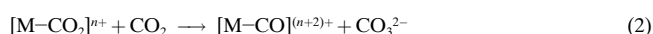


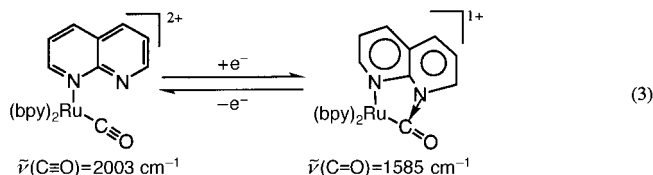
Selektive Bildung von Aceton durch elektrochemische Reduktion von CO₂, katalysiert durch einen Ru-Naphthyridin-Komplex

Tetsunori Mizukawa, Kiyoshi Tsuge, Hiroshi Nakajima und Koji Tanaka*

Die elektrochemische Reduktion von CO₂ in Gegenwart von Metallkomplexen ist eine geeignete Methode, um CO₂ als C₁-Quelle zu nutzen, wenngleich die Reduktionsprodukte in der Regel auf CO und/oder HCOOH beschränkt sind. Die metallkatalysierte reduktive Disproportionierung von CO₂ [Gl. (1)] verläuft über einen Sauerstofftransfer von metallgebundenem CO₂ auf nichtgebundenes CO₂ [Gl. (2)] und anschließende reduktive Spaltung der resultierenden Metall-C(O)-Bindung.



Die Acylierung am Carbonyl-C-Atom vor einer CO-Abspaltung könnte zu einer neuen C-C-Verknüpfungsmethode führen. Polypyridyl-Ruthenium-Carbonyl-Komplexe wie [Ru(bpy)₂(chinolin)(CO)]²⁺ und [Ru(bpy)(terpyridin)(CO)]²⁺ (bpy = 2,2'-Bipyridin) dienen als Katalysatoren für die Reduktion von CO₂ gemäß Gleichung (1).^[1] Eine Ein-Elektronen-Reduktion dieser Komplexe bewirkt eine bathochrome Verschiebung ihrer ν(CO)-Banden um etwa 30–40 cm⁻¹.^[2] Eine besonders starke Verschiebung (Δν̄ = 418 cm⁻¹) wird bei der ν(CO)-Bande des Mononaphthyridin-Komplexes [Ru(bpy)₂(napy)(CO)](PF₆)₂ **1** beobachtet (napy = 1,8-Naphthyridin), was für einen nucleophilen Angriff des freien Stickstoffatoms des einfach koordinierenden napy-Liganden auf das Carbonyl-C-Atom spricht [Gl. (3)].^[3]



Eine solche Metallacyclisierung würde die reduktive Spaltung der Ru-C(O)-Bindung (d. h. CO-Abspaltung) unterdrücken und die Reduktion der aus CO₂ stammenden CO-Gruppe ermöglichen. Hier stellen wir die erste selektive Bildung von Aceton durch eine durch [Ru(bpy)(napy)₂(CO)₂](PF₆)₂ **2** katalysierte elektrochemische Reduktion von CO₂ in Gegenwart von (CH₃)₄NBF₄ vor. Die Struktur von **2** im Kristall läßt erkennen, daß die beiden CO-Liganden am Ruthenium zueinander *cis*-ständig sind und die beiden napy-Liganden einzähnig gebunden sind (Abbildung 1).^[4]

[*] Prof. Dr. K. Tanaka, T. Mizukawa, Dr. K. Tsuge
Institute for Molecular Science
Myodaiji, Okazaki, Aichi, 444-8585 (Japan)
Fax: (+81) 564-5245
E-mail: ktanaka@ims.ac.jp
Dr. H. Nakajima
Japan Advanced Institute of Science and Technology
Tatsunokuchi, Ishikawa (Japan)

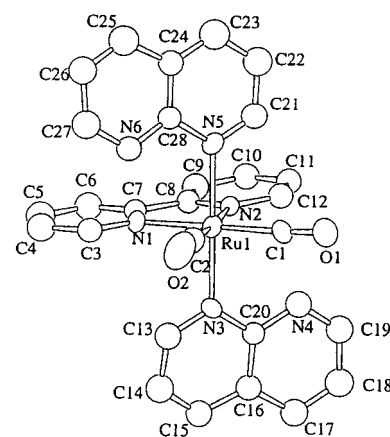


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**.

Das Cyclovoltammogramm von **1** (0.1 mmol L⁻¹) in DMSO in Gegenwart von (CH₃)₄NBF₄ (0.1 mol L⁻¹) unter N₂ enthält einen irreversiblen kathodischen Peak bei -1.40 V (alle Potentiale gegen Ag/Ag⁺) und drei Peaks für (quasi)reversible Redoxpaare bei E_{pc} = -1.63, -1.80 und -2.02 V mit Peakauflösungen (ΔE_{p-p}) von 60, 80 und 94 mV (Abbildung 2). Beim Bis-napy-Komplex **2** gibt es unter denselben

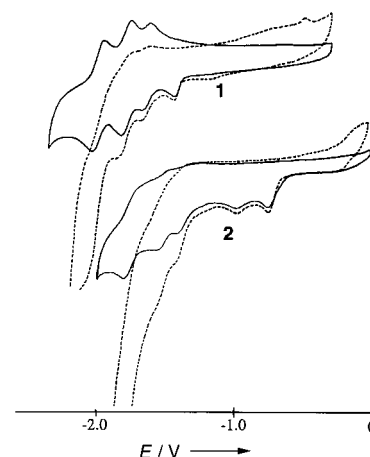


Abbildung 2. Cyclovoltammogramme von **1** und **2** in Gegenwart von (CH₃)₄NBF₄ unter N₂ (—) und CO₂ (---) in DMSO. Potential *E* gegen Ag/Ag⁺.

Bedingungen sowohl zwei irreversible kathodische Peaks bei E_{pc} = -0.76 und -0.98 V als auch drei (quasi)reversible Redoxpaare bei E_{pc} = -1.44, -1.58 und -1.94 V mit ΔE_{p-p} = 80 mV. Einer der irreversiblen kathodischen Peaks von **2** (E_{pc} = -1.42 V) und die beiden irreversiblen Peaks von **1** (E_{pc} = -0.76 und -0.98 V) resultieren aus der Reduktion der napy-Liganden mit anschließender Bildung des Ru-C(O)-N-N-Ringes [Gl. (3)]. Die Einleitung von CO₂ in Lösungen von **1** und **2** in DMSO bewirkt infolge der Reduktion von CO₂ starke Ströme (Abbildung 2) – in Abwesenheit dieser Komplexe erfolgt die elektrochemische Reduktion von CO₂ bei Potentialen < -2.4 V. Es ist bemerkenswert, daß die Reduktion von CO₂ durch **2** bei Potentialen < -1.4 V stattfindet, während das Schwellenpotential für die CO₂-Reduktion durch **1** bei -2.0 V liegt.

In Einklang mit Gleichung (1) wurden durch potentiostatische Elektrolyse von **2** (0.6 mmol L⁻¹) bei -1.65 V mit einer Glaskohlenstoff(GC)-Elektrode (4 cm²) in CO₂-gesättigtem DMSO (30 mL)^[5] mit LiBF₄ (0.1 mol L⁻¹) als Elektrolyt nur CO und Li₂CO₃ erhalten. Verwendete man dagegen unter annähernd gleichen Bedingungen (CH₃)₄NBF₄ als Elektrolyt, wurde selektiv Aceton neben Spuren von CO gebildet. Die Menge dieser Produkte erhöhte sich mit zunehmender Stromzufuhr (Abbildung 3). Neben Aceton und CO wurden

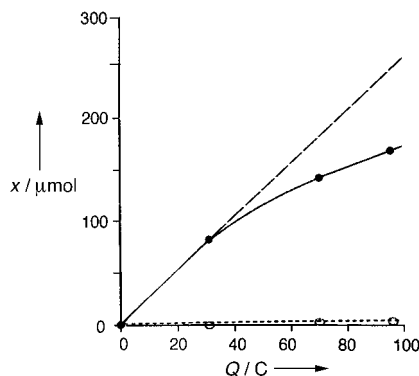
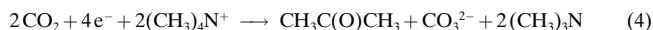


Abbildung 3. Gebildete Mengen x an Aceton (●) und CO (○) bei der durch **2** in Gegenwart von (CH₃)₄NBF₄ in DMSO bei -1.60 V katalysierten elektrochemischen Reduktion von CO₂. Die gestrichelte Linie zeigt die nach Gleichung (4) erwartete Menge an Aceton.

als weitere Produkte nur noch (CH₃)₃N und {(CH₃)₄N}₂CO₃ in der Lösung nachgewiesen. Also dient (CH₃)₄N⁺ in der durch **2** katalysierten elektrochemischen Reduktion von CO₂ nicht nur als Elektrolyt, sondern auch als Methylierungsreagens für die Bildung von Aceton [Gl. (4)].



Auf der Basis der in Gleichung (4) gezeigten Stöchiometrie lag die übliche Ausbeute an Aceton bei 70 % (100 °C, Umsatzzahl 8.5), die an CO war geringer als 1 %. Diese erste selektive Bildung von Aceton durch elektrochemische Reduktion von CO₂ ist mit der Verhinderung der reduktiven Spaltung der Ru-C(O)-Bindung [Gl. (1)] durch die in Gleichung (3) gezeigte Metallacyclisierung verbunden.^[6] So lagen die Stromdichten der GC-Elektroden bei der durch **2** katalysierten Reduktion von CO₂ in Gegenwart von (CH₃)₄NBF₄ [Gl. (4)]^[7] und LiBF₄ [Gl. (1)] bei 5 bzw. 0.25 mA cm⁻². Außerdem ist das Elektrolysepotential von grundlegender Bedeutung für die katalytische Bildung von Aceton, da Aceton bei Potentialen von -2.0 V an GC-Elektroden in DMSO irreversibel reduziert wird. Daher ist **1** vom Standpunkt des Schwellenpotentials der CO₂-Reduktion (Abbildung 2) kein geeigneter Katalysator für die in Gleichung (4) gezeigte Reduktion, obwohl die CO-Entwicklung durch die Metallacyclisierung nach Gleichung (3) unterdrückt wird.^[8]

Experimentelles

Zu einer Lösung von RuCl₃·3H₂O (1 mmol) in Ethanol (50 mL) wurde bpy (1 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann folgte die Zugabe von Et₃N (0.5 mL) und napy (3 mmol); es wurde

nochmals 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf etwa 5 mL eingengt. Die Zugabe von NaBF₄ (2 mmol) in H₂O bewirkte das Ausfallen von rotem [Ru(bpy)(napy)₂Cl]BF₄ in 80 % Ausbeute. Eine Suspension von [Ru(bpy)(napy)₂Cl]BF₄ in Ethanol wurde unter CO (40 atm) 15 h auf 60 °C erhitzt. Einengen der Lösung und Behandlung mit einer wäßrigen NaBF₄-Lösung lieferte [Ru(bpy)(napy)₂(CO)₂](BF₄)₂ als gelbes Pulver in 70 % Ausbeute. Elementaranalyse: ber. für C₂₈H₂₀N₆B₂F₈Ru: C 44.98, H 2.68, N 11.24; gef.: C 44.83, H 2.39, N 11.24; IR: $\tilde{\nu}$ = 2077, 2027 cm⁻¹ (CO).

Eingegangen am 8. Juni 1998 [Z11960]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 362–363

Stichwörter: Ketone • Kohlendioxid • N-Liganden • Reduktionen • Ruthenium

- [1] a) A. G. M. Mostafa Hossain, T. Nagaoka, K. Ogura, *Electrochim. Acta* **1997**, 42(16), 2577; b) G. N. A. Nallas, K. J. Brewer, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 253, 7; c) A. G. M. Mostafa Hossain, T. Nagaoka, K. Ogura, *Electrochim. Acta* **1996**, 41(17), 2773; d) S. Matsuoka, T. Kohzaki, C. Pac, S. Yanagida, *Chem. Lett.* **1990**, 11, 2047; e) S. Ikeda, Y. Saito, M. Yoshida, N. Noda, M. Maeda, K. Ito, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1989**, 260, 335; f) N. A. Maiorova, O. A. Khazova, Yu. B. Vasil'ev, *Electrochim. Acta* **1986**, 22, 1196; g) Yu. B. Vasil'ev, V. S. Bagotskii, O. A. Khazova, N. A. Maiorova, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1985**, 189, 295.
- [2] a) H. Nakajima, Y. Kushi, H. Nagao, K. Tanaka, *Organometallics* **1995**, 14; b) K. Toyohara, K. Tanaka, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [3] H. Nakajima, K. Tanaka, *Chem. Lett.* **1995**, 10, 891.
- [4] a) Kristallstrukturanalyse von **1**: monoklin, $P2_1/n$, $a = 10.696(2)$, $b = 14.989(3)$, $c = 18.395(2)$ Å, $\beta = 99.58(1)^\circ$, $V = 2907.7(8)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.707$ g cm⁻³, $20.2 < 2\theta < 23.6^\circ$, $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069$ Å); von 7296 gemessenen Reflexen waren 6936 unabhängig. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SAPI91) gelöst und gegen $|F|$ mit 2230 Reflexen ($I > 3.0 \sigma(I)$) und 234 Parametern verfeinert; $R = 0.071$ und $R_w = 0.060$. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101753“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [5] Restwassergehalt in DMSO 21 µmol L⁻¹.
- [6] Die elektrochemische Reduktion von CO₂ fand auch in CH₃CN statt, obwohl in diesem Fall CO₃²⁻ wahrscheinlich an der Elektrode zersetzt wird. Eine orangefarbene Lösung, die man durch Einengen der elektrolysierten Lösung von **2** in CH₃CN erhielt, wurde in Gegenwart von Luft gelb. Das Auftreten von zwei für **2** typischen $\nu(\text{CO})$ -Banden im IR-Spektrum der resultierenden gelben Lösung deutet darauf hin, daß die reduzierte Form von **2** der stabile Katalysator bei der Bildung von Aceton ist.
- [7] Die anfängliche Stromdichte von 5 mA cm⁻² sank entsprechend des Verbrauches an (CH₃)₄NBF₄ auf etwa ein Drittel bei 100 C. Die erneute Elektrolytzugabe zur Lösung bewirkte, daß fast wieder die anfängliche Stromdichte erreicht wurde.
- [8] Es wurde nur eine geringe Menge Isopropylalkohol (Stromausbeute etwa 10 %) bei der durch **1** katalysierten elektrochemischen Reduktion von CO₂ bei -2.00 V in DMSO in Gegenwart von (CH₃)₄NBF₄ nachgewiesen.