

CO₂-Chemie: Ausgewählte Literaturstellen aus den Jahren 1997 - 2007

1. Review-Artikel: Allgemein CO₂-Chemie

	<u>Literatur</u>	<u>Zusammenfassung Inhalt</u>
1	T. Sakura, J. C. Choi, Jun-Chul; H. Yasuda, <i>Chem. Rev.</i> 2007 , 2365-2387. “Transformation of Carbon Dioxide”	Schwerpunkte: Synthese von Dimethylcarbonat aus Methanol und CO ₂ durch homogene und heterogene Katalyse; Mechanismen, Copolymerisation von Epoxiden mit CO ₂ , asym. Synthesen, Synthese von Harnstoffen, Synthesen von Carbonsäurederivaten, Isocyanaten, elektrochemische Reaktionen (knapp)
2	C. M. Rayner, <i>Organic Process Research & Development</i> , 2007 , 11, 121-132. “The Potential of Carbon Dioxide in Synthetic Organic Chemistry”	CO ₂ als Solvens mit Möglichkeiten für verbesserte dia- und enantioselektive Synthesen, z. B. bei Pd-kat. Kreuzkopplungen; Hinweise auf andere zusammenfassende Darstellungen zur Chemie in superkritischem CO ₂ .
3	<i>ACS Meeting News</i> , 2007 , 85, 11-17 “What Can We Do With Carbon Dioxide?”	Diskussion über Möglichkeiten, Probleme und Ergebnisse z. B. von Coates: Polymerisation mit Epoxiden, Rayner: CO ₂ -reduktion zu HCO ₂ H, Li. Cycl. Carbonate mit Epoxiden, Fujita: homogene Re-Photokatalysatoren zur Reduktion von CO ₂ zu CO, Grills: superkritisches CO ₂ , duBois: elektrochemische Reduktion zu CO.
4	M. Aresta, A. Dibenedetto, <i>Dalton Trans.</i> 2007 , 2975–2992. “Utilization of Carbon dioxide as a chemical feedstock: Opportunities and Challenges”	Allgemeiner Überblick über zahlreiche Reaktionen und Diskussion des Treibhauseffektes, Vergleich mit biologischen Reaktionen, 148 Zitate
5	T. Yasutake, T. Imai, K. Ogura, M. Hirano, <i>Shokubai</i> 2006 , 48, 247-252. “Dimethyl ether synthesis technology from main components of hydrogen and carbon dioxide”	Unterschiedliche Katalysatoren, zahlreiche Apparate, systematische Untersuchungen.
6	I. Omae, <i>Catalysis Today</i> , 2006 , 115, 33-52. „Aspects of Carbon dioxide	Schwerpunkte: Hydrierung, Lactone, Polymerisationen, Carbaminsäureester. 193 Zitate.

- utilization”**
- 7 A. Xu, S. Indala, T. A. Hertwig, R. W. Pike, F. C. Knopf, C. L. Yaws, J. R. Hopper, 14 energie-effiziente katalytische und umwelt-verträgliche Prozesse, in denen CO₂ verwendet wird, werden diskutiert.
Clean Techn Environ. Policy, **2005**, *7*, 97-115.
- “Development and integration of new processes consuming carbon dioxide in multi-plant chemical production complexes”**
- 8 P. G. Jessop, F. Joó, C.-C. Tai *Review* mit 95 Zitaten; Fortschrittbericht über Hydrierung, Ergebnisse zwischen 1995 und 2005: Aktivste Katalysatoren für Ameisensäuresynthese: RhCl(TPPTS)₃, Rh(hfacac)(dcpb) und RuCl(OAc)(PMe₃)₄, besonders aktiv in wässriger Phase; Fortschritte bei der Synthese von DMF und anderen Dialkylformamiden bzw. Phenylformamid; Methanol, Ethanol oder Methan sind nach wie vor schwierig in homogener Lösung zu katalysieren; für die Bildung von Oxalsäure gibt es noch keine homogen-katalytische Lösung.
Coord. Chem. Rev. **2004**, *248*, 2425–2442
- “Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide”**
- 9 M. Ricci, Industrielle Prozesse behandelt: vor allem Methanreforming, Methanolsynthese, Harnstoff-produktion, Carboxylierung von Aromaten, Synthese von Carbonaten
in *“Carbon Dioxide Recovery and Utilization* **2003**, 395-402.
- “Carbon dioxide as a building block for organic intermediates: an industrial perspective”**
- Editor: M. Aresta; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- 10 M. Aresta, Allgemeine Betrachtung: u.a. Treibhauseffekt, CO₂-Separation und Speicherung, superkritisches CO₂, Methan und CO₂; Methanolsynthese, Mimetika für CO₂-verwendende Prozesse, verstärkte Erzeugung von Biomasse,
ACS Symposium Series **2003**, 852 (Utilization of Greenhouse Gases), 2-39.
Herausgeber: American Chemical Society,
- “Carbon dioxide utilization: Greening both the energy and chemical industry: An overview”**
- 11 C. Song, A. M. Gaffney and K. Fujimoto (*Editors*) Enthält zahlreiche Artikel zur CO₂-Chemie
ACS Symp. Ser., Ser. 809, **2002**,
- “CO₂ Conversion and utilization”**
- 12 M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. Dubois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, Zahlreiche Artikel, auch über CO₂-Chemie, aber auch zu allgemeineren Themen.

G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons,
L. E. Manzer, T. J. Marks, K.
Morokuma, K. M. Nicholas, R.
Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen,
W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A.
Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R.
Stults and W. Tumas,

Chem. Rev., **2001**, *101*, 953–996.

**“Catalysis Research of Relevance
to Carbon Management: Progress,
Challenges, and Opportunities”**

13 A. Baiker,

Appl. Organomet. Chem. **2000**, *14*,
751-762.

Schwerpunkte: Methanolsynthese, Methylamine,
Synthesegas, Ameisensäure und -derivate,
80 Zitate

**“Utilization of carbon dioxide in
heterogeneous catalytic synthesis”**

14 D. Walther, M. Ruben, S. Rau,

Coord. Chem. Rev. **1999**, *182*, 67-
100.

Carbamat-Metallkomplexe als biologische Vorbilder
für enzymatische Reaktionen, photochemische
Aktivierungen von CO₂; CO₂ als Solvens und
Substrat in metallaktivierten Reaktionen, 157
Zitate.

**“Carbon dioxide and metal centers:
from reactions inspired by nature
to reactions in compressed carbon
dioxide as solvent”**

15 X. Yin, J. R. Moss,

Coord. Chem. Rev. **1999**, 27-59.

Schwerpunkte: Insertionen, oxidative Kopplungen,
175 Zitate

**“Recent developments in the
activation of carbon dioxide by
metal complexes”**

16 D. H. Gibson,

Coord. Chem. Rev. **1999**, *186*, 335.

Synthese, Bindung und Strukturen von CO₂-
Komplexen referiert. IR-Studien spielen
Schlüsselrolle. Reaktionen von CO₂ an der
Oberfläche, Reduktion durch Wasserstoff,
zahlreiche Ähnlichkeiten zwischen oberflächen-
gebundenen CO₂-Spezies und CO₂-Komplexen
sind zu beobachten.

**“Carbon dioxide coordination
chemistry: metal complexes and
surface-bound species. What
relationships?”**

E. Dinjus, R. Fornika in

Allgemeiner Überblick, mehr als 100 Zitate

*Applied Homogeneous Catalysis with
Organometallic Compounds* **1996**,
Teil 2 1048-1072. VCH, Weinheim

Editors: B. Cornils, W. A. Herrmann,

**“Carbon dioxide as a C1-building
block”**

17 W. Leitner,

Coord. Chem. Rev. **1996**, *153*, 257-
284.

Unterschiedliche Koordinationsarten diskutiert,
Strukturaufklärung, Aktivierungsreaktionen, 216
Zitate.

- “The coordination chemistry of carbon dioxide and its relevance for catalysis: a critical survey”**
- 18 D. H. Gibson,
Chem. Rev. **1996**, 96, 2063.
- “The Organometallic Chemistry of Carbon Dioxide”**
- 19 W. Leitner,
Coord. Chem. Rev. **1996**, 153, 257-284.
- “The coordination chemistry of carbon dioxide and its relevance for catalysis: a critical survey”**
- 20 J. Costamagna, G. Ferraudi^b, J. Canales, J. Vargass ,
Coord. Chem. Rev. **1996**, 148, 221-248.
- „Carbon dioxide activation by aza-crown complexes“**
- 21 T. Tsuda,
Shokubai **1993**, 35, 499-505.
- “Transition metal-catalyzed organic synthesis and polymer synthesis utilizing carbon dioxide”**
- 22 D. Walther,
Nachr. Chem. Technik und Labor **1992**, 40, 1214-1227.
- “Chemie von Kohlendioxid an Metallzentren”**
- 23 D. Walther, G. Bräunlich, U. Ritter, R. Fischer, B. Schönecker,
in Org. Synth. Organomet., Proc. Symp., 3rd **1991**, Meeting Date 1990, 77-93. Herausgeber: Vieweg, Braunschweig, (Editors: K. H. Dötz, R. W. Hoffmann)
- “Carbon dioxide and metallacyclic carboxylates: building blocks in metal-catalyzed and -assisted organic synthesis”**
- 24 P. H. Dixneuf, C. Bruneau, J.
- Im Artikel werden nur Komplex diskutiert, die eindeutig identifiziert wurden und die CO₂ – gebunden an Metallzentren enthalten. Nicht enthalten sind Metallformiatkomplexe und Metallacarbonsäuren , ausgenommen solche, die als Reagentien zur Synthese von CO₂-Komplexen verwendet wurden bzw. aus Reaktionen dieser Komplexe resultieren.
- Koordinationsarten an Metallzentren, typische Koordinationsarten über spektroskopische und kristallstrukturuntersuchungen; auch schwache wechselwirkungen können zur Aktivierung bei katalytischen Umsetzungen führen. Schlüsselschritt: CO₂-Insertion insbesondere behandelt.
- Photokatalyse und Elektrokatalyse katalysiert durch Metallkomplexe mit aza-makrocyclischen Liganden; auch als Bestandteile supramolekularer Systeme wird zusammenfassend referiert.
- Katalytische Synthese von Lactonen aus Alkinen und CO₂, von Carbamaten aus CO₂, Alkinen und Aminen, Polypyrrone aus Dialkinen und CO₂.
- Reaktionen von CO₂ in homogener Lösung, aktiviert durch Metallzentren, 89 Zitate
- Schwerpunkte: Metallacyclen aus CO₂ und ungesättigten Substraten zur stöchiometrischen und katalytischen Synthese von Wirkstoffen und Feinchemikalien, Insertionen von CO₂ in C-H-Bindungen als Schlüsselschritt bestimmter enzymatischer reaktionen, Modellkomplexe und – reaktionen dafür.
- 73 Zitate, Schwerpunkte:

- Fournier,
ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences **1990**, 314
(Enzym. Model Carboxylation Reduct. React. Carbon Dioxide Util.), 65-77
- “Catalytic incorporation of carbon dioxide for the synthesis of organic compounds”**
- 25 A. Behr, Carbamate durch katalytische Reaktionen von CO₂ mit Alkinen und Aminen mittels Ru-Katalysatoren;
Aspects of Homogeneous Catalysis **1988**, 6 59-96.
 ca. 100 Zitate, Feinchemikaliensynthesen im Vordergrund, C-C-Verknüpfungsreaktionen
- “Carbon dioxide as building block for fine chemicals synthesis by homogeneous catalysis”**
- 26 A. Behr, 191 Zitate
Angew. Chem. **1988**, 100, 681-98.
- Kohlendioxid als alternativer C1-Baustein: Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe”**
- 27 A. Behr, Buch, umfassender Überblick über CO₂-Chemie; auch industrielle Prozesse
“Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes”
 VCH Publ., **1988**
- 28 D. Walther, Schwerpunkte:
Coord. Chem. Rev. **1987**, 79, 135-74.
 Oxidative Kopplung mit Olefinen, Alkinen, Azomethinen, Aldehyden an Nickelkomplexen, reversible CO₂-Aufnahme und Abgabe in Übergangsmetallkomplexen, CO₂-Übertragungsreaktionen auf C-H-acide Substrate.
“Homogeneous-catalytic reactions of carbon dioxide with unsaturated substrates, reversible carbon dioxide-carriers and transcarboxylation reactions”

2. Copolymere aus CO₂ und Epoxiden

Literatur

- 1 D. J. Darensbourg,
Chem. Rev. **2007**, *107*, 2388-2410
“Making plastics from carbon dioxide: Salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO₂”
- 2 E. K. Noh, S. J. Na, Sujith S., S.-W. Kim, and B. Y. Lee,
J. Am. Chem. Soc. **2007**, *129*, 8082-8083.
„Two components in a molecule: Highly efficient and thermally robust catalytic system for CO₂/epoxide copolymerization”
- 3 D. J. Darensbourg, S. B. Fitch
Inorg. Chem. **2007**, *46*, 5474-5478
“(Tetramethyltetraazaannulene)chromium chloride: A highly active catalyst for the alternating copolymerization of epoxides and carbon dioxide”
- 4 X. B. Lu, L. Shi, Y. M. Wang, R. Zhang, Y. J. Zhang, X. J. Peng, Z. C. Zhang, B. Li,
J. Am. Chem. Soc. **2006**, *128*, 1664 –1674.
“Design of Highly Active Binary Catalyst Systems for CO₂/Epoxide Copolymerization: Polymer Selectivity, Enantioselectivity, and Stereochemistry Control”
- 5 K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki,
Angew. Chem. **2006**, *118*, 7432-7435;
Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, *45*, 7274-4277.
“Selective Formation of Polycarbonate over Cyclic Carbonate: Copolymerization of Epoxides with Carbon Dioxide Catalyzed by a Cobalt(III) Complex with a Piperidinium End-Capping Arm”
- 6 M. Kröger, M. Döring,
Catalysis Today **2006**, *115*, 146-150.
“Aminocyanoimidoacrylate ligands and

Zusammenfassung Inhalt

Review mit 128 Zitaten. Vergleichende Zusammenfassung (einschließlich historischer Entwicklung) der Copolymerisation von CO₂ mit Epoxiden (mit Co-Katalysatoren). Schwerpunkt: Salen-Komplexes von Cr, Co, Al. Spezieller Focus: mechanistische Aspekte Epoxide vor allem Cyclohexenoxid und Propylenoxide; auch Einbeziehung von Porphyrin-Metallkomplexen und Zn-diiminatkomplexen.

Der bislang schnellste beschriebene Katalysator zur Copolymerisation von Propylenoxid (PO) mit CO₂ ist ein Co-salenkomplex mit zwei Ammoniumgruppen als Substituenten mit Cocatalysatorfunktion. Bei 80 °C TOF von bis zu 3500 und relativ hohe Molmassen zwischen 53000 und 90000.

Titelkomplex ist hoch aktiver Katalysator für CHO/CO₂-Copolymerisation in Gegenwart von Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumsalz als Cocatalysator. Maximale TOF = 1300 bei 80 °C. Sehr selektiv, cyclisches Carbonat kaum gebildet. Strukturelle Charakterisierung des Komplexes.

(*R,R*)-SalcyCoOBzF₅ (OBzF₅ = Pentafluorobenzoat) und ähnliche Komplexe in Kombination mit (PPN)-Cl oder organischen Ammoniumverbindungen als Cokatalysatoren sind hoch aktive Katalysatoren zur PO/CO₂- bzw. CHO/CO₂-Copolymerisation, auch bei 25 °C und Normaldruck. Selektivität bis zu 99%.

Mit einem *single site* anionischen Co-salen-Katalysator **3**, dessen Piperidiniumarme den Cokatalysator überflüssig machen, werden Epoxide vollständig mit CO₂ copolymerisiert – und zwar unter vollständiger Reaktion des Epoxids und praktisch ohne Bildung cyclischer Carbonate und die Molmassen sind in gewissen Grenzen einstellbar. Aus zwei Epoxiden, die nacheinander eingesetzt werden (Propylenoxid, 1-Hexenoxid) können daher Blockpolymere generiert werden.

Zn-acetat-Komplexe mit 3-Amino-2-cyanoimidoacrylat-Liganden sind aktive Katalysatoren der Copolymerisation von CO₂ mit CHO bei 90 °C. Lebende Polymerisation

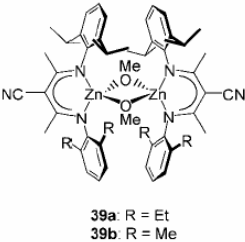
- their zinc complexes for the copolymerization of CO₂ and epoxides, Living character and temperature optimization”
- 7 C. T. Cohen , C. M. Thomas, K- L. Peretti, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Dalton Trans.* **2006**, 237-49.
- “Copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide using (salen)Co(III) complexes: synthesis and characterization of syndiotactic poly(cyclohexene carbonate)”**
- 8 N. J. Robertson, Z. Qin, G. C. Dallinger, E. B. Lobkovsky, S. Lee, G. W. Coates, *Dalton Trans.* **2006**, 5390-5.
- “Two-dimensional double metal cyanide complexes: highly active catalysts for the homopolymerization of propylene oxide and copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide”**
- 9 M. Ree, Y. Hwang, J.-S.Kim, H. Kim, G. Kim, Gahee; H. Kim, *Catalysis Today* **2006**, 15, 134-145.
- “New findings in the catalytic activity of zinc glutarate and its application in the chemical fixation of CO₂ into polycarbonates and their derivatives”**
- 10 Y. Xiao, Z. Wang, K. Ding, *Macromolecules* **2006**, 39, 128-137.
- “Intramolecularly Dinuclear Magnesium Complex Catalyzed Copolymerization of Cyclohexene Oxide with CO₂ under Ambient CO₂ Pressure: Kinetics and Mechanism”**
- 11 D. J. Darensbourg, P. Ganguly, W. Choi, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3831-3833.
- “Metal salen derivatives as catalysts for the alternating copolymerization of oxetanes and carbon Dioxide to afford polycarbonates”**
- Synthese und Kristallstruktur von neuen (salen-1)CoX-Komplexen (salen-1 = N,N'-bis(salicyliden)-1,2-diaminoalkan; X = halid oderr carboxylat) (R,R)-(salen-)CoX (X = Cl, Br, I, OAc, Pentafluorobenzoat (OBzF₍₅₎))-Komplexe katalysieren mit hoher Aktivität die Copolymerisation von CHO und CO₂, Bildung von syndiotaktischem Poly(cyclohexencarbonat) (PCHC) mit bisher unbekannter Mikrostruktur.
- Zweidimensionale Metallcyanid-Komplexe Co(H₂O)₂[M(CN)₄].4H₂O (M=Ni, Pd or Pt) wurden synthetisiert. Ihre wasserfreie Formen sind effektive Katalysatoren für die Homopolymerisation von Propylenoxid und für die Copolymerisation von Propylenoxid und CO₂.
- Ein heterogener Katalysator - Zinkglutarat - katalysiert die Epoxid/CO₂-Copolymerisation. Strukturaufklärung des Zn-Komplexes. X-ray-Absorptionsmessungen zeigen, dass CO₂ und PO reversibel am Zn der Oberfläche absorbiert werden. PO wurde leichter inseriert als CO₂, was nahe legt, dass dieser Schritt die Katalyse startet. Glutarat ist der beste Ligand für die Katalyse. Hochaktiver Katalysator. CO₂, PO und δ -Valerolacton ergaben Terpolymere hoher Molmasse.
- Dinukleare Mg-Komplexe - in situ präpariert aus Semi-azakroenether-Liganden -und n-Bu₂Mg und Zugabe von Additivs- sind active Katalysatoren der CHO/CO₂-Copolymerisation zu Poly(cyclohexencarbonat) bei 1 atm und Temperaturen von 20° C bis 60 °C). Liganden beeinflussen Aktivität im starken Maß und dienen daher der Feinjustierung der Aktivität, Reaktionsgeschwindigkeit 0. Ordnung in CO₂-Konzentration und 1. Ordnung für CHO-Konzentration. Endgruppen im Polymeren: Butoxy-Gruppen. Bimetallische Modell-Mg-Komplexe isoliert und strukturell charakterisiert. Vorschlag: Bimetallischer Mechanismus.
- (Salen)MX-Komplexe (M: Al, Cr(III)) mit nBu₄NX (X = Cl oder N₃) als Cokatalysatoren sind effektive Katalysatoren der selektiven Kupplung von CO₂ und Oxetan (Trimethylenoxid) unter Bildung von Polycarbonaten.

- 12 D. Cui, M. Nishiura, Z. Hou,
Macromolecules **2005**, 38, 4089-4095.
“Alternating Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide Catalyzed by Organo Rare Earth Metal Complexes”
- Die Mono(cyclopentadienyl)-Seltenerd-Komplexe $(C_5Me_4SiMe_3)Ln(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ ($Ln = Y$ (1a), Dy (1b), Lu (1c), Sc (1d)) und die Polyhydridkomplexe $[(C_5Me_4SiMe_3)Ln(\mu-H)_2]_4(THF)_x$ (2a: $Ln = Y$, $x = 1$; 2b: $Ln = Dy$, $x = 2$; 2c: $Ln = Lu$, $x = 1$) sind aktive single-Katalysatoren zur alternierenden Copolymerisation von CHO and CO_2 . 1a-c and 2a-c liefern bei 70-110 °C und 12 atm CO_2 Polycarbonate mit Molmasse $M_n = (14-40) \times 10^3$, Molmasseverteilung $M_w/M_n = 4-6$, and Carbonatanteilen zwischen= 90-99%. TOF zwischen 1000 und 2000. Die stöchiometrische Reaktion von 1a, c, and d mit führt zu den entsprechenden Bis(carboxylat)-Komplexen, die dimer sind. Sie sind moderat aktiv.
- 13 G. A. Luinstra, G. R Haas, F. Molnar, V. Bernhart, R. Eberhardt, B. Rieger,
Chem. Eur. J. **2005**, 11, 6298.
“On the Formation of Aliphatic Polycarbonates from Epoxides with Chromium(III) and Aluminum(III) Metal-Salen Complexes”
- Ausführliche Computerstudie und experimentelle Daten für die Bildung aliphatischer Polycarbonate aus Epoxiden/ CO_2 , die durch (salen)CrCl in Gegenwart von anionischen and DMAP Cokatalysatoren katalysiert wird. Schlüsselschritte des Mechanismus ermittelt. (Epoxidringöffnung)
- 14 C. T. Cohen, T. Chu, G.W. Coates,
J. Am. Chem. Soc. **2005**, 127, 10869-10878,
“Cobalt catalysts for the alternating copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide: combining high activity and selectivity”
- (*R,R*)-SalcyCoOBzF₅ (OBzF₅ = Pentafluorobenzoat) in Kombination mit (PPN)-Cl als Cokatalysator sind hoch aktive Katalysatoren zur PO/ CO_2 -Copolymerisation.
- 15 Y. Xiao, Z. Wang, K. Ding,
Chemistry **2005**, 11, 3668-3678.
“Copolymerization of cyclohexene oxide with CO_2 by using intramolecular dinuclear zinc catalysts”
- Semi-aza-Kronen-etherliganden reagieren mit Et_2Zn zu dinuklearen Komplexen, die in situ nach Zugabe von Additivs als Katalysatoren der CHO/ CO_2 -Copolymerisation dienen; 1 atm CO_2 -Druck, 100% Carbonatverknüpfung, lebende Polymerisation, enge Molmasseverteilung, Molmasse steigt linear mit CHO-Konzentration: Ein Zn-Komplex durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert; Modellkomplex für Katalysator. Maldi-Tof; IR: mechanistische Untersuchungen; die verbrückten Zn-Zentren haben einen synergetischen Effekt. Ein Zn könnte Epoxid aktivieren, das zweite Zn könnte für die Carbonatprogratation verantwortlich sein.
- 16 D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz
J. Amer. Chem. Soc. **2005**, 127, 14026-14038.
“Role of the cocatalyst in the copolymerization of CO_2 and cyclohexene oxide utilizing chromium salen complexes”
- Der Mechanismus der CHO/ CO_2 -Copolymerisation mit (salen)CrN₃ ($H_2salen = N,N'$ -bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-1,2-ethylene-diimin) in Gegenwart einer breiten Palette von Cokatalysatoren wird untersucht. N-heterocyclische Amine oder Phosphine bewirken Induktionsperiode. Das ist nicht der Fall für ionische Flüssigkeiten, z. B. für PPN⁺X⁻-Salze. Aus IR- und ³¹P-NMR folgt Mechanismusvorschlag: In letzterem Fall wird

- eine anionische Cr-Spezies gebildet bzw. ein Zwitterion.
- 17 G. W. Coates, D. R. Moore,
Angew. Chem. Int. Ed. **2004**, *43*, 6618 – 6639
“Discrete Metal-Based Catalysts for the Copolymerization of CO₂ and Epoxides: Discovery, Reactivity, Optimization, and Mechanism“
- Review mit 174 Zitaten. Überblick mit Schwerpunkt homogene single site Katalysatoren und Mechanismus. Produktion cyclischer Carbonate dort erwähnt, wo relevant. Vergleich der TOF-Werte (mol umgewandeltes Epoxid/mol Kath) und Einteilung in „niedrig“ mit TOF <5 ; moderat mit TOF 5–200, hoch TOF>200
- 18 D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, J. L. Rodgers, C. C. Fang, D. R. Billodeaux, J. H. Reibenspies,
Inorg. Chem. **2004**, *43*, 6024-6034.
“Cyclohexene oxide/CO₂ copolymerization catalyzed by chromium(III) salen complexes and N-methylimidazole: effects of varying salen ligand substituents and relative cocatalyst loading”
- Copolymerisation von CHO/CO₂ mit Cr(III)(salen)X-Komplexen und N-Methylimidazol (H₂salen = N,N'-bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-1,2-ethylenediimin, X = Cl oder N₃) mechanistisch untersucht. Sperrige Gruppen am Diimin-Gerüst verringern katalytische Aktivität, weil sterische Hinderung zwei Metallzentren-WW, erschwert, an denen die Ringöffnung des Epoxids stattfindet. Weitere mechanistische Untersuchungen,
- Byrne, Christopher M.; Allen, Scott D.; Lobkovsky, Emil B.; G. W. Coates,
J. Am. Chem. Soc. **2004**, *126*, 11404-11405.
“Alternating Copolymerization of Limonene Oxide and Carbon Dioxide”
- Katalysatoren β-Zink-diiminat-Komplexe; hohe katalytische Selektivität bei 25 °C und Bildung regioregularer Polymerer, 99%-Carbonat-Verknüpfung, enge Molmasseverteilung.
- 19 X. B. Lu, Y. Wang,
Angew. Chem. Internat. Edition **2004**, *43*, 3574-3577.
“Highly active, binary catalyst systems for the alternating copolymerization of CO₂ and epoxides under mild conditions”
- [(salency)Co(III)X]-Komplexe in Kombination mit quaternären Ammoniumsalzen sind exzellente Katalysatoren der Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂ unter milden Bedingungen. Carbonatverknüpfung >95%.
- 20 D. J. Darensbourg, R. M. Mackiewicz, A. L. Phelps, D. R. Billodeaux,
Acc. Chem. Res. **2004**, *37*, 836-844.
“Copolymerization of CO₂ and epoxides catalyzed by metal salen complexes”
- Review über (Salen)Cr(III)X-Komplexe als Katalysatoren der selektiven Copolymerisation alicyclischer und aliphatischer Epoxide mit CO₂ unter Bildung von Polycarbonaten; Beschreibung eines iterativen Katalysatordesigns mit Variation des Salen Liganden, des Initiators, Cocatalysators und der Reaktionsbedingungen. Reaktionsgeschwindigkeit und Produktselektivität durch in situ IR Spektroskopie ermittelt.
- 21 H. Sugimoto, H. Ohshima, S. Inoue,
J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem. **2003**, *41*, 3549-3555.
“Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide by manganese porphyrin: The first example of polycarbonate synthesis from 1-atm
- Das erste Beispiel für eine effektive Copolymerisation von Epoxid/CO₂ bei 1 atm wird beschrieben. Katalysator: Mn-Porphyrinkomplex.

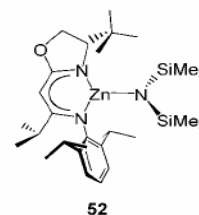
- carbon dioxide”**
- 22 D. J. Darensbourg, S. J. Lewis, J. L. Rodgers, J. C. Yarbrough,
Inorg. Chem. **2003**, *42*, 581-589.
“Carbon dioxide/epoxide coupling reactions utilizing Lewis base adducts of zinc halides as catalysts. Cyclic carbonate versus polycarbonate production”
Unterschiedliche ZnX_2 -Komplexe mit 2,6-Dimethoxypyridin und 3-Trifluoromethylpyridin in Dichloromethan hergestellt; z. B. vom Typ $[Zn(2,6\text{-dimethoxypyridin})_4][Zn_2X_6]$, $Zn(3\text{-trifluoromethylpyridin})_2Br_2$. Katalysatoren der CO_2 /Epoxid-Kopplung unter Bildung von Polycarbonaten oder cyclischen Carbonaten. Reaktivität: $Cl \geq Br > I$, 2,6-Dimethoxypyridin > 3-Trifluoromethylpyridin. Polycarbonatbildung erster Ordnung im Hinblick auf CHO- und Metalkomplekonzentration bei 80 °C und 55 bar.
- 23 D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, C. Ortiz, C. C. Fang,
J. Amer. Chem. Soc. **2003**, *125*, 7586-7591.
“Comparative Kinetic Studies of the Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Propylene Oxide with Carbon Dioxide in the Presence of Chromium Salen Derivatives. In Situ FTIR Measurements of Copolymer vs Cyclic Carbonate Production”
 CO_2 /Epoxid-Copolymerisation oder -Codimerisierung (Epoxide: PO, CHO) mit (salen)Cr(III)-Komplexen $H_2salen = N,N'$ -bis(3,5-di-tert-butylsalicylidin)-1,2-cyclohexandiimin) wird untersucht durch in situ IR Spektroskopie. Reaktion mit Propylenoxid ist 1. Ordnung: hier cyclisches Carbonat gebildet – im Unterschied zu CHO, wo Polycarbonat gebildet wird. Vergleichende kinetische Messungen zeigen, dass die Aktivierungsenergie für die Bildung des cyclischen Carbonats aus PO = 100.5 kJ/mol ist, während für die Bildung des Polycarbonats aus PO eine Aktivierungsenergie von 67.6 kJ/mol resultiert. Werte für CHO: Cyclische Carbonat $E_A = 133$, Polycarbonat: $E_A = 46.9$ kJ/mol.
- 24 **“Cobalt-based complexes for the copolymerization of propylene oxide and CO_2 : Active and for polycarbonate synthesis”**
Z. Qin, C. M. Thomas, S. Lee, G. W. Coates,
Angew. Chem. Intern. Edition **2003**, *42*, 5484-5487.
(Salen)Co-Komplexe (salen = N,N' -bis(3,5-di-tert-butylsalicylidin)-1,2-cyclohexanediamin), sind aktive Cobalt Katalysatoren zur Copolymerisation von PO und CO_2 . Exzellente Regioselektivität; keine Bildung cyclischer Carbonate als Nebenprodukt.
- 25 D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G.W. Coates,
J. Am. Chem. Soc. **2003**, *125*, 11911-11924.
“ Mechanism of the alternating copolymerization of epoxides and CO_2 using β -diiminate zinc catalysts: Evidence for a bimetallic epoxide enchainment”
Zink β -diiminate (BDI)-Komplexe: Synthese, Struktur; Copolymerisation von CHO/ CO_2 . Stöchiometrische Reaktionen zeigen, dass Zn-alkoxy-Komplexe und -amido-Komplexe CO_2 insertieren. Zn-acetato-Komplexe reagieren hingegen mit CHO. Bsp: $[(BDI-2)ZnOMe]_2$ $[(BDI-2) = 2\text{-}((2,6\text{-diethylphenyl})\text{amido})\text{-}4\text{-}((2,6\text{-diethylphenyl})\text{imino})\text{-}2\text{-penten}]$ and $(BDI-1)ZnOiPr$ $[(BDI-1) = 2\text{-}((2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{amido})\text{-}4\text{-}((2,6\text{-diisopropylphenyl})\text{imino})\text{-}2\text{-penten}]$ reagieren zu $[(BDI-2)Zn(\mu\text{-OMe})(\mu,\eta^2\text{-O}2\text{COMe})Zn(BDI-2)]$ und $[(BDI-1)Zn(\mu,\eta^2\text{-O}2\text{COiPr})_2]$, $(BDI-2)ZnN(SiMe_3)_2$ liefert nach CO_2 -Insertion und Eliminierung von Trimethylsilylisocyanat $[(BDI-2)Zn(\mu\text{-OSiMe}_3)]_2$. $[(BDI-7)Zn(\mu\text{-OAc})_2]$ $[(BDI-7) = 3\text{-cyano-}2\text{-}((2,6\text{-diethylphenyl})\text{amido})\text{-}4\text{-}((2,6\text{-diethylphenyl})\text{imino})\text{-}2\text{-penten}]$ reagiert mit CHO zu $[(BDI-7)Zn(\mu,\eta^2\text{-OAc})(\mu,\eta^1\text{-}$

- OCyOAc)Zn(BDI-7)]. Mechanistische Untersuchungen der Copolymerisation zeigen, dass keine Abhängigkeit von der CO₂-Konzentration besteht, die Reaktion aber 1. Ordnung in Bezug auf die CHO-Konzentration ist. Es wird angenommen, dass zwei Zinkkomplexe im Übergangszustand der Ringöffnungsreaktion des Epoxids beteiligt sind.
- 26 R. Eberhardt, M. Allmendinger, B. Rieger, [(salen)CrCl]-Komplex und DMAP als Cocatalysator cocatalysieren in schneller Reaktion PO und CO₂ (TOFs erreichen 226 bei 75 °C and 35 atm CO₂.
Macromol. Rapid Commun. **2003**, 24, 194 – 196.
“DMAP/Cr(III) Catalyst Ratio: The Decisive Factor for Poly(propylene carbonate) Formation in the Coupling of CO₂ and Propylene Oxide (p 194-196)”
DMAP: 4-dimethylamino)pyridin
- 27 O. Hampel, C. Rode, C.; D. Walther, R. Beckert, R.; H. Görls, Ein einzigartiger makrozyklischer hexamerer Zn-Komplex mit Chinoxalinderivaten als Liganden und ähnliche Zn-Komplexe katalysieren die Copolymerisation von CHO mit CO₂ sehr selektiv mit 99%iger Carbonatverknüpfung.
Z. Naturforsch. B: Chem. Sci. **2002**, 57, 946-956.
“New derivatives of quinoxaline - syntheses, complex formation and their application as controlling ligands for zinc catalyzed epoxide-CO₂-copolymerization”
- 28 D. J. Darensbourg, J. C. Yarbrough, Der chirale Cr-Komplex mit dem Anion von N,N'-bis(3,5-di-tert-butyl-salicyliden)-1,2-cyclohexenediamin ist ein effektiver Katalysator für die CH /CO₂- Copolymerisation zu Poly(cyclohexenylencarbonat). Eine kleine Menge cyclisches Carbonat wird auch gebildet. Eigenschaften Polycarbonat: >99% Carbonatverknüpfung, Mn = 8900 g/mol . TON = 683 683 g Polymer/g Cr; TOF = d 28.5 g Polymer/g Cr/h, bei 80 °C and 58.5 bar in Gegenwart von N-Methylimidazol als Co-Katalystor. Mechanistische Betrachtungen.
J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 6335-6342.
“Mechanistic aspects of the copolymerization reaction of carbon dioxide and epoxides, using a chiral salen chromium chloride catalyst”
- 29 D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, Zn-Komplexe aus Benzoessäure mit elektronenziehenden Substituenten (2,6-X₂C₆H₃COOH, X = F, Cl, OMe) strukturelle Charakterisierung; effektive Katalysatoren der Copolymerisation CHO/CO₂ zu Polycarbonat.
Inorg. Chem. **2002**, 41, 973-980.
“Solid-State Structures of Zinc(II) Benzoate Complexes. Catalyst Precursors for the Coupling of Carbon Dioxide and Epoxides”
- 30 D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, Strukturelle Charakterisierungen. Es wird vermutet, dass Komplexe gleicher Struktur auch ähnliche katalytische Eigenschaften aufweisen.
Inorg. Chem. **2002**, 41, 973-980.
“Solid-State Structures of Zinc(II) Benzoate Complexes. Catalyst Precursors for the Coupling of Carbon Dioxide and Epoxides”
- 31 X. B.Lu, R. He, C.-Z. Bai, (Salen)Co-Komplexe und [PPN]Cl liefern

- J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *186*, 1.
- “Electronic and Steric Effects on Catalysts for CO₂/Epoxide Polymerization: Subtle Modifications Resulting in Superior Activities”**
- 32 D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G.W. Coates,
- Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2711– 2714;
Angew. Chem. Int. Ed. **2002**, *41*, 2599 – 2602.
- “Electronic and Steric Effects on Catalysts for CO₂/Epoxide Polymerization: Subtle Modifications Resulting in Superior Activities”**
- In nur 10 Minuten katalysieren Zn-diiminat-Komplexe die Copolymerisation of 1000 Äquivalenten CHO und 7 atm CO₂ zu Copolymeren hoher Molmasse (Mn =22000 g/mol) und enger Molmasseverteilung (Mw/Mn=1.09–1.11), eextrem hohe TOFs von 2170 bzw. 2290 h⁻¹.
- 
- 39a: R = Et
39b: R = Me
- 33 M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates,
- J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749.
- “Single-Site β -Diiminate Zinc Catalysts for the Alternating Copolymerization of CO₂ and Epoxides: Catalyst Synthesis and Unprecedented Polymerization Activity”**
- Synthese und Kristallstrukturen von Zink-β-diiminat-Komplexen (BDI)ZnX (X = OAc, Et, N(SiMe₃)₂, Br, Cl, OH, OMe, OiPr) Struktur: μ-X-verbrückter Dimere. Ausnahmen Zink-ethyl- und amido-Komplex (monomer). Komplexe des Typs (BDI)ZnOR (R=alkyl, acyl) and (BDI)ZnN(SiMe₃)₂ sind hoch aktive Katalysatoren für die alternierende Copolymerisation von Epoxiden mit CO₂. Copolymerisation von Cyclohexenoxid (CHO) and CO₂ mit (BDI-1)ZX, (BDI-1) = 2-((2,6-diisopropylphenyl)amido)-4-((2,6-diisopropylphenyl)imino)-2-penten und (BDI-2)ZnX, (BDI-2) = 2-((2,6-diethylphenyl)amido)-4-((2,6-diethylphenyl)imino)-2-penten (mit X = OAc, Et, N(SiMe₃)₂, Br, Cl, OH, OMe, OiPr wurden bei 50 °C and 100 psi CO₂ durchgeführt.
- 34 D. J. Darensbourg, J. R. Wildeson, J. C. Yarbrough, J. H. Reibenspies,
- J. Amer. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12487-12496.
- “Bis 2,6-difluorophenoxide dimeric complexes of zinc and cadmium and their phosphine adducts: Lessons learned relative to carbon dioxide/cyclohexene oxide alternating copolymerization processes catalyzed by zinc phenoxides”**
- [Zn(O-2,6-F₂C₆H₃)₂·THF]₂ und die Chloro- und Bromphenoxid-Analogen sind effektive Katalysatoren der Copolymerisation von CHO/CO₂ und der Terpolymerisation CHO/PO/CO₂ bei 80 °C, 55 bar, während PO und CO₂ unter diesen Bedingungen nur cyclisches Carbonat geben. Bei 40 °C wird aber auch hier die Copolymerenbildung begünstigt. Im [Zn(O-2,6-X₂C₆H₃)₂·THF]₂ – Katalysator ist die Reihenfolge der katalytischen Aktivität: F > Cl > Br. Die Aktivierung des Epoxids am Zn wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen.
- 35 M. Cheng, N. A. Darling, E. B. Lobkovsky, G.W. Coates,
- Chem. Commun.* **2000**, 2007– 2008.
- Der Zn-Komplex 52 katalysiert mit hoher Enantioselektivität (RR/SS -Verhältnis 86:14, 72%ee) die Copolymerisation von CHO und CO₂.
100% Carbonatverknüpfung; Mn = 14700

“Enantiomerically –enriched orgaic reagents via polymer synthesis: enentioselective copolymerization of cycloalkene oxides and CO2 using homogeneous, zinc-based catalysts”

g/mol.



- 36 M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G.W. Coates,
Science and Engineering **1999**, *80*, 44.

CHO/CO₂-Copolymerisation mit sterisch anspruchsvollen Zn-diiminatkomplexen als neue Generation aktiver Katalysatoren.

“New high-activity zinc-based catalysts for polycarbonate synthesis”

- 37 D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp,
Coord. Chem. Rev. **1996**, *153*, 155-174.

Review mit 50 Zitaten. Es werden zahlreiche Metallkomplexe als Katalysatoren beschrieben. Mechanistische Untersuchungen vorgestellt.

“Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide”

- 38 M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G.W. Coates,
J. Amer. Chem. Soc. **1998**, *20*, 11018-11019.

Einige Zink-Komplexe von 2-[(2,6-diisopropylphenyl)amino]-4-[(2,6-diisopropylphenyl)imino]-2-penten sind aktive Katalysatoren zur Synthese von Polycarbonaten aus Epoxiden and CO₂. Kristallstrukturen wurden ermittelt.

“Catalytic Reactions Involving C1 Feedstocks: New High-Activity Zn(II)-Based Catalysts for the Alternating Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxides”

- 39 T. Aida, M. Ishikawa, S. Inoue,
Macromolecules **1986**, *19*, 8-13.

Frühe Arbeit; erstes Beispiel für katalytische Bildung von aliphatischen Polycarbonaten mit enger Molmasseverteilung mit Titelkomplex (TPP)AlX (I), (TPP = 5,10,15,20-tetraphenylporphinato; Cl, OCHMeCH₂)₂Cl = X), mit einem quaternären Ammonium- oder Phosphoniumsalz als Cokatalysator.

“Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide catalyzed by the aluminum porphyrin-quaternary organic salt or -triphenylphosphine system. Synthesis of polycarbonate with well-controlled molecular weight”

3. Cyclische Carbonate und Dimethylcarbonat aus CO₂ und Epoxiden

Literatur

- 1 S.-W. Chen, R. B. Kawthekar, G.-J. Kim,
Tetrahedron Letters **2007**, *48*, 297-300.
“Efficient catalytic synthesis of optically active cyclic carbonates via coupling reaction of epoxides and carbon dioxide”
- 2 J. Meléndez, M. North, R. Pasquale,
Eur. J. Inorg. Chem. **2007**, 3323–3326.
“Synthesis of cyclic carbonates from atmospheric pressure carbon dioxide using exceptionally active Aluminium(salen) complexes as catalysts”
- 3 Y. Zhaoa, J.-S. Tiana, X.-H. Qi, Z. Han, Y.-Y. Zhuang, L.-N. He,
J. Mol. Catalysis A: Chemical, **2007**, *271*, 284–289.
“Quaternary ammonium salt-functionalized chitosan: An easily recyclable catalyst for efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide”
- 4 J.-Q. Wang, X.-D. Yue, F. Cai, L.-N. He,
Catal. Commun., **2007**, *8*, 167-172.
“Solventless synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides catalyzed by silica-supported ionic liquids under supercritical conditions”
- 5 J.-Q. Wang, D.-L. Kong, J.-Y. Chen, F. Cai, L.-N. He,
J. Mol. Catalysis A: Chemical **2006**, *249*, 143-148.
“Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under

Zusammenfassung Inhalt

Chirale Co(salen)-Komplexe, die Lewis-acide Gruppen enthalten katalysieren effektiv die Reaktion von CO₂ mit Epoxiden, wenn katalytische Mengen von Alkali-, quarternären Ammoniumsalzen oder ionische Flüssigkeiten anwesend sind. Bildung von Enantiomerangereicherten Produkten.

Neuer bimetallischer Al-Salen-Komplex, der mit Bu₄NBr als Cokatalysator bei 25 °C, Normaldruck und ohne Solvens Epoxide selektiv mit CO₂ umgesetzt, wenn auch langsam (Propylenoxidumsatz in 3 h 40% bei 0 °C, TOF ca. 18).

Recyclbarer, effektiver Katalysator zur Synthese von Propylencarbonat in CO₂ ohne zusätzliches Solvens. Nach Wiederverwendung (fünfmal) kein Aktivitätsverlust. Auch für die katalytische Reaktion von CO₂ mit anderen Epoxide als aktiver Katalysator einsetzbar.

Als Katalysator wird eine ionische Flüssigkeit auf SiO₂-Träger verwendet, die in 90%iger Reinheit cyclisches Carbonat liefert; kostengünstiges Verfahren, Katalysator leicht recycelbar.

Propylencarbonat unter superkritischen Bedingungen ohne weiteres Solvens aus CO₂ und Propylenoxid mit SiO₂-geträgertem quarternären Ammoniumsalz als Katalysator hergestellt. Einfache Katalysatorabtrennung. Der Einfluss von Anion und Kation des Ammoniumsalzes wurde studiert.

- supercritical conditions”**
- 6 D. Ballivet-Tkatchenko, S. Chambrey, R. Keiski, R. Ligabue, L. Plasseraud, P. Richard, H. Turunen
Catalysis Today, **2006**, *115*, 80–87.
“Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: Characterization of a key organotin oxide intermediate”
 In scCO₂ als Solvens mit Di-n-butyldimethoxystannan als Katalysator. Isolierung einer neuen Stannanverbindung (n-Bu₂SnO)₆[(n-Bu₂SnOCH₃)₂(CO₃)₂] und ihre durchgehende Charakterisierung. Neue mechanistische Einblicke in die Reaktion; Wasser, das bei der Reaktion entsteht, ist Katalysatorgift. Seine Entfernung erhöht Ausbeute.
- 7 Y. Du, F. Cai, D.-L. Kong, L.-N. He,
Green Chemistry, **2005**, *7*, 518-523.
“Organic solvent-free process for the synthesis of propylene carbonate from supercritical carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by insoluble ion exchange resins”
 Polystyrol-geträgerte Ammoniumsalze oder Aminogruppen enthaltende Katalysatoren sind effiziente heterogene Katalysatoren zur Synthese von Propylencarbonat in scCO₂ bei 373 K. 99%iger Umsatz bei 99%iger Selektivität. Der Katalysator kann praktisch vollständig zurückgewonnen werden. Simpler Prozess, ökonomisch und ökologisch günstig.
- 8 H. Yasuda, L.-N. He, T. Sakakura, Toshiyasu, C. Hu,
J. Catalysis, **2005**, *233*, 119-122.
“Efficient synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide catalyzed by polyoxometalate: the remarkable effects of metal substitution”
 Tetraalkylammoniumsalze von Übergangsmetall-oxometallaten als Katalysatoren. Die katalytische Aktivität ergibt die folgende Reihenfolge sinkender Aktivität: Co²⁺ ≈ Mn²⁺ > Ni²⁺ > Fe³⁺. K⁺. Co- oder Mn-Katalysatoren benötigen kein zusätzliches Solvens
- 9 K. Tomishige, H. Yasuda, Y. Yoshida, M. Nurunnabi, B. Li, K. Kunimori,
Green Chemistry **2004**, *6*, 206-214.
“Catalytic performance and properties of ceria based catalysts for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide”
 Katalysatoren auf CeO₂- oder ZrO₂-Basis sind sehr effektiv für die Synthese von Ethylencarbonat oder Propylencarbonat aus CO₂ und den entsprechenden Glykolen. Die Bildung von Polymeren oder Ethern wird nicht beobachtet.
- 10 X.-B. Lu, X.-J. Feng, R. He,
Applied Catalysis, A: General **2002**, *234*, 25-33.
“Catalytic formation of ethylene carbonate from supercritical carbon dioxide/ethylene oxide mixture with tetradentate Schiff-base complexes as catalysts”
 (Salen)AIX-Komplexe als Katalysator, Salen: N,N'-bis(salicylidene)ethylen-diamin) zur Synthese von Ethylencarbonat und CO₂. Lewis-Basen erhöhen die katalytische Aktivität. Mit (Salen)AlCl/n-Bu₄NBr hohe TOF = bis zu 2220 /h. Auch die X-Substituenten am Aromaten beeinflussen die katalytische Aktivität. Andere Salen-Metal-Komplexe sind weniger aktiv. In Gegenwart eines quarternären Ammoniumsalzes als Cokatalysator. Die Aktivität sinkt in der Reihenfolge: (Salen)CrCl > (Salen)Co > (Salen)Ni > (Salen)Mg, (Salen)Cu, (Salen)Zn.
- 11 B. Bhanage, S.-I. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai,
Appl. Catalysis, A: General **2001**, *219*, 259-266.
 Eine Zweistufensynthese von DMC aus CO₂, Epoxiden und Methanol mit zahlreichen basischen Metalloxidkatalysatoren wurde untersucht (MgO, CaO, ZnO, ZrO₂, La₂O₃, CeO₂, and Al₂O₃. Danach ist der erste Schritt die Bildung cyclischen Carbonats aus CO₂ und Epoxid; der zweite Schritt

“Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity”

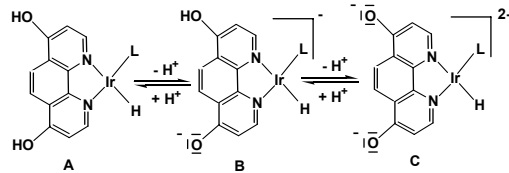
ist die Umsetzung von Methanol mit cyclischem Carbonat. MgO ist der aktivste Katalysator; auch andere Alkohole reagieren – allerdings mit geringerer Geschwindigkeit.

4. Hydrierung von Kohlendioxid mit Wasserstoff (weiterer Zugang über Review-Artikel)

	Literatur	Zusammenfassung Inhalt
1	P. G. Jessop, T. Ikarlya, R. Noyori, <i>Nature</i> 1994 , 368, 231-233. “Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide”	Hydrierung von CO ₂ zu Ameisensäure in superkritischem CO ₂ ; TOF: 1400 mol/mol Kat/h, viel schneller als in flüssiger Phase. Allgemein: scCO ₂ ist sehr gutes Medium für homogene Katalyse HCOOH
2	J.Y. Wang, Ji-yuan, C-Y. Zeng <i>Tianranqi Huagong</i> , 2004 , 29, 38-42. Preparation, characterization and catalytic performance of Cu-ZnO/HZSM-5 catalyst	Cu-ZnO/HZSM-5 Katalysatoren mit unterschiedlichen Zn-Gehalten als Hydrierkatalysatoren CH₃OH
3	J. Elek, L. Nadasdi, Levente, G. Papp, G. Laurenczy, F. Joo <i>Applied Catalysis, A: General</i> 2003 , 255, 59-67. “Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution catalyzed by water-soluble ruthenium(II) phosphine complexes”	Hydrierung von NaHCO ₃ zu NaHCO ₂ in wässriger Lösung durch [{RuCl ₂ (mTPPMS) ₂ }] ₂ als Katalysator; TOF: 35-50 bei 50 °C, 10 bar, Mechanismuvorschlag: Ru(II)-hydride der Zusammensetzung [RuHX(mTPPMS) ₄] mit X: H, HCO ₃ or HCO ₂ . TOF bei 80 °C and 95 bar: 9600. HCOONa
4	J. B. Wang, H-K. Lee, T.-J. Huang, <i>Cat. Letters</i> 2002 , 83, 79-86. “Synergistic Catalysis of Carbon Dioxide Hydrogenation into Methanol by Yttria-Doped Ceria/γ-Alumina-Supported Copper Oxide Catalysts: Effect of Support and Dopant”	Hydrierung zu Methanol, heterogener Katalysator Cer/ Cu/γ-Al ₂ O ₃ und Y-dotiertes Aluminium auf CuO-Träger. Im Vergleich zu Cu/γ-Al ₂ O ₃ bessere Aktivität und Selektivität durch steigende Ce – bzw. Y-Dotierung. Erklärung: synergistische Effekte zwischen CuO und Ce. CH₃OH
5	X.-M. Liu, Z.-F. Yan, G.-Q. Lu, <i>Chinese Journal of Chemistry</i> 2006 , 24,172-176.	Größere Oberfläche größere Poren und einheitlichere Durchmesser von mesoprösem Nano-ZrO ₂ ; daher geringere Rk.-temperatur möglich; Cu(I) ist die beste Katalysator wegen hohe synergistischer Effekte mit ZrO ₂ -Träger

- “Role of nanosized zirconia on the properties of Cu/Ga₂O₃/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis”**
- 6 K.-I. Tominaga, Y. Sasaki, *Pure & Applied Chemistry*, **1998**, 2, 217-229.
- “New approaches in homogeneous hydrogenation of carbon dioxide”**
- 7 H. Koch, Herbert, H. Kuster, Hans, *Brennstoff-Chemie*, **1933**, 14 245-251.
- „Die katalytische Reduktion von Kohlendioxid mit Wasserstoff“**
- 8 Y. P. Zhang, J.-H. Fei, Y. M. Yu, X. M. Zheng, *Chinese Chemical Letters*, **2006**, 17, 261-264.
- “Ruthenium bisphosphine catalyst on functionalized silica: novel efficient catalyst for carbon dioxide hydrogenation to formic acid”**
- 9 P. G. Jessop, F. Joó C.-C.Tai *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2425–2442
- “Recent advances in the homogeneous hydrogenation of carbon dioxide”**
- 10 Yoshihito Kayaki, Yoshiki Shimokawatoko, and Takao Ikariya, *Inorg. Chem.*, 2007, 46, 5791-5797.
- “Synthesis of Ruthenium(II) Complexes Containing Hydroxymethylphosphines and Their Catalytic Activities for Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide”**
- 11 Y. Himeda, N. Onozawa-Komatsuzaki, H. Sugihara, K. Kasuga, *Organometallics* **2007**, 26, 702-712
- “Simultaneous Tuning of Activity and Water Solubility of Complex Catalysts by Acid-Base Equilibrium**
- CH₃OH**
- Review:* Ru-Komplexe, insbesondere anionische Carbonylkomplexe sind sehr gute homogene Katalysatoren in Gegenwart von Chlorid; sie sind besser als heterogene Katalysatoren; Produkte: Methanol, Methan; Zusatz von Co-Komplexen führt zur effektiven Bildung von Ethanol
- CH₃OH, CH₄, C₂H₅OH**
- Einer der frühen Berichte über CO₂-Hydrierung: Heterogene Co- und Ni-Katalysatoren bei 150 °C hydrieren zu Methan
- CH₄**
- Hydrierung zu Ameisensäure bei 80 °C mit heterogenem Katalysator, bestehend aus Ru-phosphin-Komplexen auf SiO₂-Träger. TOF: 1190; 100% Selektivität Nach Katalysatorseparation weitere Katalysen möglich bei nur geringem Verlust der Katalysatoraktivität
- HCOOH**
- Review* mit 95 Zitaten; Fortschrittsbericht über Ergebnisse zwischen 1995 und 2005: Aktivste Katalysatoren für Ameisensäuresynthese: RhCl(TPPTS)₃, Rh(hfacac)(dcpb) und RuCl(OAc)(PMe₃)₄, besonders aktiv in wässriger Phase; Fortschritte bei der Synthese von DMF und anderen Dialkylformamiden bzw. Phenylformamid; Methanol, Ethanol oder Methan sind nach wie vor schwierig in homogener Lösung zu katalysieren; für die Bildung von Oxalsäure gibt es noch keine homogen-katalytische Lösung.
- HCOOH, DMF, (CH₃OH, CH₄, C₂H₅OH)**
- Ru(H)Cl(CO)[P(C₆H₅)₂CH₂OH]₃ (**1**) und die Komplexe Cp^{*}RuCl(L)₂ [**2a-2c**; L = P(Ph₂CH₂OH), PCy(CH₂OH)₂, and P(CH₂OH)₃] wurden als neuer homogene Katalysatoren zur DMF-Synthese durch Hydrierung von CO₂ in Gegenwart von Diäthylamin synthetisiert. TOF bis zu 600 bei 100 °C.
- DMF**
- Ein neuer, effizienter Katalysator ist der Ir-Komplex der in wässriger KOH-Lösung in der Pyridinat-Form **C** vorliegt und bei 120 °C mit extrem hoher Geschwindigkeit (TOF = 42000) arbeitet.

of Ligands for Conversion of Carbon Dioxide“



Nach 220.000 Zyklen fällt der Katalysator aus, weil die mit der Formiatbildung einhergehende Verminderung des pH-Wertes den Katalysator in die protonierte Form **A** überführt, die in Wasser schwerlöslich ist. Das ermöglicht die leichte Abtrennung und Wiederverwendung, sodass diese Katalyse Vorteile der homogenen mit denen der heterogenen Katalyse vereinigt.

HCOOH

- 12 M. L. Man, Z. Zhou, S. M. Ng, C. P. Lau

Dalton, **2003**, 3727–3735.

“**Synthesis, characterization and reactivity of heterobi-metallic complexes (η^5 - C_5R_5)Ru(CO)(dppm)M(CO) $_2$ (η^5 - C_5H_5) (R: H, CH_3 ; M: Mo, W). Interconversion of hydrogen/carbon dioxide and formic acid by these complexes”**

Die heterobimetallischen Komplexe sind bei der Hydrierung zu Ameisensäure nur schwach katalytisch aktiv

HCOOH

- 13 S. Ogo, R. Kabe H. Hiyashi, R. Harada, S. Fukuzumi

Dalton Trans., **2006**, 4657–4663

“**Mechanistic investigation of CO_2 hydrogenation by Ru(II) and Ir(III) aqua complexes under acidic conditions: two catalytic systems differing in the nature of the rate determining step”**

Die Komplexe $[Cp^*Ru(II)(L)(OH_2)]^{2+}$ {L = bpy und 4,4'-OMe-bpy, bpy = 2,2'-Bipyridin, 4,4'-OMe-bpy = 4,4'-dimethoxy-2,2'-bipyridin} und $[Cp^*Ir(III)(L)(OH_2)]^{2+}$ {Cp* = C_5Me_5 , L = bpy (5) und 4,4'-OMe-bpy} sind Katalysatoren der Hydrierung von CO_2 zu HCOOH bei pH 3.0 in H_2O . Der aktive Hydrid-Katalysator kann im Fall des Ru-Komplexes nicht beobachtet werden, aber im Falle des Ir-Komplexes. Isoliert wurden $[Cp^*Ir(III)(L)(H)]^+$ {L = bpy und 4,4'-OMe-bpy} nach Hydrierung von CO_2 mit dem Ir-Komplex. Schlüssel dafür ist ein Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts wie kinetische Messungen zeigen.

HCOOH

- 14 Kunpeng Sun, Weiwei Lu, Min Wang, Xianlun Xu *

Cat. Commun. **2004**, 5 367–370.

“**Low-temperature synthesis of DME from CO_2/H_2 over Pd-modified $CuO-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2/HZSM-5$ catalysts”**

3 Serien von Pd-modifizierten $CuO-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2/HZSM-5$ Katalysatoren wurden präpariert. Bei niedrigen Temperaturen erfolgte die Hydrierung zu Dimethylether (DME). Addition von Pd steigert merklich die Aktivität der DME-Produktion

Dimethylether

- 15 J.-S. Kim, S. Lee, S.-B. Lee, M.-J. Choi, K.-W. Lee

Catalysis Today, **2006**, 115, 228–234.

“**Performance of catalytic reactors for the hydrogenation of**

Festbettreaktoren, Fluid-Bettreaktoren und slurry-Reaktoren wurden verwendet. Heterogene Katalysatoren: Fe-K/ Al_2O_3 und Fe-Cu-Al-K Fe-Cu-Al-K -Katalysator hat viel höhere Aktivität als Fe-K/ Al_2O_3 : Festbett-Katalysatoren waren am wenigsten aktiv; niedrige Olefine (89,3%) und langkettige Kohlenwasserstoffe (C_5 und höher,

- CO₂ to hydrocarbons**
- 16 O. Tardif, D. Hashizume, Z. Hou
J. Am. Chem. Soc. **2004**, *126*, 8080-8081.
“Hydrogenation of Carbon Dioxide and Aryl Isocyanates by a Tetranuclear Tetrahydrido Yttrium Complex. Isolation, Structures, and CO₂ Insertion Reactions of Methylene Diolate and 3-Oxo Yttrium Complexes”
- 17 A. Urakawa, F. Jutz, G. Laurenczy, A. Baiker
Chem. Eur. J. **2007**, *13*, 3886 – 3899.
“Carbon Dioxide Hydrogenation Catalyzed by a Ruthenium Dihydride: A DFT and High-Pressure Spectroscopic Investigation”
- 18 S. M. Ng, C. Yin, C. H. Yeung, T. C. Chan, C. P. Lau
Eur. J. Inorg. Chem. **2004**, 1788-1793.
“Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid in Alcohols”
- 19 K. M.K. Yu, C. M. Y. Yeung, S. K. Tsang,
J. Am. Chem. Soc. **2007**, *129*, 6360-6361.
“Carbon Dioxide Fixation into Chemicals (Methyl Formate) at High Yields by Surface Coupling over a Pd/Cu/ZnO Nanocatalyst”
- 20 Y. Ohnishi, T. Matsunaga, Y. Nakao, H. Sato, S. Sakaki,
J. Am. Chem. Soc. **2005**, *127*, 4021-4032.
“Ruthenium(II)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid. Theoretical Study of Real Catalyst, Ligand Effects, and Solvation Effects”
- 76% Selektivität) wurden selektiv synthetisiert.
Olefine, höhere Kohlenwasserstoffe
- Stöchiometrische Untersuchung; Hintergrund: bei der Hydrierung wird zunächst ein Formiat gebildet. Methylendiolat sollte ein Zwischenprodukt bei der weiteren kat. Hydrierung zu Methanol sein. In dieser Arbeit wird Bildung des komplex gebundenen Methylendiolats nachgewiesen; Strukturanalyse des ersten Methylendiolat-komplexes.
- DFT-Rechnungen, IR- und NMR-Messungen der CO₂-Hydrierung katalysiert durch [Ru(dmpe)₂H₂] (dmpe=Me₂PCH₂CH₂PMe₂) wurden durchgeführt. Messungen bis zu 120 bar in Toluol bei 300 K. CO₂ und HCOOH insertieren bzw. reagieren leicht zu Formiatkomplexen. Die Spezies trans-(Rudmpe)₂H...OCHO], bei niedrigem CO₂-Druck entstehend (<5 bar), spielt eine wesentliche Rolle im Reaktionsweg. H₂-Insertion ist geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Gesamtreaktion, und die Stabilität des Formiation am Ru-Zentrum spielt ebenfalls eine wichtige Rolle für die katalytische Aktivität.
HCOOH
- Die CO₂-Hydrierung - katalysiert durch den Komplex TpRu(PPh₃)(CH₃CN)H [Tp = Hydro-tris-(pyrazolyl)borat], in verschiedenen Alkoholen wurde studiert; Hochdruck-NMR-Messungen zeigen, dass ein Formiatkomplex beobachtet werden kann, der bei Insertion von CO₂ in Ru-H entsteht und durch eine H-Brückenbindung zwischen Formiat und dem Solvensmolekül Methanol stabilisiert wird.
HCOOH
- Ein neuer robuster heterogener Katalysator - bestehend aus Pd-Nanopartikel-Cu/ZnO-Al₂O₃ - kann CO₂ mit Wasserstoff in Methanol unter milden Bedingungen sehr selektiv (96%) in Methylformiat umwandeln (10 bar CO₂; 60 bar H₂, 150 °C; TOF 38,1).
HCOOMe
- DFT- und MP4(SDQ) Rechnungen am realen Katalysator cis-Ru(H)₂(PMe₃)₃, wurden mit denen am Modellkatalysator cis-Ru(H)₂(PH₃)₃ verglichen. Signifikante Differenzen wurden bei der CO₂-Insertion in die Ru(II)-H Bindung, bei der Isomerisierung des η¹-Ruthenium(II)-formiat-Intermediats und der Metathese des η¹-Formiat-Intermediats mit dem H₂-Molekül gefunden. Interpretation: Me₃P ist basischer als H₃P. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt: CO₂-Insertion in die Ru(II)-H-Bindung. ΔG° 16.8 (6.8)

- kcal/mol)
HCOOH
- 21 H. Hayashi, S. Ogo, S. Fukuzumi, Hydrierung zu Ameisensäure bei pH = 2,5-5 in Wasser mit dem wasserlösliche Komplex [(Cp*)Ru(II)(L)(OH₂)]SO₄ (L: 2,2'-Bipyridin oder 4,4'-dimethoxy-2,2'-Bipyridin).
Chem. Commun. **2004**, 2714 – 2715.
“Aqueous hydrogenation of carbon dioxide catalysed by water-soluble ruthenium aqua complexes under acidic conditions”
HCOOH
- 22 O. Kröcher, R. A. Köppel, A. Baiker, *Dimethylformamid* ist in superkritischem CO₂ in Rekordgeschwindigkeiten mit RuCl₂(dppe)₂ als homogener Katalysator herstellbar, und auch *Methylformiat* wird mit diesem Katalysator mit der bisher beobachteten höchsten Geschwindigkeit gebildet.
Chem. Commun. **1997**, 453.
“Highly active ruthenium complexes with bidentate phosphine ligands for the solvent-free catalytic synthesis of N,N-dimethylformamide and methyl formate”
DMF
- 23 C.-C. Tai, J. Pitts, J. C. Linehan, A. D. Main, P. Munshi, P. G. Jessop
Inorg. Chem. **2002**, *41*, 1606-1614.
“In Situ Formation of Ruthenium Catalysts for the Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide”
44 unterschiedliche Phosphine in Kombination mit [RuCl₂(C₆H₆)₂] und drei anderen Ru-Precursoren für die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure getestet; sechs davon mit sehr hohen Reaktionsgeschwindigkeiten: PMe₃, PPhMe₂, dpmm, dppe, and *cis*- and *trans*-Ph₂PCHdCHPPH₂. Die in situ systeme waren mindestens so aktiv wie der isolierte Komplex RuCl(O₂CMe)(PMe₃)₄. Keine Korrelation mit der Basizität der Phosphine. In situ ³¹P NMR-Spektroskopie zeigte, dass *trans*-Ru(H)₂(dpmm)₂, *trans*-RuCl₂(dpmm)₂, *trans*-RuHCl(dpmm)₂, *cis*-Ru(H)(O₂CH)(dpmm)₂, and *cis*-Ru-(O₂CH)₂(dpmm)₂ die entstehenden Hauptspezies bei 50 °C sind.
HCOOH
- 24 Corrie L. Carnes, Kenneth J. Klabunde
J. Mol. Cat. A: Chemical **2003**, *194* 227–236.
“The catalytic methanol synthesis over nanoparticle metal oxide catalysts”
Nanopartikel-Katalysatoren durch Sol-Gel-Verfahren hergestellt: ZnO, CuO, NiO und ein binäres System CuO/ZnO mit großen Oberflächen und kleine Kristallitstellen. Die katalytische Methanolproduktion bei verschiedenen Temperaturen im Fließbettreaktor wurde untersucht. Ergebnis: Nanopartikel- ZnO, CuO/ZnO and NiO sind viel aktivere Katalysatoren als kommerziell erhaltenen Materialien. Nanokristallines CuO wurde schnell zu Cu reduziert unter Verlust der katalytischen Aktivität; kleine Cu-Partikel in einer CuO/Zn-Matrix ist eine sehr aktive Kombination.
CH₃OH
- 25 S.-C.I Lee, J.-H. Jang, B.-Y. Lee, Jun-S. Kim, M. Ok Kang, S.-B. Lee, M.-J. Choi, S.-J. Choung
J. Mol. Cat. A: Chemical **2004**, *210*, 131–141.
“Promotion of hydrocarbon selectivity in CO₂ hydrogenation by
CO₂-Hydrierung mit Eisen-basierenden Katalysatoren mit und ohne Ruthenium Fe-K/_-Al₂O₃: CO₂ Umwandlung 36% 16 mol% Methan, C₂–C₄ Selektivität 39.6 mol%, Fe-Ru-K/_-Al₂O₃ 41% mit niedrigerer Selektivität. Hier Hauptprodukt C₅+ Kohlenwasserstoffe. Reaktion erfolgt über CO.
Methan, Olefine, Höhere Kohlenwasserstoffe,

- Ru component"**
- 26 Y. Musashi, S. Sakaki,
J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 7588-7603
"Theoretical Study of Rhodium(III)-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide into Formic Acid. Significant Differences in Reactivity among Rhodium(III), Rhodium(I), and Ruthenium(II) Complexes"
 cis-[RhH₂(PH₃)₃]⁺ und cis-[RhH₂(PH₃)₂(H₂O)]⁺ als Modelkomplexe. Erster Schritt CO₂-Insertion in eine Rh(III)-H Bindung, Aktivierungsbarriere (E_A) 47.2 und 28.4 kcal/mol für cis-[RhH₂(PH₃)₃]⁺ und cis-[RhH₂(PH₃)₂(H₂O)]⁺, (DFT(B3LYP)). Die Ergebnisse zeigen, dass nicht cis-[RhH₂(PH₃)₃]⁺ sonden cis-[RhH₂(PH₃)₂(H₂O)]⁺ die aktive Spezies ist. Für die CO₂-Insertion sind zwei Reaktionswege möglich: im ersten erfolgt Isomerisation von [RhH(η¹- OCOH)(PH₃)₂(H₂O)]⁺, (E_A = 2,8), H-OCOH reductive Eliminierung (E_A 2.7), und oxidative Addition von H₂ zu [Rh(PH₃)₂(H₂O)]⁺ (E_A 5.8). Im zweiten erfolgt zunächst Isomerisierung von [RhH(η¹- OCOH)(PH₃)₂(H₂O)]⁺, (E_A 5.9), dann Metathese von [RhH(η¹- OCOH)(PH₃)₂(H₂O)]⁺, mit H₂ (keine Aktivierungsbarriere), zu H-OCOH durch reduktive elimination (E_A 1.9). Diese Ergebnisse zusammen mit denen in *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3867 führen zu einer detaillierten Diskussion über die Unterschiede zwischen den Rh(III), Rh(I), and Ru(II) Komplexen.
HCOOH
- 27 Á. Kathó, Z. Opre, G. Laurenczy, F. Joó,
J. Mol. Cat. A: Chemical, **2003**, 204–205, 143–148.
"Water-soluble analogs of [RuCl₃(NO)(PPh₃)₂] and their catalytic activity in the hydrogenation of carbon dioxide and bicarbonate in aqueous solution"
 [RuCl₃(NO)(TPPMS)₂] und [RuCl₃(NO)(TPPTS)₂] neu präpariert; wasserlöslich; Reaktion mit OH- liefert die entsprechenden [RuCl₃(NO)₂(P)₂]-Derivate; neue Prækatalysatoren für die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure (TOF bis 400 bei 30 bar H₂, 70 °C).
HCOOH
- 28 B. Chan, L.Radom
J. Am. Chem. Soc. **2006**, 128, 5322-5323
"Design of Effective Zeolite Catalysts for the Complete Hydrogenation of CO₂"
 Ab initio-Rechnungen zeigen, dass chemische Modifikationen von ZSM-5 die Aktivierungsbarriere von Hydrierreaktionen von CO₂, HCO₂H und CH₂O deutlich verringern. Zeolite, die Na⁺ and Ge inkorporiert haben, sind effektivere Katalysatoren für die CO₂-Hydrierung als amin-basierte Zeolithe (die im vergleich zum reinen Zeolit die Aktivierungsbarriere nicht senken, Kombination von amin-basierten Zeoliten mit Na⁺ und Ge führen jedoch zu einem dramatischen Anstieg der katakalytischen Aktivität.
HCOOH
- 29 F. Joo, G. Laurenczy L. Nadasdi, J. Elek,
Chem. Commun. **1999**, 971-72.
"Homogeneous hydrogenation of aqueous hydrogen carbonate to formate under exceedingly mild conditions – a novel possibility of carbon dioxide activation"
 RuCl₂(pta)₃ (**13**) (pta: 1.3.7-triaza-7-phosphadamantan und HRu(ac)(tppms) (**9**) (tppms: 3-sulfonatophenyldiphenylphosphin). **13**: NaHCO₃/60 atm H₂, 54 °C → TON = 358, TOF: 0,78; **9**: NaHCO₃, 5 atm CO₂, 35 atm H₂, 2 h, TON: 524, TOF: 265 (beste Resultate), Aminzusatz ist nicht nötig.
„In our opinion, all similar reactions using aqueous solutions or mixtures of amines or carbonates under CO₂ pressure, in fact, may have utilized HCO₃⁻ as the real substrate in the catalytic cycle. This could also explain the beneficial effect of a small amount of H₂O on CO₂ reductions often

- 30 Y. Musashi, S.S. Sakaki
J. Am. Chem. Soc. **2000**, *122*, 3867-3877.
Theoretical Study of Ruthenium-Catalyzed Hydrogenation of Carbon Dioxide into Formic Acid. Reaction Mechanism Involving a New Type of σ -Bond Methathesis
 HCOOH
 cis -RuH₂(PH₃)₄ wurde als Katalysatormodell verwendet. Die CO₂-Insertion in die Ru-H-Bindung hat eine Aktivierungsenergie von 29.3 kcal/mol für cis -RuH₂(PH₃)₄. Die Aktivierungsenergie für die reduktive Eliminierung von ist mit 40 kcal/mol hoch. Geschwindigkeitsbestimmender Schritt ist die σ -Bindungsmethathese.
 HCOOH
- 31 C. Song,
Catalysis Today, **2006**, *115*, 2-32.
“Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing“
 Review-Artikel, der auch ausführlich das Reforming und trireforming von Methan diskutiert.
- 32 C.S. Song, W. Pan, S.T. Srimat, J. Zheng, Y. Li, Y.H. Wang, B.Q. Xu, Q.M. Zhu,
Stud. Surf. Sci. Catal. **2004**, *153*, 315.
“Tri-reforming of methane over Ni catalysts for CO₂ conversion to syngas with desired H₂/CO ratios using flue gas of power plants without CO₂ separation”
 CO
über Trireforming aus Methan, CO₂, O₂ und Wasser
 direkte Verwendung von Industriegasen, Ni-Al₂O₃ u.a. als Katalysatoren.
- 33 C.S. Song,
Chem. Innovat. (formerly Chemtech, ACS) **2001**, *31*, 21–26.
“Tri-reforming: a new process for reducing CO₂ emissions”
 CO
über Trireforming aus Methan, CO₂, O₂ und Wasser
 Hier Kinetik, Angaben über Vermeidung der Bildung von Kohlenstoff.
- 34 C.S. Song,
Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem. Prep. **2002**, *45*, 772–776.
“Tri-reforming: a new process concept for effective conversion and utilization of CO₂ in fuel gas from electric power plants”
 CO
über Trireforming aus Methan, CO₂, O₂ und Wasser
 Review
- 35 [65] C.S. Song, W. Pan,
Catal. Today **2004**, *98*, 463–484.
“Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios”
 CO
über Trireforming aus Methan, CO₂ und Wasser
 CO₂ ist leichter mit Ni/MgO als mit Ni/Al₂O₃ als Kat. zu aktivieren.
- 36 **Ältere Literaturangaben bzw. nicht**
 HCOOH

**allgemein zugängliche Literatur
zitiert aus dem Review-Artikel von**

M. Aresta, A. Dibenedetto

Dalton Trans., **2007**, 2975–2992

**“Utilisation of CO₂ as a chemical
feedstock: opportunities and
challenges”**

- 118 (a) P. G. Jessop, T. Ikariya and R. Noyori, *Nature*, **1994**, **368**, 231–233; (b) P. G. Jessop, T. Ikariya and R. Noyori, *Chem. Rev.*, **1995**, **95**, 259–272; (c) P. G. Jessop, F. Jo`o and C.-C. Tai, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, **248**, 2425–2442; (d) F. Gassun and W. Leitner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1465; (e) P. Munshi, A. D. Main, J. Linehan, C.-C. Tai and P. G. Jessop, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**, 7963–7971; (f) O. Krocke, R. A. Koppel, M. Froba and A. Baiker, *J. Catal.*, **1998**, **178**, 284–298; (g) P. G. Jessop, H. Hsiao, T. Ikariya and R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, **116**, 8851–8852; (h) P. Munshi, D. Heldebrandt, E. McKoon, P. A. Kelly, C.-C. Tai and P. G. Jessop, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, **44**, 2725–2726; (i) J. Elek, L. Nadasdi, G. Papp, G. Laurenczy and F. Joo, *Appl. Catal., A*, **2003**, **255**(1), 9–67;

CO

- 128 (a) F. Solymosi and G. Kliveny, *Surf. Sci.*, **1994**, **315**, 255–268; (b) F. Solymosi and L. Bugyi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1987**, **83**, 2015–2033; (c) D. W. Goodman, D. E. Peably and J. M. White, *Surf. Sci.*, **1984**, **140**, L239–L243.

CO

**über Trireforming aus Methan, CO₂, O₂ und
Wasser**

129 C. Song, in *ACS Symp Ser., Ser. 809, CO₂ Conversion and Utilization*, ed. C. Song, A. M. Gaffney and K. Fujimoto, ACS, USA, **2002**, pp. 2–30.

- 130 (a) J. M. Fox III, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1993**, **35**(2), 169–212; (b) J. R. Rostrup-Nielsen, in *Natural Gas Conversion II*, ed. Curry-Hyde and Howe, R. F. Elsevier, Amsterdam, **1994**, p. 25; (c) J. R. H. Ross, A. N. van Keule, M. E. S. Hegarty and K. Seshan, *Catal. Today*, **1996**, **30**, 193–199.

131 M. M. Halmann and A. Steinfeld, *Greenhouse Gas Control Technol., Proc. Int. Conf. 8th*, **2005**, 24.

132 B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1991**, **19**(6), 1063–1077.

133 Y. Zhang, Y. Li, Yu Wang, C. Liu and B. Eliasson, *Fuel Process. Technol.*, **2003**, **83**, 101–109.

134 A. Czernichowski, M. Czernichowski, P. Czernichowski and T. E. Cooley, *Fuel Chem. Div. Prepr.*, **2002**, **47**, 280–281.

Ethanol

135 M. Takagawa, A. Okamoto, H. Fujimura, Y. Izawa and H. Arakawa, in *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide*, ed. T. Inui, M. Anpo, K. Izui, S. Yanagida and T. Yamaguchi, Elsevier

höhere Alkohole

136 R. Kieffer, M. Fujiwara, L. Udron and Y. Souma, *Catal. Today*, **1997**, **36**, 15–24.

C5+-Olefine

- 137 (a) R. A. Fiato, S. L. Soled, G. B. Rice and S. Miseo, *US Pat.*, **1992**, 5140049; (b) M. J. Choi, K. Kikim, H. Lee, S. B. Kim, J. S. Nam and K. W. Lee, *Greenhouse Gas Control Technol., Proc. Int. Conf. 5th*, **2000**, 607–612.

138 T. Inui, *Catal. Today*, **1996**, **29**, 329–337.

139 S.-E. Park and J. S. Yoo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**, **153**, 303–314.

140 A. Rozovskii, *Russ. Chem. Rev.*, **1989**, **58**, 41–56.

141 (a) M. Saito, T. Fujitani, M. Takeuchi and T. Watanabe, *Appl. Catal., A*, **1996**, **138**, 311–318;

(b) H. Arakawa, in *Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide*, Elsevier Science B.V., 1998, pp. 19-3-0; (c) *Greenhouse Gas Carbon Dioxide Mitigation Science and Technology*, ed. M. M. Halmann and M. Steinberg, Lewis Publishers, USA, **1999**.

142 T. Inui, T. Takeguchi, K. Yanagisawa and M. Inoue, *Appl. Catal., A*, **2000**, **192**, 201–209.

143 K. Ushikoshi, K. Mori, T. Watanabe, M. Takeuchi and M. Saito, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1998**, **114**, 357–362.

5. Photokatalytische Reaktionen

Literatur

- 1 H. Tsubaki, A. Sugawara, H. Takeda, B. Gholamkhash, K. Koike, O. Ishitani,

Res. Chem. Intermediates, **2007**, **33**, 37-48.

“Photocatalytic reduction of CO₂ using cis,trans-[Re(dmbpy)(CO)₂(PR₃)(PR'₃)]⁺ (dmbpy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin)”
- 2 S. Rau, D. Walther, J. G. Voss,
Dalton Trans. **2007**, 915-918.

“Inspired by nature: light driven organometallic catalysis by heterooligonuclear Ru(II) complexes”
- 3 S. Liu, Z. Shaohua, Z. Zhao, Z. Wang,

Photochem. & Photobiol. Sci. **2007**, **6**, 695-700.

“Photocatalytic reduction of carbon dioxide using sol-gel derived titania-supported CoPc catalysts”
- 4 X.-H. Xia, Z.-J. Jia, Y. Yu, Y. Liang, Z. Wang, L.-L. Ma,

Zusammenfassung Inhalt

Einige Re(I)-Komplexe des Typs cis,trans-Re(dmbpy)(CO)₂(PR₃)(PR'₃)⁺ (dmbpy = 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin und R, R' = Ph (1a); p-FPh (1b); R = Ph, R' = OEt (1c); R, R' = O-i-Pr (1d)) wurden als Photokatalysatoren zur CO₂-Reduktion unter CO-Bildung untersucht. Komplexe mit zwei Triarylphosphinliganden (1a und 1b) sind effiziente Photokatalysatoren, Komplexe mit Trialkylphosphinen arbeiten mit niedriger Aktivität. Opferelektronendonator: Triethanolamin.

Review von allgemeinerer Natur, auch Ru-Re-Systeme zur CO₂-Reduktion unter Bildung von CO werden diskutiert.

Mit CoPc dotiertes TiO₂ und reines TiO₂ (präpariert nach dem So-Gel-Verfahren) mit Partikeldurchmessern von weniger als 20 nm mit jeweils 28% Rutil-Gehalt. Bildung von Formiat in basischer Lösung. Optimierung ergab: 1032 µmol Formiat pro g Katalysator wurden gebildet; aber auch CH₄. Letztere Bildung verläuft nicht über Methanol als Intermediat. Abhängigkeit vom CoPc-Gehalt u. anderen Parametern.

Sol-Gel-Methode oder hydrothermale Methode zur Präparation des Photokatalysators; Charakterisierung durch X-ray -Messungen, TEM,

- Carbon* **2007**, *45*, 717-721.
- “Preparation of multi-walled carbon nanotube supported TiO₂ and its photocatalytic activity in the reduction of CO₂ with H₂O”**
- 5 S. Sato, O. Ishitani,
Shokubai **2007**, *49*, 48-53.
- „High efficient photocatalytic reduction of carbon dioxide using ruthenium-rhenium supramolecular complexes”**
- 6 S. S. Tan, L. Zou, E. Hu,
Catalysis Today, **2006**, *15*, 269-273.
- “Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets”**
- 7 Z.-H. Zhao, J.-M. Fan, Z.-Z. Wang,
Fenzi Cuihua **2006**, *20*, 158-161.
- “Photocatalytic reduction of carbon dioxide at metal phthalocyanine adsorbed bentonite”**
- 8 S. S. Tan, L. Zou, E. Hu,
Intern. J. Green Energy, **2006**, *3*, 283-290.
- “Photocatalytic production of methane and hydrogen through reduction of carbon dioxide with water using titania pellets”**
- 9 R.-R. Hu, S.-H. Zhong,
Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao **2006**, *27*, 134-139.
- “Photocatalysis reaction for synthesizing methacrolein from propane and CO₂ over Cu/MoO₃-TiO₂/SiO₂ catalyst”**
- 10 P. Usubharatana, D. McMartin, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul,
Industrial & Engineering Chem. Res., **2006**, *45*, 2558-2568.
- “Photocatalytic Process for CO₂ Emission Reduction from Industrial Flue Gas Streams”**
- SEM, and N₂-Adsorption-Analyse: Anatas bei Sol-Gel-Präparation oder Rutil durch hydrothermale Herstellung; im Vergleich zu reinem TiO₂ ist die photokatalytische Aktivität erhöht. Sol-Gel-Produkt liefert hauptsächlich Ethanol; hydrothermales Produkt Ameisensäure.
- Review zu neuen Ru-Re-supramolekularen Komplexen zur lichtgetriebenen Reduktion von CO₂. Zusammenhänge zwischen supramolekularer Struktur und Katalyseeigenschaften diskutiert.
- TiO₂-Pelets an Stelle von immobilisiertem TiO₂ sind sehr gute Photokatalysatoren zur CO₂-Reduktion in Gegenwart von Wasserdampf. Bildung von Methan im Quarzreaktor bei Bestrahlung mit UV-Licht. Bei Raumtemperatur. Bestrahlung bei 253, 7 nm werden 200 ppm Methan gebildet: auch CO und H₂ werden produziert. Resultat: TiO₂-Pellets sind attraktive Photokatalysatoren.
- Der p-Typ-Halbleiter MPc/Betonit bildet bei Bestrahlung MPc⁺ und HCOOH. OH⁻-Ionen sind die Opferelektronendonoren. MPc/Betonit ist ein effektiverer Photokatalysator als MPc ohne Träger: Auch die Natur des Metalls beeinflusst die Aktivität. Am aktivsten: ZnPc(1%)/Betonit.
- Nur Methanbildung und Wasserstoffbildung beobachtet; keine anderen Kohlenwasserstoffe werden gebildet.
- Selektivität erreicht ca. 85% Methacroleinbildung; Diskussion des Mechanismus, Propan und CO₂ werden chemisorbiert.
- Review. Potentielle Anwendung der Photokatalyse zur Entfernung von CO₂ aus industriellen Gasen mit dem Anspruch der Verminderung von CO₂-Emissionen. Möglichkeiten der Reduktion zu Methan, Methanol, Ethanol. Prinzipien der Photokatalyse, Diskussion relevanter Reaktionsparameter und von Reaktoren zur Photokatalyse.

- 11 S. S. Tan, L. Zou, E. Hu, Review, besonderer Schwerpunkt heterogene Photokatalyse
Res. J. of Chemistry and Environment, **2005**, 9, 66-73.
- “Photocatalytic reduction of carbon dioxide”**
- 12 S.-X. Wu, Y.-H. Yin, Z. Ma, X.-Z. Qi, Einfluss der Partikelgröße auf photokatalytisches Verhalten systematisch untersucht; Quanteneffekte wurden bei Partikelgrößen von kleiner 20 nm gefunden.
Z.-C. Liang, Y.-N. Qin,
Tianranqi Huagong, **2005**, 30, 10-16.
- “Photocatalytic activity of nanosized TiO₂ for reduction of carbon dioxide”**
- 13 C. Zhao, S. Zhong, Der n-p-Halbleiter Cu/Zn-TiO₂ wurde durch Sol-Gel-Methode hergestellt; Hauptelement Anatase mit Porengröße von ca. 10 nm. CO₂ wird an Cu verbrückt gebunden; Ethylen an Cu und O. Das sind Intermediate der Synthese von Acrylsäure, die mit 87% Selektivität bei 100 °C erfolgt.
Huaxue Wuli Xuebao, **2005**, 18, 273-278.
- “Study on Cu/ZnO-TiO₂ catalyst for photo-stimulated synthesis of acrylic acid from CO₂ and C₂H₄”**
- ¹ 14 C. Zhao, S.-H. Zhong, Photokatalysator präpariert durch Sol-Gel-Methode; Acrylsäure unter Bestrahlung aus Ethylen und CO₂ bei 100 °C hergestellt; 70% Selektivität.
Yingyong Huaxue **2005**, 22, 349-354.
- “ZnO-TiO₂ photocatalyst for synthesis of acrylic acid from CO₂ and ethane”**
- 15 C.-S. Mei, S.-H. Zhong, M/WO₃-TiO₂ (M = Pd, Cu, Ni, Ag) Photokatalysatoren und Imprägnierungsmethoden hergestellt Die Photo-Quantenausbeute erreicht 19.7% und die Selektivität von MAA über 95% mit Cu/WO₃-TiO₂ als Katalysator (110 °C, UV -Licht Intensität 0.65 mW.bul.cm⁻².
Huaxue Xuebao, **2005**, 63, 1789-1794.
- “Effects of loaded metal on structure and photocatalytic performance of photocatalyst for synthesis of MAA from propylene with carbon dioxide”**
- 16 Z.-H. Zhao, J.-M. Fan, Z.-Z. Wang, Phthalocyanin-Cu-Komplex (CoPC) als Toluol-Lösung zur Imprägnierung (optimal 1%) von TiO₂. Bestrahlung mit sichtbarem Licht liefert CoPC⁺, CO₂ wird gleichzeitig zu HCOOH, CO, CH₄ u.a. reduziert. Ausbeute an HCOOH: 450.64 μmol/g.
Yingyong Huagong **2005**, 34, 632-634.
- “Preparation of CoPc/TiO₂ catalyst and study of the photocatalytic reduction of CO₂”**
- 17 L. Kong, S. Zhong, Y. Liu, Cu/NiO-MoO₃/SiO₂-Katalysator, bis zu 13,9% Umsatz von Methanol; Selektivität von Dimethylcarbonat 90,1%. Untersuchungen zum Einfluss des Cu und Ni.
Cuihua Xuebao, **2005**, 26, 917-922.
- “Photocatalytic reaction for synthesis of dimethyl carbonate from CO₂ and CH₃OH over Cu/NiO-MoO₃/SiO₂ catalyst”**
- 18 R.-R. Hu, S.-H. Zhong, BET, X-Ray-Messungen, TEM, IR, Raman and UV-VIS DRS-Techniken zur Charakterisierung der

- Ranliao Huaxue Xuebao **2005**, 33, 36-741.
- “Photocatalytic reaction for synthesizing methacrolein from C₃H₈ and CO₂ on Cu/V₂O₅-TiO₂/SiO₂”**
- 19 J. C. S. Wu, H.-M. Lin, C.-L. Lai,
Appl. Catalysis, A: General **2005**, 296, 194-200.
„ Photo reduction of CO₂ to methanol using optical-fiber photoreactor”
- 20 X.-T. Wang, S.-H. Zhong, X.-F. Xiao,
J. Mol. Cat. A: Chemical, **2005**, 229, 87-93.
“Photo-catalysis of ethane and carbon dioxide to produce hydrocarbon oxygenates over ZnO-TiO₂/SiO₂ catalyst”
- 21 N. Slamet, W. Hosna W.; E. Purnama, S. Kosela, J. Gunlazuardi, .
Catalysis Commun. **2005**, 6, 313-319.
“Photocatalytic reduction of CO₂ on copper-doped titania catalysts prepared by improved-impregnation method”
- 22 **Photocatalytic conversion of CH₄ and CO₂ to oxygenated compounds over Cu/CdS-TiO₂/SiO₂ catalyst.**
D. Shi, Y. Feng, S. Zhong,
Catalysis Today **2004**, 98, 505-509.
- 23 J.-S. Hwang, J.-S Chang, J.-S Park, K. Ikeue, M. Anpo,
Studies in Surface Science and Catalysis, **2004**, 153, 299-302.
- Struktur und der photokatalytischen Eigenschaften. Extrem kleine V₂O₅- und TiO₂-Partikel auf der Oberfläche von SiO₂; metallisches Cu auf diesen Halbleitern fein dispergiert. Bildung von Methylacrolein nach Bestrahlung von Propan/CO₂.
- Präparation durch hydrothermale Synthese. Dicke des Cu/TiO₂-Films: 53 nm enthaltend sehr kleine sphärische Partikel mit ca. 14 nm Durchmesser. XRD-Messungen belegen, dass Anatas in jedem Fall entstanden war, Die aktivsten Photokatalysatoren sind solche, die Cu₂O-Cluster an der TiO₂-Oberfläche enthalten. Maximale Bildungsgeschwindigkeit für Methanol: 0.45 μmol/g Katalysator/h mit Katalysator aus 1.2%Cu/TiO₂ bei 1.29 bar CO₂, 0.026 bar H₂O, und mit 16 W/cm² UV-Bestrahlung.
- CO₂ und Ethan werden an der Oberfläche chemisorbiert. Die Anwesenheit von ZNO vergrößert dabei die photokatalytische Aktivität des Katalysators, der bei 3473 K am (5%)ZnO-TiO₂/SiO₂ Katalysator 75.6 μmol/h Propanal und 50.9 μmol/h Ethanol bildet.
- Photokatalytische Reduktion zu Methanol untersucht; Untersuchungen legen nahe, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Desorptionsschritt ist, dessen Aktivierungsenergie bei 3% Cu-Degussa-P25 signifikant niedriger ist als bei reinem Degussa-P25-TiO₂.
- Multistep Präparation des Halbleiter-Photokatalysators Cu/CdS-TiO₂/SiO₂. UV/VIS, Raman, IR, XRD-Messungen legen nahe, dass sich fein-disperstes CdS auf der Oberfläche von Anatas befindet. Methan wird schwach absorbiert und CO₂ ist zunächst als Formiat. UV-Licht-Bestrahlung mit 20 mW/cm².
- $$2 \text{CH}_4 + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{UV-Licht}]{\text{TiO}_2\text{-Kat}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$$
- nur 0,79% CO₂ (bzw. 1,47% Methan) in 2 h werden umgesetzt; danach ist der Katalysator inaktiviert. 92,3%ige Selektivität bei 120 °C.
- Photokatalysator: in mesoporösem SiO₂ (SBA-15) wird feindisperses TiO₂ eingelagert; CO₂ wird in Gegenwart von Wasser zu CH₄ und CH₃OH reduziert. Im Vergleich zum reinen TiO₂-Photokatalysator wird bei Bestrahlung mit UV-Licht 240mal mehr Methan und 4000mal mehr Methanol

- “High performance photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O by TiSBA-15 mesoporous material”**
- 24 G. R. Dey, A. D. Belapurkar, K. Kishore,
J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, **2004**, *163*, 503-508.
- gebildet.
- Methanbildung bei Bestrahlung mit 350 nm Sonnenlicht; Beschleunigung der photokatalytischen Reaktion durch 2-Propanol als hole scavenger. Niedrige Ausbeuten.
- “Photocatalytic reduction of carbon dioxide to methane using TiO₂ as suspension in water”**
- 25 I-H. Tseng, J. C. S. Wu,
Catalysis Today, **2004**, *97*, 113-119.
- Cu/TiO₂ Katalysatoren systematisch variiert und damit die Oberflächenverteilung des Cu verändert. Photokatalytische CO₂-Reduktion zu Methanol zeigt, dass optimale Aktivität erreicht wird, wenn etwa 25% Cu an der äußeren Oberfläche des TiO₂ vorhanden sind. Messungen ergeben Hinweise, dass hoch disperses Cu(I) der aktive Bestandteil ist. Ag/TiO₂ ist weniger aktiv.
- “Chemical states of metal-loaded titania in the photoreduction of CO₂”**
- 26 G. Guan, T. Kida, A. Yoshida,
Appl. Catalysis, B: Environmental, **2003**, *41*, 387-396.
- Hybrid-Katalysator - ein Pt-dotierter K₂TiO₆O₁₃-Katalysator, kombiniert mit einem Fe-Cu-Y-Typ-Zeolith-Katalysator – wird erstmals für die Wasserreduktion von CO₂ verwendet. Ersterer Katalysator allein generiert Wasserstoff bei Bestrahlung mit Sonnenlicht und erzeugt mit CO₂ CH₄, HCOOH und HCHO, der zweite Katalysator reduziert Kohlendioxid unter Verwendung des erzeugten Wasserstoffs, wobei auch CH₃OH und C₂H₅OH neben CH₄, HCOOH und HCHO entstehen.
- “Reduction of carbon dioxide with water under concentrated sunlight using photocatalyst combined with Fe-based catalyst”**
- 27 K. Ikeue, S. Nozaki, M. Ogawa, M. Anpo,
Catalysis Today, **2002**, *4*, 241-248.
- Dünne poröse SiO₂-Filme mit unterschiedlichen Porengrößen als Photokatalysatoren zur CO₂-Reduktion in Gegenwart von Wasser. Bei 323 K Bestrahlung mit UV-Licht ergab Bildung von CH₄ und CH₃OH und CO bzw. H₂ als Nebenprodukte. Selektivität der CH₃OH-Bildung durch Konzentration der Oberflächen-OH-Gruppen erhöht.
- “Characterization of self-standing Ti-containing porous silica thin films and their reactivity for the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O”**
- 28 K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo,
Electrochemistry, **2002**, *70*, 402-408.
- TiO₂, inkorporiert in den Poren und Gerüsten von Zeoliten und mesoporösen Molsieben sind Photokatalysatoren zur CO₂-Reduktion mit Wasser unter Bildung von CH₄ und CO, Nebenprodukte: CO, H₂. (UV-Licht, 323 K). TiO₂ im Zeolit-Gerüst ist verantwortlich für Selektivität der Methanolbildung. Aktivität ist eng verknüpft mit der Konzentration des CT-Triplett-Zustands Ti³⁺-O⁻
- “Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides prepared within zeolites and mesoporous molecular sieves”**
- 29 K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo, T. Takewaki,
J. Phys. Chem. B, **2001**, *105*, 8350-8355.
- 2 Typen von β-Zeoliten OH bzw. F Ionen enthaltend – wurden hydrothermal synthetisiert, photokatalytische Aktivität CO₂/H₂ bei 323 K. Hochdisperse Systeme; Unterschiede in der H₂O-Bindungsfähigkeit der Zeolite haben großen Einfluss auf Aktivität des Katalysators und Selektivität der photokatalytischen Reaktion zu Methan bzw. Methanol.
- “Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Ti-β Zeolite Photocatalysts: Effect of the Hydrophobic and Hydrophilic**

Properties”

- 30 K. Ikeue H. Yamashita, T. Takewaki
M. E. Davis, M. Anpo,
J. synchrotron radiation, **2001**, 8, 602-604.
“Characterization of Ti-Beta zeolites and their reactivity for the photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O”
TiO₂-β-Zeolite produzieren bei Bestrahlung aus CO₂/H₂O Methanol und Methan. Hochdispertes TiO₂ im Zeolit-Gerüst (XAFS-Spektren). OH-Gruppen enthaltende hydrophile Zeolit sind stärker katalytisch aktiv als F-Gruppen hydrophobe Zeolite.
- 31 H. Hori, J. Ishihara, K. Koike, K. Takeuchi, T. Ibusuki, ; O. Ishitani,
Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry **1999**, 120, 119-124.
“Photocatalytic reduction of carbon dioxide using [fac-Re(bpy)(CO)₃(4-Xpy)]⁺ (Xpy = pyridine derivatives)”
Quantenausbeuten in Triethanolamin (TEOA)-Dimethylformamid (DMF) für die Bildung von CO: 0.03 to 0.04, ausgenommen für den 4-CNpy Komplex. Bestrahlung lieferte [fac-Re(bpy)(CO)₃(TEOA)]⁺ und [fac-Re(bpy)(CO)₃(DMF)]⁺, dann Bildung [fac-Re(bpy)(CO)₃{OC(O)H}], das der eigentliche Katalysator für die CO-Bildung ist. Die höhere Quantenausbeute für den 4-CNpy-Komplex (0.13) kann durch die Bildung von [fac-Re(bpy)(CO)₃CN] aus dem 4-CNpy-Komplex durch Bestrahlung erklärt werden.
- 32 K. Ikeue, H. Yamashita, M. Anpo,
Chem.Letters, **1999**, 1135-1136.
“Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides prepared within the FSM-16 mesoporous zeolite”
Hochdisperser TiO₂-Katalysator in den mesopörsen Höhlen von FSM-16 Zeolit wurde durch eine CVD Methode synthetisiert. Photokatalytische Reduktion von CO₂ mit H₂O zu CH₄ und CH₃OH bei 328 K.
- 33 K. Ohta, Y. Ueda, S. Nakaguchi, T. Mizuno,
Canad. J. Chem., **1998**, 76, 228-233.
“Photochemical reduction of CO₂ using Cu-loaded silicate rock powder suspended in water”
Cu-Silikate (Amphibolit, Gneiss, Granite u.a.) wurden als Photokatalysatoren getestet. Bildung von Ameisensäure bei Bestrahlung mit Sonnenlicht. Maximale Ausbeute: 54 ng mol Ameisensäure/g Kat. Bester Katalysator 30% Cu-dotierter Quarzdiorit, am besten niedrige Reaktionstemperaturen. Außerdem: [Re(dnb)(CO)₃]₂ (dnb = 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin) und andere Komplexe als Photokatalysatoren von CO₂ zeigen in scCO₂ viel höhere katalytische Aktivität als in Hexan.
- 34 S. Kaneco, Y. Shimizu, K. Ohta, T. Mizuno,
J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry, **1998**, 115, 223-226.
“Photocatalytic reduction of high pressure carbon dioxide using TiO₂ powders with a positive hole scavenger”
TiO₂-Pulver in iso-Propanol suspendiert, reduziert CO₂ Bei Bestrahlung mit einer Xenon-Lampe zu Methan als Hauptprodukt. iso-Propanol fungiert dabei als Scavenger, Optimierung ergab 1.3 μmol Methan/ g Ti bzw. 0.43 μmol/ g Ti/h bei hohem CO₂-Druck.
- 35 B.-J. Liu, T. Torimoto, H. Yoneyama,
J. Photochem. & Photobiol. A: Chemistry, **1998**, 113, 93-97.
“Photocatalytic reduction of CO₂ using surface-modified CdS
Die photokatalytische Reduktion von CO₂ an CdS-Patikeln führt zu Formiat und CO; in welchem Verhältnis diese Produkte gebildet werden, hängt vom verwendeten Solvens ab. Größere Dielektrizitätskonstanten vom Solvens erhöhen dieses Verhältnis, genau so wie die Verwendung von Thiolen, die die Oberfläche von CdS

- photocatalysts in organic solvents"**
- 36 K. Koike, H. Kazuhide, I. Hisao, W. Masakazu, R. Jeremy, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani,
Organometallics **1997**, 6, 5724-5729.
"Key Process of the Photocatalytic Reduction of CO₂ Using [Re(4,4'-X₂-bipyridine)(CO)₃PR₃]⁺ (X = CH₃, H, CF₃; PR₃ = Phosphorus Ligands): Dark Reaction of the One-Electron-Reduced Complexes with CO₂"
- 37 S. G. Zhang, Y. Fujii, H. Yamashita, K. Koyano, T. Tatsumi, M. Anpo,
Chem. Letters, **1997**, 659-660.
"Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 mesoporous zeolites at 328 K"
- 38 H. Yamashita, A. Shiga, S.-I. Kawasaki, Y. Ichihashi, S. Ehara, M. Anpo,
Energy Conversion and Management, **1995**, 36, 617-20.
"Photocatalytic synthesis of CH₄ and CH₃OH from CO₂ and H₂O on highly dispersed active titanium oxide catalysts"
- 39 E. Fujita, B. S. Brunschwig, T. Ogata, S. Yanagida,
Coord. Chem. Rev., **1994**, 132, 195-200.
"Toward photochemical carbon dioxide activation by transition metal complexes"
- 40 T. Ogata, K. Hiranaga, Y. Wada, S. Yanagida,
Trans. Mat. Res. Soc Japan, **1994**, 15A (Biomaterials, Organic and Intelligent Materials), 107-10.
"Visible-light induced photocatalytic fixation of CO₂ into benzophenone using poly(p-phenylene) as a photocatalyst"
- 41 T. Mizuno, H. Tsutsumi, K. Ohta, A. Saji, H. Noda,
- modifizieren.
- Komplexe des Typs [Re(4,4'-X₂-bipyridine)(CO)₃PR₃]⁺ (X = CH₃, H, CF₃) sind Photokatalysatoren zur Reduktion von CO₂ zu CO. Quantenausbeuten zwischen 0,16 und 0,20. CF₃-Substituenten verringern katalytische Aktivität. Die mit Triethanolamin zunächst gebildeten einfach reduzierten Re-Spezies reagieren mit CO₂ im Dunklen mit einer Geschwindigkeitskonstante von 3.5×10^{-4} - $1.9 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Je höher die Geschwindigkeit dieses Schrittes ist, umso höher ist die Quantenausbeute der CO-Bildung.
- Ti-MCM-41 and Ti-MCM-48 sind mesoporöse Zeolite, die CO₂/H₂O bei 328 K bei Bestrahlung in CH₃OH überführen. Die photocatalytische Aktivität ist viel höher als mit „bulk“ TiO₂.
- Hoch-disperses TiO₂ als Photokatalysator, UV-Licht ergab CH₄ and CH₃OH aus CO₂ and H₂O, sowie C₂-Produkte, CO und O₂. Die Aktivität hängt zusammen mit der Bildung von angeregten CT-Triplett-Zuständen, wie (Ti³⁺-O⁻) auf der Oberfläche.
- a) Nickel- und Kobalt-Komplexe mit 14-gliedrigen Tetraazamakrozyklen katalysieren die Reduktion von CO₂ zu CO. Andere supramolekulare Systeme als Photokatalysatoren vorgestellt:
b) Ru(bpy)₂(bpy-L10M)4+ (bpy = 2,2'-Bipyridin, bpy-L10 = 1-(2,2'-Bipyridin-6-ylmethyl)-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan, M = H₂, N)
b) System bestehend aus Terphenyl als Photosensibilisator, einem makrozyklischen Kobalt-Komplex als an Elektronenrelais und einem tert. Amin als Opferelektronendonator
- CO₂ und Benzophenon ergeben mit Poly(p-phenylen) als heterogenem Photokatalysator und Triethylamin als Opferdonor Benzilsäure, DMF als Solvens; Mechanismusdiskussion.
- Photoreduktion zu Ameisensäure und Methanol in superkritischem CO₂. Wasser als „hole scavenger“.

- Chem. Letters*, **1994**, 1533 - 1536.
- “Photocatalytic reduction of CO₂ with dispersed TiO₂/Cu powder mixtures in supercritical CO₂”**
- 42 R. Ziessel,
“Photocatalysis: reduction of carbon dioxide and water-gas-shift reaction photocatalyzed by 2,2'-bipyridine or 1,10-phenanthroline cobalt(II), ruthenium(II), rhenium(I) and iridium(III) complexes”
- Catalysis by Metal Complexes*, **1993**, 14, (Photosensitization and Photocatalysis Using Inorganic and Organometallic Compounds), 217-45.
- 43 B. R. Eggins, J. T. S.; Irvine, E. P. Murphy, J. Grimshaw,
J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1988**, 1123-1124.
- “Formation of two-carbon acids from carbon dioxide by photoreduction on cadmium sulphide”**
- 44 R. Maidan, I. Willner
J. Am. Chem. Soc. **1986**, 108, 8101-8102.
- “Photoreduction of CO₂ to CH₄ in Aqueous Solutions Using Visible Light”**
- 45 J. M. Lehn,
Int. Congr. Catal. Proceedings, **1984**, 1 163-183.
- “Artificial photosynthesis and solar energy conversion. Catalytic photochemical water splitting and carbon dioxide reduction”**
- Cu-Beladung erhöht katalytische Aktivität.
- Review mit 89 Zitaten, guter Zugang zu älterer Literatur
- Wässrige CO₂-Lösung liefert bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht an kolloidalem CdS Glyoxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure und Formaldehyd.
- “Ältere Arbeit“: Photosensibilisierte Reduktion von CO₂ kann mit Photogeneriertem Ru(bpz)⁺ in Gegenwart von kolloidalem Ru erreicht werden: Einelektronenübertragung von Komplex auf kolloidales Ru. Vo hier aus guter Zugang zu relevanten Arbeiten davor.
- Frühes Review von einem der Pioniere auf diesem Gebiet. Homogene oder heterogene Katalysatoren; Re-Komplexe reduzieren zu CO, Polypyridylkomplexe zu HCOOH.