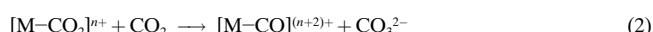


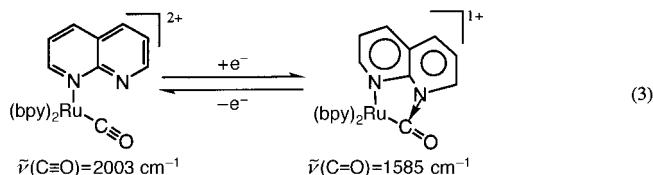
## Selektive Bildung von Aceton durch elektrochemische Reduktion von $\text{CO}_2$ , katalysiert durch einen Ru-Naphthyridin-Komplex

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

Die elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  in Gegenwart von Metallkomplexen ist eine geeignete Methode, um  $\text{CO}_2$  als  $\text{C}_1$ -Quelle zu nutzen, wenngleich die Reduktionsprodukte in der Regel auf  $\text{CO}$  und/oder  $\text{HCOOH}$  beschränkt sind. Die metallkatalysierte reduktive Disproportionierung von  $\text{CO}_2$  [Gl. (1)] verläuft über einen Sauerstofftransfer von metallgebundenem  $\text{CO}_2$  auf nichtgebundenes  $\text{CO}_2$  [Gl. (2)] und anschließende reduktive Spaltung der resultierenden Metall-C(O)-Bindung.



Die Acylierung am Carbonyl-C-Atom vor einer  $\text{CO}$ -Abspaltung könnte zu einer neuen C-C-Verknüpfungsmethode führen. Polypyridyl-Ruthenium-Carbonyl-Komplexe wie  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{chinolin})(\text{CO})]^{2+}$  und  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{terpyridin})(\text{CO})]^{2+}$  ( $\text{bpy} = 2,2'\text{-Bipyridin}$ ) dienen als Katalysatoren für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  gemäß Gleichung (1).<sup>[1]</sup> Eine Ein-Elektronen-Reduktion dieser Komplexe bewirkt eine bathochrome Verschiebung ihrer  $\nu(\text{CO})$ -Banden um etwa  $30-40 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>[2]</sup> Eine besonders starke Verschiebung ( $\Delta\tilde{\nu} = 418 \text{ cm}^{-1}$ ) wird bei der  $\nu(\text{CO})$ -Bande des Mononaphthyridin-Komplexes  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{napy})(\text{CO})]^{2+}$  ( $\text{napy} = 1,8\text{-Naphthyridin}$ ), was für einen nucleophilen Angriff des freien Stickstoffatoms des einfach koordinierenden napy-Liganden auf das Carbonyl-C-Atom spricht [Gl. (3)].<sup>[3]</sup>



Eine solche Metallacyclisierung würde die reduktive Spaltung der Ru-C(O)-Bindung (d.h.  $\text{CO}$ -Abspaltung) unterdrücken und die Reduktion der aus  $\text{CO}_2$  stammenden  $\text{CO}$ -Gruppe ermöglichen. Hier stellen wir die erste selektive Bildung von Aceton durch eine durch  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{napy})_2(\text{CO})]^{2+}$  katalysierte elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  in Gegenwart von  $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$  vor. Die Struktur von **2** im Kristall lässt erkennen, daß die beiden CO-Liganden am Rutheniumion zueinander *cis*-ständig sind und die beiden napy-Liganden einzähnig gebunden sind (Abbildung 1).<sup>[4]</sup>

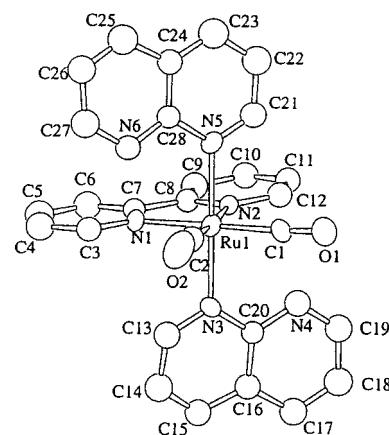


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2**.

Das Cyclovoltammogramm von **1** ( $0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ ) in DMSO in Gegenwart von  $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$  ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) unter  $\text{N}_2$  enthält einen irreversiblen kathodischen Peak bei  $-1.40 \text{ V}$  (alle Potentiale gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) und drei Peaks für (quasi)reversible Redoxpaare bei  $E_{pc} = -1.63, -1.80$  und  $-2.02 \text{ V}$  mit Peakauflösungen ( $\Delta E_{p-p}$ ) von  $60, 80$  und  $94 \text{ mV}$  (Abbildung 2). Beim Bis-napy-Komplex **2** gibt es unter denselben

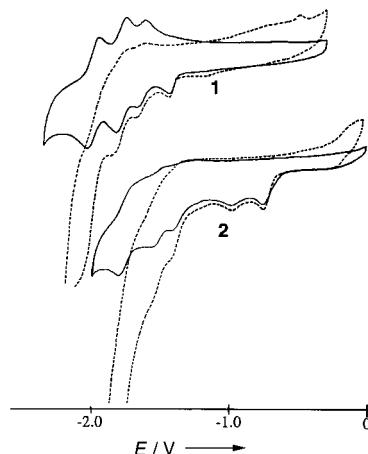


Abbildung 2. Cyclovoltammogramme von **1** und **2** in Gegenwart von  $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$  unter  $\text{N}_2$  (—) und  $\text{CO}_2$  (---) in DMSO. Potential  $E$  gegen  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ .

Bedingungen sowohl zwei irreversible kathodische Peaks bei  $E_{pc} = -0.76$  und  $-0.98 \text{ V}$  als auch drei (quasi)reversible Redoxpaare bei  $E_{pc} = -1.44, -1.58$  und  $-1.94 \text{ V}$  mit  $\Delta E_{p-p} = 80 \text{ mV}$ . Einer der irreversiblen kathodischen Peaks von **1** ( $E_{pc} = -1.42 \text{ V}$ ) und die beiden irreversiblen Peaks von **2** ( $E_{pc} = -0.76$  und  $-0.98 \text{ V}$ ) resultieren aus der Reduktion der napy-Liganden mit anschließender Bildung des Ru-C(O)-N-N-Ringes [Gl. (3)]. Die Einleitung von  $\text{CO}_2$  in Lösungen von **1** und **2** in DMSO bewirkt infolge der Reduktion von  $\text{CO}_2$  starke Ströme (Abbildung 2) – in Abwesenheit dieser Komplexe erfolgt die elektrochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  bei Potentialen  $< -2.4 \text{ V}$ . Es ist bemerkenswert, daß die Reduktion von  $\text{CO}_2$  durch **2** bei Potentialen  $< -1.4 \text{ V}$  stattfindet, während das Schwellenpotential für die  $\text{CO}_2$ -Reduktion durch **1** bei  $-2.0 \text{ V}$  liegt.

[\*] 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)

In Einklang mit Gleichung (1) wurden durch potentiostatische Elektrolyse von **2** (0.6 mmol L<sup>-1</sup>) bei -1.65 V mit einer Glaskohlenstoff(GC)-Elektrode (4 cm<sup>2</sup>) in CO<sub>2</sub>-gesättigtem DMSO (30 mL)<sup>[5]</sup> mit LiBF<sub>4</sub> (0.1 mol L<sup>-1</sup>) als Elektrolyt nur CO und Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhalten. Verwendete man dagegen unter annähernd gleichen Bedingungen (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> 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

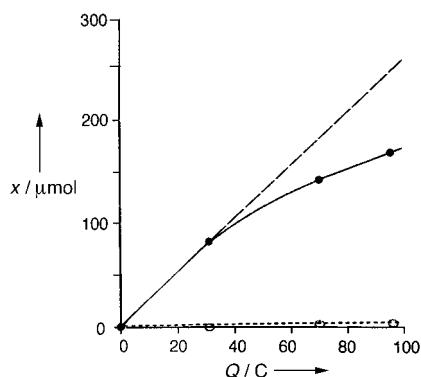
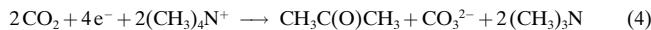


Abbildung 3. Gebildete Mengen  $x$  an Aceton (●) und CO (○) bei der durch **2** in Gegenwart von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> in DMSO bei -1.60 V katalysierten elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub>. Die gestrichelte Linie zeigt die nach Gleichung (4) erwartete Menge an Aceton.

als weitere Produkte nur noch (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N und [(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in der Lösung nachgewiesen. Also dient (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> in der durch **2** katalysierten elektrochemischen Reduktion von CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> ist mit der Verhinderung der reduktiven Spaltung der Ru-C(O)-Bindung [Gl. (1)] durch die in Gleichung (3) gezeigte Metallacyclisierung verbunden.<sup>[6]</sup> So lagen die Stromdichten der GC-Elektroden bei der durch **2** katalysierten Reduktion von CO<sub>2</sub> in Gegenwart von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> [Gl. (4)]<sup>[7]</sup> und LiBF<sub>4</sub> [Gl. (1)] bei 5 bzw. 0.25 mA cm<sup>-2</sup>. 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 CO<sub>2</sub>-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.<sup>[8]</sup>

#### Experimentelles

Zu einer Lösung von RuCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O (1 mmol) in Ethanol (50 mL) wurde bpy (1 mmol) gegeben. Die Lösung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Dann folgte die Zugabe von Et<sub>3</sub>N (0.5 mL) und napy (3 mmol); es wurde

nochmals 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf etwa 5 mL eingeengt. Die Zugabe von NaBF<sub>4</sub> (2 mmol) in H<sub>2</sub>O bewirkte das Ausfallen von rotem [Ru(bpy)(napy)<sub>2</sub>Cl]BF<sub>4</sub> in 80% Ausbeute. Eine Suspension von [Ru(bpy)(napy)<sub>2</sub>Cl]BF<sub>4</sub> in Ethanol wurde unter CO (40 atm) 15 h auf 60°C erhitzt. Einengen der Lösung und Behandlung mit einer wäßrigen NaBF<sub>4</sub>-Lösung lieferte [Ru(bpy)(napy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> als gelbes Pulver in 70% Ausbeute. Elementaranalyse: ber. für C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>Ru: 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<sup>-1</sup> (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. Kohzuki, 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, *Electrokhimiya* **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,  $\beta = 99.58(1)$ °,  $V = 2907.7(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.707$  g cm<sup>-3</sup>,  $20.2 < 2\theta < 23.6$ °, Mo<sub>Kα</sub> ( $\lambda = 0.71069$  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 Struktur faktoren) 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<sup>-1</sup>.
- [6] Die elektrochemische Reduktion von CO<sub>2</sub> fand auch in CH<sub>3</sub>CN statt, obwohl in diesem Fall CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> wahrscheinlich an der Elektrode zersetzt wird. Eine orangefarbene Lösung, die man durch Einengen der elektrolysierten Lösung von **2** in CH<sub>3</sub>CN erhielt, wurde in Gegenwart von Luft gelb. Das Auftreten von zwei für **2** typischen ν(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<sup>-2</sup> sank entsprechend des Verbrauchs an (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> auf etwa ein Drittel bei 100 C. Die erneute Elektrolyzugabe 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 CO<sub>2</sub> bei -2.0 V in DMSO in Gegenwart von (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> nachgewiesen.