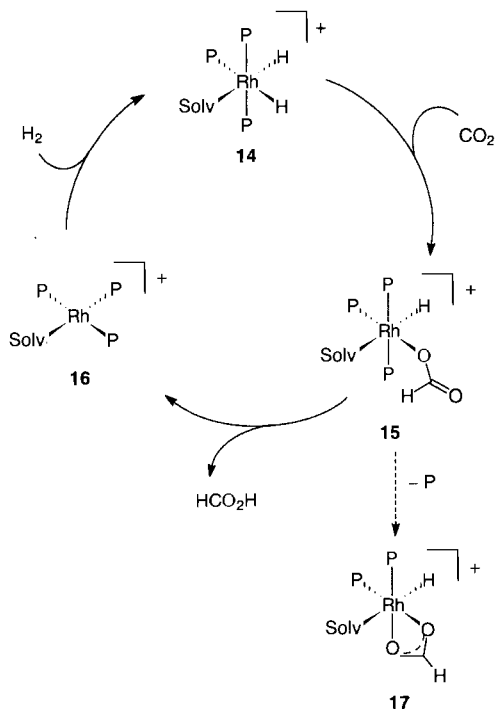
Die Formiateinheit am Metallzentrum kann entweder durch die Insertion von CO₂ in eine M-H-Bindung oder durch Hydridtransfer auf ein koordiniertes CO₂-Molekül entstehen. Eine Fülle von stöchiometrischen Reaktionen belegt die Allgemeingültigkeit der CO₂-Insertion^[2b, 3g, 86], deren exakter Mechanismus aufgrund experimenteller^[86a, b, 88] und theoretischer^[89, 90] Arbeiten gut verstanden ist. Erst in jüngster Zeit wurde über experimentelle Befunde berichtet, die den alternativen Mechanismus der Formiatbildung, d. h. die Hydridübertragung auf koordiniertes CO₂, wahrscheinlich machen^[87]. Sowohl bei der Oxidation von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{M}(\text{CO})\text{H}]$ (M = Nb, Ta) zu $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{M}(\text{O}_2\text{CH})]$ ^[87a] als auch bei der Bildung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{PCy}_3)\text{Ru}(\eta^2\text{-O}_2\text{CH})]$ aus dem entsprechenden Chlorokomplex, CO₂, und NaBH₄ kann jedoch mit letzter Sicherheit die Formiatbildung durch CO₂-Insertion nicht ausgeschlossen werden.

Es ist in diesem Zusammenhang erstaunlich, daß gerade für Phosphanrhodiumkomplexe, die sich als Katalysatoren für die Hydrierung von CO₂ besonders bewährt haben, die Insertion von CO₂ in eine Rh-H-Bindung trotz intensiver Bemühungen lange Zeit nicht nachgewiesen werden konnte^[74a, b, 91]. In jüngster Zeit gelang es jedoch, detaillierte Informationen über den Katalysezyklus der rhodiumkatalysierten Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure unter unterschiedlichen Bedingungen zu erarbeiten.

3.4.2. Zum Mechanismus der rhodiumkatalysierten Hydrierung von CO₂ in organischen Lösungsmitteln

Nicholas und Tsai untersuchten den Mechanismus der Bildung von Ameisensäure aus H₂ und CO₂ in THF mit dem Katalysator $[\text{Rh}(\text{Me}_2\text{PPh})_3(\text{nbd})]\text{BF}_4$ in Abwesenheit von Aminen IR- und NMR-spektroskopisch unter erhöhtem Druck^[55]. Sie konnten die Bildung des kationischen Dihydridokomplexes **14** und die anschließende Insertion von CO₂ in die Rh-H-Bin-

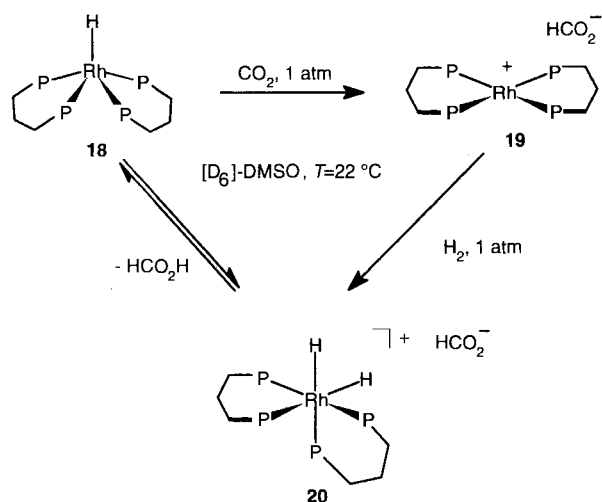
dung zu den Komplexen **15** und **17** mit η^1 bzw. η^2 gebundenem Formiatoliganden nachweisen (Schema 8). Nur der η^1 -Komplex **15** scheint aktiv am Katalysezyklus beteiligt zu sein. Die Folgeschritte, d. h. die reduktive Eliminierung von Ameisensäure zum quadratisch-planaren Kation **16** und die Rückbildung des Dihydrids **14** durch oxidative Addition von H_2 , wurden in Analogie zu verwandten Reaktionen postuliert.



Schema 8. Katalytischer Kreislauf der Hydrierung von CO_2 mit kationischen Rhodiumkomplexen in THF nach Lit. [55]. $P = Me_2PPh$, Solv = Solvens.

Es erscheint auf den ersten Blick naheliegend, diesen Mechanismus auch auf die erheblich effektivere rhodiumkatalysierte Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure in DMSO/ NEt_3 zu übertragen. Kationische Dihydridokomplexe wie **14** werden jedoch in Gegenwart von Aminen deprotoniert, und die entstehenden Monohydridokomplexe sind in der Regel in Hydrierungen die aktiveren Katalysatoren^[92]. Interessanterweise gelang auch der erste Nachweis einer CO_2 -Insertion in M-H-Bindungen bereits 1968 an einem neutralen Monohydridocobaltkomplex, also an einem homologen 3d-Metall von Rhodium^[93]. Die Reaktion neutraler Monohydridorhodiumkomplexe mit CO_2 führt in konventionellen organischen Lösungsmitteln jedoch zu Carbonato- oder Hydrogencarbonatokomplexen^[74a, b, 91]. In dem für die katalytische Hydrierung besonders geeigneten Lösungsmittel DMSO gelang es schließlich anhand des neutralen Hydridokomplexes $[(Ph_2P(CH_2)_3PPh_2)_2RhH]$ **18** nicht nur die CO_2 -Insertion, sondern erstmals auch alle Folgeschritte eines katalytischen Kreislaufs der Hydrierung von CO_2 zu Ameisensäure NMR-spektroskopisch nachzuweisen (Schema 9)^[63].

Die formale Insertion von CO_2 in die Rh-H-Bindung von **18** führt zum Komplex **19**, der im Gegensatz zu allen anderen bekannten Formiatoübergangsmetallkomplexen in Lösung dissoziiert vorliegt. Dennoch ist die Insertion reversibel wie durch raschen CO_2 -Austausch und Deuteriumeinbau in die Formiat-

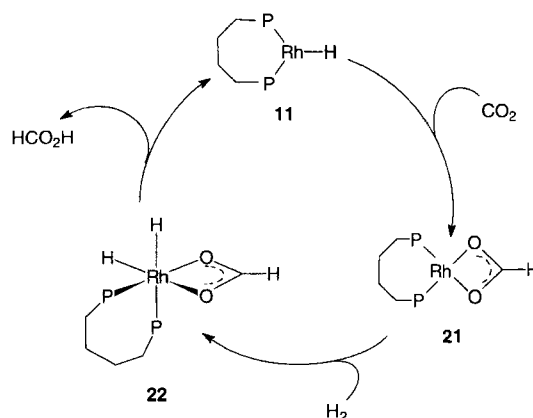


Schema 9. Reaktion von $[(Ph_2P(CH_2)_3PPh_2)_2RhH]$ **18** mit CO_2 und H_2 in $[D_6]DMSO$ nach Lit. [63]. $P = PPh_2$.

einheit bestätigt wird. Interessanterweise spiegeln die Geschwindigkeiten dieser Austauschreaktionen bei Komplex **19** und seinem Analogon mit dem fünfringbildenden Phosphanliganden $Ph_2P(CH_2)_2PPh_2$ die katalytische Aktivität der jeweiligen Hydridokomplexe in der Hydrierung von CO_2 wider. Die oxidative Addition von H_2 an das Kation von **19** liefert das Dihydrid **20**, das unter den in Schema 9 gegebenen Reaktionsbedingungen mit dem Monohydrid **18** und freier Ameisensäure im Gleichgewicht steht.

Komplex **18** ist allerdings nur ein mäßig aktiver Katalysator für die Hydrierung von CO_2 , da er zwei chelatisierende Phosphanliganden pro Rhodiumzentrum enthält^[57, 63]. Der Katalysezyklus in Schema 9 läßt sich jedoch analog auf die aktivsten Katalysatorsysteme, in denen ein Verhältnis $Rh/P_2 = 1:1$ vorliegt, übertragen^[57] (Schema 10). Ausgangspunkt für den katalytischen Kreislauf ist nun der Hydridokomplex **11**, dessen Bildung aus allen bislang unter diesen Bedingungen verwendeten Katalysatorvorläufern^[57, 58] plausibel gemacht werden kann (Schema 4).

Elektronisch ungesättigte 14e-Komplexe wie **11** wurden von Muettertius et al.^[94] und Fryzuk et al.^[65] eingehend studiert. Sie neigen zur Bildung von hydridverbrückten Clustern



Schema 10. Übertragung des Zyklus aus Schema 9 auf das aktivste Katalysatorsystem $dppe/Rh$ mit einem Ligand-Metall-Verhältnis von 1:1 nach Lit. [57]. $P = PPh_2$.

$[(P_2)Rh(\mu-H)]_n$ ($n = 2-4$), und sowohl die Monomere als auch die intakten Cluster können an katalytischen Reaktionen beteiligt sein^[65a]. Die Beteiligung von verbrückten Hydridorhodiumkomplexen kann auch in der CO₂-Hydrierung nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da die Insertion von CO₂ in Rh-H-Brücken bekannt ist^[95]. Bislang gibt es in der rhodiumkatalysierten Hydrierung von CO₂ allerdings keine experimentellen Hinweise auf die Beteiligung oligomerer Spezies am Katalysekreislauf^[64a]. Für die Rheniumkomplexe $[Re(bpy)(CO)_3H]$ und $[(\mu-H)\{Re(bpy)(CO)_3\}_2]^+$ wird berichtet, daß nur der monomere Komplex in stöchiometrischer Reaktion CO₂ in die Re-H-Bindung einschiebt^[17a].

Die Insertion von CO₂ in die Rh-H-Bindung von **11** kann wie im Modellkomplex **18** zur Formiateinheit führen, die in **21** aufgrund des Elektronenmangels des Metallzentrums nun an dieses koordiniert. Der zu **21** analoge η^2 -Carboxylatokomplex $[(iPr_3P)_2Rh(\eta^2-O_2CCH_3)]$ wurde kürzlich von Werner et al. synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert^[96]. Ausgehend von **21** kann der Katalysezyklus in Schema 10 durch oxidative Addition von Wasserstoff und reduktive Eliminierung geschlossen werden. Der zu **22** verwandte Hydrogencarbonatkomplex $[(H)_2Rh(iPr_3P)_2(\eta^2-O_2COH)]$ wurde von Ibers et al. durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisiert^[74b].

Theoretische Untersuchungen von Sakaki et al. zur Insertion von CO₂ in die Rh-H-Bindung des Modellkomplexes $[(PH_3)_3RhH]$ bestätigen die Bildung eines koordinierten Formiatmoleküls, das aufgrund der Gegenwart von drei Phosphanliganden η^1 gebunden wird^[90f]. Jüngste ab-initio-Rechnungen von Dedieu et al. zeigen, daß – ähnlich wie in Schema 8 angegeben – die η^2 -Formiateinheit in den Komplexen **21** und **22** zwar der stabilsten Koordinationsform entspricht, doch scheint auch hier die η^1 -Form die reaktivere Spezies zu sein, die den Katalysezyklus unterhält^[97].

Die Studie von Dedieu ist aber vor allem deshalb bemerkenswert, da sie eine interessante Alternative zu den beiden in Schema 8 und 10 gezeigten Cyclen aufzeigt. Die Freisetzung der Ameisensäure aus **15** und **21** könnte den Berechnungen zufolge statt in einer Folge von Schritten, in denen die Oxidationsstufe des Rhodiums von I nach III und umgekehrt wechselt, auch durch eine σ -Bindungsmetathese zwischen der η^1 -koordinierten Formiateinheit und dem nichtklassisch koordinierten H₂-Molekül^[98] möglich sein. Die zur Insertion von CO₂ benötigte Rh-H-Bindung wird so zurückgebildet, ohne daß sich die Oxidationsstufe des Metallzentrums ändert. Die für die σ -Bindungsmetathese berechneten Energiebarrieren liegen dabei deutlich unter denen der in Schema 8 und 10 gezeigten Mechanismen. Es ist in diesem Zusammenhang bemerkenswert, daß die oxidative Addition von H₂ bislang nur im Katalysezyklus von Schema 9 experimentell nachgewiesen werden konnte, bei dem eine σ -Bindungsmetathese nicht möglich ist.

Ein Vergleich der beiden Mechanismen in Schema 8 und 10 verdeutlicht, daß sie sich nicht nur in der Ladung und Koordinationszahl der einzelnen Zwischenstufen unterscheiden, sondern auch grundsätzlich im Ablauf der Einzelschritte. Während in Schema 8 der produktbildende Schritt unmittelbar auf die Reaktion mit CO₂ erfolgt, ist in Schema 10 die Reaktion mit Wasserstoff der Produktbildung vorgeschaltet. Man kann bislang nur spekulieren, ob dieser Unterschied im Zusammenhang mit

den erheblichen Unterschieden in der Effektivität der beiden katalytischen Systeme steht.

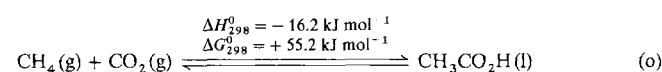
Wenngleich Detailfragen noch einer experimentellen Überprüfung bedürfen, so geben die beiden in Schema 8 und 10 zusammengefaßten Mechanismen dennoch ein zuverlässiges Bild des tatsächlichen Reaktionsverlaufs der rhodiumkatalysierten Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen wider. Aufbauend auf dem in Schema 10 vorgeschlagenen Reaktionsverlauf konnten beispielsweise Katalysatoren entwickelt werden, deren Aktivitäten die der ursprünglich in DMSO/Net₃ verwendeten In-situ-Systeme um mehr als eine Größenordnung übertreffen (Schema 4)^[57, 58]. Mit Katalysatoren anderer Metalle als Rhodium liegen hingegen vergleichsweise wenige detaillierte Untersuchungen zum Mechanismus der CO₂-Hydrierung zu Ameisensäure vor, und man darf gespannt sein, welche allgemeingültigen Prinzipien sich aus zukünftigen Untersuchungen ergeben werden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Die Reduktion von CO₂ zu Ameisensäure und ihren Derivaten kann sowohl auf photo- und elektrochemischem Wege als auch durch direkte Anlagerung von H₂ erfolgen. Übergangsmetallkomplexe haben sich als Katalysatoren für beide Prozesse bewährt. Bei der Reduktion von CO₂ durch Elektronentransfer hat man erst in den letzten Jahren begonnen, die Katalysezyklen, die zu den konkurrierenden Reduktionsprozessen der Bildung von HCO₂⁻, CO und H₂ führen, zu verstehen. Dies läßt zusammen mit der enormen Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten aus Katalysatoren und Elektronenquellen eine rasche und fruchtbare Entwicklung auf diesem Gebiet erwarten.

Mittelfristig ist jedoch die Nutzung von Wasserstoff zur Reduktion von CO₂ zu Ameisensäure sicherlich ein leichter zu realisierender Ansatz, da auf vorhandenes technisches Know-how zurückgegriffen werden kann, und da bereits heute sehr effektive katalytische Systeme für diese Reaktion zur Verfügung stehen. Dies ist zum einen auf die konsequente Anwendung „thermodynamischer Tricks“ zurückzuführen, die es ermöglichen, trotz der unter Standardbedingungen endergonischen Natur der Reaktion hohe Ausbeuten an Reduktionsprodukt zu erhalten. Zum anderen hat das aufgrund experimenteller und theoretischer Studien wachsende Verständnis der zugrundeliegenden Katalysemechanismen die Entwicklung neuer leistungsfähiger Katalysatoren bereits nachhaltig beeinflusst. Sowohl die Umsatzzahlen als auch die Wechselzahlen dieser katalytischen Systeme können mit denen anderer homogener Übergangsmetallkatalysen konkurrieren, die bereits in technischem Maßstab genutzt werden.

Die Prinzipien, die für die Hydrierung von CO₂ in diesem Artikel dargelegt wurden, können ferner in völliger Analogie auf die gleichzeitige Aktivierung von CO₂ und beliebige X-H-Bindungen übertragen werden. Wie Gleichung (o) zeigt, gelten



beispielsweise für die Umsetzung von Methan mit CO₂ zu Essigsäure vergleichbare thermodynamische Rahmenbedingungen

gen wie für die Bildung von Ameisensäure nach Gleichung (n). Mögliche Einzelschritte eines potentiellen Katalysekreislaufs wie die oxidative Addition von C-H-Bindungen^[99] oder die Insertion von CO₂ in M-C-Bindungen^[2b, 3, 86a] sind ebenfalls bekannt. Es bedarf sicherlich der Kreativität und des Erfindergeists vieler engagierter Chemiker, diese Mosaiksteinchen zusammenzusetzen, doch erscheint das Ziel überaus lohnenswert^[100].

Mein ganz besonderer Dank gilt an dieser Stelle Prof. H. Brunner für seine großzügige Unterstützung in der Anfangszeit und für sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeiten. Ebenso danke ich dem Leiter der MPG-Arbeitsgruppe CO₂-Chemie, Prof. E. Dinjus, für die hervorragenden Arbeitsbedingungen in seinen Labors und für viele interessante Diskussionen. Den Coautoren der zitierten Publikationen, vor allem Dr. F. Gaßner, Dr. R. Fornika und Dr. H. Görls, bin ich für die fruchtbare Zusammenarbeit zu großem Dank verpflichtet. Dr. A. Dedieu, CNRS Strasbourg, möchte ich besonders für die stimulierenden Diskussionen danken. Schließlich danke ich dem Fonds der Chemischen Industrie (Liebig-Stipendium), der Max-Planck-Gesellschaft, dem BMBF und dem DAAD für finanzielle Unterstützung sowie der Degussa AG und der Hoechst AG für Chemikalienspenden.

Eingegangen am 13. März 1995 [A 109]

- [1] a) K. Weißermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, 1988; b) B. Blumenberg, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1994, 42, 480.
- [2] a) *Organic and Bio-Organic Chemistry of Carbon Dioxide* (Hrsg.: S. Inoue, N. Yamazaki), Wiley, New York, 1982; b) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988; c) *Catalytic Activation of Carbon Dioxide* (ACS Symp. Ser. 1988, 363); d) *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization* (NATO ASI Ser. C 1990, 314); e) *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide* (Hrsg.: B. P. Sullivan, K. Krist, H. E. Guard), Elsevier, Amsterdam, 1993; f) M. M. Halmann, *Chemical Fixation of Carbon Dioxide*, CRC, Boca Raton, 1993; g) *Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues* (Hrsg.: J. Paul, C.-M. Pradier), Royal Society of Chemistry, London, 1994.
- [3] a) D. J. Darensbourg, R. A. Kudarowski, *Adv. Organomet. Chem.* 1983, 22, 129; b) D. R. Palmer, R. van Eldik, *Chem. Rev.* 1983, 83, 651; c) D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* 1987, 79, 135; d) A. Behr, *Angew. Chem.* 1988, 100, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 661; e) *Aspects Homogeneous Catal.* 1988, 6, 59; f) P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* 1988, 88, 747; g) I. S. Kolominikov, T. V. Lysak, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 1990, 59, 344; h) D. Walther, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 1992, 40, 1214; i) M. Aresta, E. Quartana, I. Tommasi, *New J. Chem.* 1994, 18, 133; k) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.* 1995, 95, 259; l) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.*, im Druck.
- [4] Siehe beispielsweise: a) E. T. Sundquist, *Science* 1993, 259, 934; b) P. S. Zurer, *Chem. Eng. News* 1991, 69(13), 7; c) J. L. Sarmiento, *ibid.* 1993, 71(22), 30; d) U. Siegenthaler, J. L. Sarmiento, *Nature* 1993, 365, 119; e) D. Dyrsen, D. R. Turner in Lit. [2g], S. 317.
- [5] Siehe beispielsweise: a) *The Handbook of Environmental Chemistry, Vol. 1, Part A* (Hrsg.: O. Hutzinger), 1. Aufl., Springer, Berlin, 1980; b) R. Kümmel, S. Papp, *Umweltchemie*, 2. Aufl., VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990; c) C.-D. Schönwiese, B. Diekmann, *Der Treibhauseffekt. Der Mensch verändert das Klima*, Rowohlt, 1990; d) W. Seifritz, *Der Treibhauseffekt*, Hanser, München, 1991.
- [6] a) *Greenhouse Gas Emissions from Power Stations*, IEA Greenhouse Gas R & D Programme, Cheltenham, 1993; b) *Carbon Dioxide Capture From Power Stations*, IEA Greenhouse Gas R & D Programme, Cheltenham, 1994.
- [7] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 5, 4. Aufl., Wiley, New York, 1993, S. 35.
- [8] *Merckblätter gefährliche Arbeitsstoffe (Kühn-Birett)*, Bd. 8, 9. Aufl., ecomed, Landsberg/Lech, 1990.
- [9] *Römpp Chemie Lexikon* (Hrsg.: J. Falbe, M. Regitz), 9. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1990, S. 2277.
- [10] *Handbook of Chemistry and Physics*, (Hrsg.: R. C. Weast), CRC, 65. Aufl., Boca Raton, 1984.
- [11] a) A. Y. Rozovsky, *Kinet. Catal.* 1980, 21, 97; b) G. C. Chinchin, P. J. Denny, J. Parker, M. S. Spencer, D. Whan, *Appl. Catal.* 1987, 30, 333; c) G. C. Chinchin, K. Manfield, M. S. Spencer, *CHEMTECH* 1990, 692; d) K. C. Waugh, *Catal. Today* 1992, 15, 51.
- [12] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5. Aufl., VCH, Weinheim, 1986.
- [13] S. Rajagopal, M. K. Anwer, A. F. Spatola, *Peptides* 1994, 11.
- [14] Zur Verwendung von Ameisensäure als Wasserstoffdonor in enantioselektiven Hydrierungen siehe a) H. Brunner, W. Leitner, *Angew. Chem.* 1988, 100, 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 1180; b) W. Leitner, J. M. Brown, H. Brunner, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 152.
- [15] F. Lippert, A. Höhn (BASF AG), EP 583695, 1994 [*Chem. Abstr.* 1994, 120, 216715f].
- [16] I. Willner, B. Willner, *Top. Curr. Chem.* 1991, 159, 153.
- [17] a) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* 1986, 69, 1990; b) J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.* 1989, 93, 245; c) M. Hammouche, D. Lexa, M. Momeau, J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 8455; d) G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo in Lit. [2d], S. 101; e) F. R. Keene, B. P. Sullivan in Lit. [2e], S. 118.
- [18] J.-P. Collin, A. Jouati, J.-P. Sauvage, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 1986.
- [19] M. Tezuka, T. Yajima, A. Tsuchiya, Y. Matsumoto, Y. Uchida, M. Hidai, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 6834.
- [20] M. Nakazawa, Y. Mizobe, Y. Matsumoto, Y. Uchida, M. Tezuka, M. Hidai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1986, 59, 809.
- [21] T. Tomohiro, K. Uoto, H. Y. Okuno, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990, 194.
- [22] K. Tanaka, T. Matsui, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 3765.
- [23] H. Ishida, H. Tanaka, K. Tanaka, T. Tanaka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 131.
- [24] a) M. R. M. Bruce, E. Megehee, B. P. Sullivan, H. Thorp, T. R. O'Toole, A. Downard, T. J. Meyer, *Organometallics* 1988, 7, 238; b) M. R. M. Bruce, E. Megehee, B. P. Sullivan, H. H. Thorp, T. R. O'Toole, A. Downard, J. R. Pugh, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 4864.
- [25] a) S. Slater, J. H. Wagenknecht, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 5367; b) A. Szymaszek, F. P. Pruchnik, *J. Organomet. Chem.* 1989, 376, 133.
- [26] S. Rasmussen, M. M. Richter, E. Yi, H. Place, K. J. Brewer, *Inorg. Chem.* 1990, 29, 3926.
- [27] a) C. M. Bolinger, B. P. Sullivan, D. Conrad, J. A. Gilbert, N. Story, T. J. Meyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 796; b) C. M. Bolinger, N. Story, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 4582.
- [28] T. Yoshida, K. Tsutsumida, S. Teratani, K. Yasufuku, M. Kaneko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1993, 631.
- [29] a) S. Kapusta, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* 1984, 131, 1511; b) M. N. Mahmood, D. Mashed, C. J. Hart, *J. Appl. Electrochem.* 1987, 17, 1233; c) N. Furuya, K. Matsui, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989, 271, 181; d) N. Furuya, S. Koide, *Electrochim. Acta* 1991, 36, 1309.
- [30] H. C. Hurrell, A. L. Mogstad, D. A. Usifer, K. T. Potts, H. D. Abruña, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1080.
- [31] T. Yoshida, T. Iida, T. Shirasagi, R.-J. Lin, M. Kaneko, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1993, 344, 355.
- [32] H. Ishida, K. Tanaka, T. Tanaka, *Organometallics* 1987, 6, 181.
- [33] a) H. Ishida, H. Tanaka, K. Tanaka, T. Tanaka, *Chem. Lett.* 1987, 597; b) H. Ishida, K. Fujiki, T. Ohba, K. Ohkubo, K. Tanaka, T. Terada, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1990, 2155; c) M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2961.
- [34] a) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 328; b) B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *ibid.* 1985, 1414; c) G. Calzaferri, K. Hädener, J. Li, *J. Photochem. Photobiol. A* 1992, 64, 259; d) P. Christensen, A. Hamnett, A. V. G. Muir, J. A. Timney, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1992, 1455.
- [35] a) C. R. Cabrera, H. D. Abruña, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1986, 209, 101; b) S. Cosnier, A. Deronzier, J.-C. Moutet, *J. Mol. Catal.* 1988, 45, 381; c) T. R. O'Toole, B. P. Sullivan, M. R. M. Bruce, L. D. Margerum, R. W. Murray, T. J. Meyer, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1989, 259, 217.
- [36] a) N. D. Silavwe, A. S. Goldman, R. Ritter, D. R. Tyler, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1231; b) D. A. Morgenstern, R. E. Wittig, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6470.
- [37] N. S. Lewis, G. Shreve in Lit. [2e], S. 263.
- [38] a) M. Halmann, *Nature* 1978, 275, 115; b) A. Henglein, M. Gutierrez, H. Fischer, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1984, 88, 170; neuere Beispiele: c) H. Inoue, T. Torimoto, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, *Chem. Lett.* 1990, 1483; d) H. Noda, A. Yamamoto, S. Ikeda, M. Maeda, K. Ito, *ibid.* 1990, 1757; e) H. Kisch, G. Twardzik, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1161; f) J. F. Liu, C. Y. Baozhu, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1992, 324, 191; g) M. Kanemoto, T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3521; h) M. Kanemoto, M. Nomura, Y. Wada, T. Akano, S. Yanagida, *Chem. Lett.* 1993, 1687; i) S. Ikeda, A. Yamamoto, H. Noda, M. Maeda, K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1993, 66, 2473; k) M. Halmann, B. Arian-Blajeni, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 1994, 375, 379; l) C. Furuya (Tanaka Ind.), JP 6158374, 1994 [*Chem. Abstr.* 1994, 121, 182382y].
- [39] a) B. A. Parkinson, P. F. Weaver, *Nature* 1984, 309, 148; b) S. M. Aliwi, I. Al-Daghstani, *J. Sol. Energy Res.* 1989, 7, 49; c) S. Chao, C. J. Stadler, D. P. Summers, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 2732; d) M. Wrighton, *J. Vac. Sci. Tech. A* 1984, 2, 795; e) Z. Goren, I. Willner, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 3784; f) P. Albers, J. Kiwi, *New J. Chem.* 1990, 14, 135; g) K. Hirano, K. Inoue, T. Yatsu, *J. Photochem. Photobiol. A* 1992, 64, 255; h) M. Takayuki, H. Tsutumi, K. Ohta, A. Saji, H. Noda, *Chem. Lett.* 1994, 1533; i) V. Heleg, I. Willner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2113.

- [40] M. T. Khan, N. N. M. Rao, D. Chatterjee, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, 60, 311.
- [41] S. Matsuoka, T. Kohzaki, C. Pac, A. Ishida, S. Takamuku, M. Kusaba, N. Nakashima, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 4437.
- [42] a) D. Mandler, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7884; b) I. Willner, D. Mandler, *ibid.* **1989**, 111, 1330.
- [43] a) S. Matsuoka, K. Yamamoto, C. Pac, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1991**, 2099; b) S. Matsuoka, K. Yamamoto, T. Ogata, M. Kusaba, N. Nakashima, E. Fujita, S. Yanagida, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 601; c) T. Ogata, Y. Yamamoto, Y. Wada, K. Murakoshi, M. Kusaba, N. Nakashima, A. Ishida, S. Takamuku, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1995**, 9, 11916; d) T. Ogata, S. Yanagida, B. S. Brunschwig, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6708.
- [44] M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 444, 191.
- [45] N. Kitamura, S. Tazuke, *Chem. Lett.* **1983**, 1109.
- [46] a) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 56; b) R. Ziessel in Lit. [2 g], S. 79; c) J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 382, 157.
- [47] a) H. Ishida, K. Tanaka, T. Tanaka, *Chem. Lett.* **1987**, 1035; b) *ibid.* **1988**, 339; c) H. Ishida, T. Terada, K. Tanaka, T. Tanaka, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 905.
- [48] C. A. Craig, L. O. Spreer, J. W. Otvos, M. Calvin, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7957.
- [49] a) S. M. Aliwi, *J. Photochem. Photobiol. A* **1992**, 67, 67; *ibid.* **1992**, 67, 329.
- [50] J. R. Pugh, M. R. M. Bruce, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 86.
- [51] H. Tanaka, H. Nagao, S.-M. Peng, K. Tanaka, *Organometallics* **1992**, 11, 1450.
- [52] B. Jezowska-Trzebiatowska, P. Sobota, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 80, C27.
- [53] a) Y. Inoue, H. Izumida, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* **1976**, 863; b) M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, 13, 407.
- [54] a) Y. Hashimoto, Y. Inoue (Mitsubishi Co.), JP 138 614, **1976** [*Chem. Abstr.* **1977**, 87, 67853v]; b) T. Yamaji (Teijin Ltd.), JP 166 146, **1981** [*Chem. Abstr.* **1982**, 96, 122211x]; c) T. Yamaji (Teijin Ltd.), JP 140 948, **1981** [*Chem. Abstr.* **1982**, 96, 68352d]; d) D. J. Drury, J. E. Hamlin (BP Ltd.), EP 95321, **1983** [*Chem. Abstr.* **1984**, 100, 174262k]; e) A. G. Kent (BP Ltd.), EP 151510, **1985** [*Chem. Abstr.* **1986**, 104, 109029h]; f) C. P. Lau, Y. Z. Chen, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1995**, 101, 33.
- [55] J.-C. Tsai, K. M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5117.
- [56] a) E. Graf, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 623; b) W. Leitner, *GIT Fachz. Lab.* **1992**, 36, 912.
- [57] W. Leitner, E. Dinjus, F. Gaßner, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 257.
- [58] a) R. Fornika, Dissertation, Universität Jena, **1994**; b) R. Fornika, H. Görls, B. Seemann, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1479.
- [59] a) K. Wagner, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 50; b) K. Narita, M. Sekiya, *Chem. Pharm. Bull.* **1977**, 25, 135.
- [60] a) W. Leitner, *Proc. II. Int. Conf. Carbon Dioxide Utilization*, Bari **1993**, S. 111; b) E. Graf, W. Leitner, *Chem. Ber.* **1995**, im Druck.
- [61] a) M. M. Rahman, H. Y. Liu, A. Prock, W. P. Giering, *Organometallics* **1987**, 6, 650; b) R. C. Bush, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 681; c) J. R. Sowa, R. J. Angelici, *ibid.* **1991**, 30, 3534.
- [62] a) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 312; b) T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1286.
- [63] T. Burgemeister, F. Kastner, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 739.
- [64] a) R. Fornika, E. Dinjus, H. Görls, W. Leitner, *J. Organomet. Chem.*, im Druck; b) F. Gaßner, E. Dinjus, H. Görls, W. Leitner, unveröffentlicht.
- [65] a) M. D. Fryzuk, *Can. J. Chem.* **1983**, 61, 1347; b) M. D. Fryzuk, T. Jones, F. W. B. Einstein, *Organometallics* **1984**, 3, 185; c) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, S. J. Rettig, F. W. B. Einstein, T. Jones, T. A. Albright, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5709; d) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, F. W. B. Einstein, T. Jones, *Can. J. Chem.* **1989**, 67, 883.
- [66] a) A. A. Oswald, D. E. Hendriksen, R. V. Kastrup, K. Irikura, E. J. Mozeleski, D. A. Young, *Phosphorus Sulfur* **1987**, 20, 237; b) A. A. Oswald, D. E. Hendriksen, R. V. Kastrup, E. J. Mozeleski in *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions (Adv. Chem. Ser.* **1992**, 230, 395).
- [67] K. Kudo, N. Sugita, Y. Takezaki, *Nippon Kagaku Kaishi* **1977**, 302.
- [68] C. J. Stadler, S. Chao, D. P. Summers, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6318.
- [69] a) M. M. Taqui Khan, S. B. Halligudi, S. Shukla, *J. Mol. Catal.* **1989**, 53, 305; b) *ibid.* **1989**, 57, 47.
- [70] a) R. Gärtner, B. Cornils, H. Springer, P. Lappe (Ruhchemie AG), DE 3235030, **1982** [*Chem. Abstr.* **1984**, 101, 55331t]; b) L. Bexten, B. Cornils, D. Kupies (Ruhchemie AG), DE 3431643, **1984** [*Chem. Abstr.* **1986**, 105, 117009n]; c) W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1588; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524.
- [71] a) F. Gaßner, W. Leitner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1465; b) F. Gaßner, Dissertation, Universität Jena, **1994**.
- [72] a) G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1452; b) M. Poliakoff, S. G. Kazarian, S. Howdle, *ibid.* **1995**, 107, 1409 bzw. **1995**, 34, 1275; c) M. T. Reetz, W. Könen, T. Strack, *Chimia* **1993**, 47, 493.
- [73] a) P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Nature* **1994**, 368, 231; b) T. Ikariya, P. G. Jessop, R. Noyori, EP 652202, **1994**.
- [74] a) S. Krogsrud, S. Komiyama, T. Ito, J. A. Ibers, A. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2798; b) T. Yoshida, D. L. Thorn, T. Okano, J. A. Ibers, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4212; c) L. Dahlenburg, C. Prengel, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 63; d) L. Dahlenburg, C. Prengel, N. Höck, *Z. Naturforsch. B* **1986**, 41, 718.
- [75] a) P. G. Jessop, Y. Hsiao, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8851; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 707.
- [76] a) J. J. Anderson, J. E. Hamlin (BP Ltd.), EP 126524, **1984** [*Chem. Abstr.* **1985**, 102, 95259c]; b) J. J. Anderson, D. J. Drury, J. E. Hamlin, A. G. Kent (BP Ltd.), WO 2066, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, 105, 210757q]; c) M. J. Green, A. R. Lucy, M. Kitson, S. J. Smith (BP Ltd.), EP 329337, **1989** [*Chem. Abstr.* **1990**, 112, 58742r]; d) R. G. Beever, D. J. Gulliver, M. Kitson, R. M. Sorrell (BP Ltd.), EP 357243, **1989** [*Chem. Abstr.* **1990**, 113, 114638w]; e) D. C. Engel, W. P. van Swaji, G. F. Versteeg (University Twente), EP 597151, **1994** [*Chem. Abstr.* **1995**, 122, 58814x].
- [77] a) D. J. Darensbourg, C. Ovalles, M. Pala, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5937; b) *ibid.* **1984**, 106, 3750; c) *ibid.* **1987**, 109, 330.
- [78] P. Haynes, L. H. Slaughter, J. F. Kohnle, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 365.
- [79] a) K. Kudo, H. Phala, N. Sugita, Y. Takezaki, *Chem. Lett.* **1977**, 1495; b) H. Phala, K. Kudo, N. Sugita, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **1981**, 59, 88.
- [80] Y. Kiso, K. Saeki (Mitsui Ltd.), JP 36617, **1977** [*Chem. Abstr.* **1977**, 87, 84562s].
- [81] a) S. Schreiner, J. Y. Yu, L. Vaska, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 602; b) *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 147, 139; c) L. Vaska, S. Schreiner, R. A. Felty, J. Y. Yu, *J. Mol. Catal.* **1989**, 52, L11.
- [82] a) J. A. Mitchell, E. E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1879; b) W. Schroth, J. Andersch, H.-D. Schädler, R. Spitzner, *Chem. Ztg.* **1989**, 113, 9.
- [83] a) I. S. Kolomnikov, T. S. Lobeeva, M. E. Vol'pin, *Izv. Akad. Nauk. Ser. Khim.* **1970**, 2650; b) T. S. Lobeeva, M. E. Vol'pin, *ibid.* **1972**, 2329.
- [84] Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 718.
- [85] G. O. Evans, C. J. Newell, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 31, L387.
- [86] a) J. D. Miller in *Reactions of Coordinated Ligands*, Vol. 2 (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1989**, S. 1; b) D. J. Darensbourg in Lit. [2d], S. 43; jüngere Beispiele: c) Lit. [50]; d) K. K. Pandey, K. H. Garg, S. K. Tiwari, *Polyhedron* **1992**, 947; e) J. C. Berthet, M. Ephritikhine, *New J. Chem.* **1992**, 16, 767; f) D. Nietlispach, H. W. Bosch, H. Berke, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 2403.
- [87] a) P.-F. Fu, A. K. Fazlur-Rahman, K. M. Nicholas, *Organometallics* **1994**, 13, 413; b) C. S. Yi, N. Lin, *ibid.* **1995**, 14, 2616.
- [88] a) B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Organometallics* **1986**, 5, 1500; b) D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, L. Y. Goh, M. Ludvig, P. Wiegrefte, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7539; c) D. J. Darensbourg, H. P. Wiegrefte, P. W. Wiegrefte, *ibid.* **1990**, 112, 9252.
- [89] a) A. Dedieu, C. Bo, F. Ingold in Lit. [2d], S. 23; b) N. Koga, K. Morokuma, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 283.
- [90] a) S. Sakaki, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2020; b) C. Bo, A. Dedieu, *ibid.* **1989**, 28, 304; c) E. Kaufmann, S. Sieber, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4005; d) S. Sakaki, K. Ohkubo, *Organometallics* **1989**, 8, 2973; e) S. Sakaki, K. Ohkubo, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2583; f) S. Sakaki, Y. Musahi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3047.
- [91] Bei dem in Lit. [25a] beschriebenen Formiatokomplex handelt es sich vermutlich um eine Hydrogencarbonat- oder Carbonatverbindung [63].
- [92] a) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2134; b) P. A. Chalonier, M. A. Esteruelas, F. Joó, L. A. Oro, *Homogeneous Hydrogenation*, Kluwer, Dordrecht, **1994**, Kap. 2.
- [93] a) L. S. Pu, A. Yamamoto, S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 3896; b) A. Misono, Y. Uchida, M. Hidaï, T. Kuse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 981.
- [94] a) V. W. Day, M. F. Fredrich, G. S. Reddy, A. J. Sivak, W. R. Pretzer, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 8091; b) A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *ibid.* **1979**, 101, 4878.
- [95] C. P. Kubiak, C. Woodcock, R. Eisenberg, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2119.
- [96] a) M. Schäfer, J. Wolf, H. Werner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1341; b) H. Werner, M. Schäfer, O. Nürnberg, J. Wolf, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 27.
- [97] F. Hutschka, A. Dedieu, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1742.
- [98] P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 121, 155.
- [99] a) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245; b) *Selective Hydrocarbon Activation* (Hrsg.: J. A. Davies, P. C. Watson, J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1990**; c) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Nobley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154.
- [100] Ein Mosaiksteinchen wurde gefunden: R. Wesendrup, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2033.