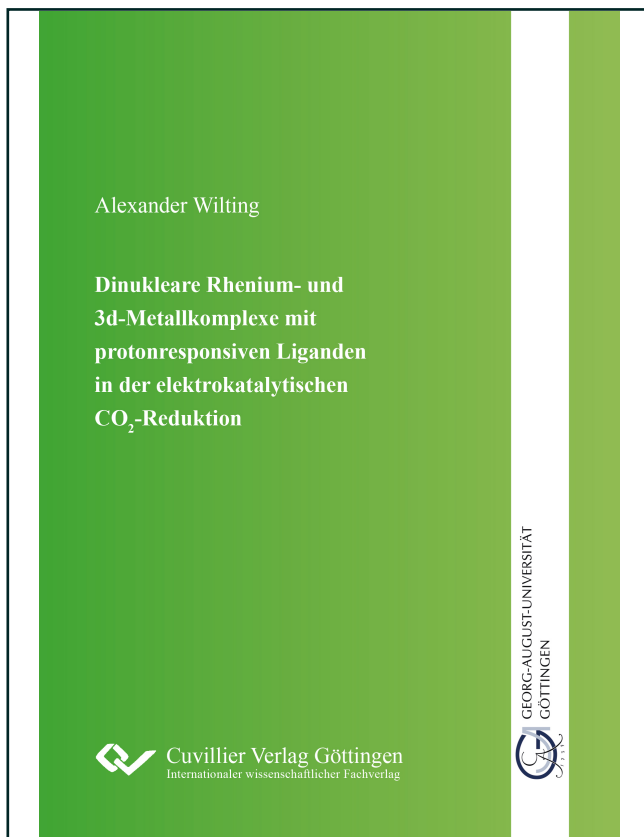




Alexander Wilting (Autor)

Dinukleare Rhenium- und 3d-Metallkomplexe mit protonresponsiven Liganden in der elektro-katalytischen CO₂- Reduktion



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/7800>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentzsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen, Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	11
1.1. Kooperativität von Metallionen in Metalloenzymen	11
1.2. Der protonengekoppelte Elektronentransfer (<i>PCET</i>).....	11
1.2.1. Elektrochemische Messungen zur Untersuchung von Redoxreaktionen	13
1.2.2. <i>PCET</i> von Übergangsmetallkomplexen	15
1.3. Anwendungen von <i>PCET</i> -Reaktionen in der Katalyse.....	21
1.3.1. Beschreibung von Elektrokatalysatoren zur CO ₂ -Reduktion mittels elektrochemischen Messungen	22
1.3.2. Elektrokatalysatoren für die CO ₂ -Reduktion basierend auf 3d-Metallkomplexen	24
1.3.3. Die <i>fac</i> -[Re ^I (CO) ₃ Cl(L ^{NN})]-Komplexe.....	27
2. Aufgabenstellung	33
3. Ergebnisse und Diskussion.....	35
3.1. Synthese der potentiellen Liganden.....	35
3.1.1. Synthese phenolbasierter Liganden mit zwei benachbarten Bindungsstellen ...	35
3.1.2. HL ^b : Molekülstruktur im Festkörper und dynamisches Verhalten in Lösung ...	36
3.1.3. Synthese naphthalindiolbasierter Liganden mit zwei benachbarten Bindungsstellen	40
3.2. Komplexe mit 3d-Metallionen.....	42
3.2.1. Kupfer- und Zinkkomplexe	42
3.2.1.4. <i>PCET</i> -Reaktion	49
3.2.2. Kobalt- und Eisenkomplexe	54
3.3. Nachweis und Quantifizierung der Reduktionsprodukte der elektro-katalytischen CO ₂ -Reduktion.....	59
3.3.1. Ein einfacher Nachweis von CO mittels modifizierten Myoglobin-Test	59
3.3.2. Nachweis von CO und H ₂ mittels der Gaschromatographie (GC)	59
3.3.3. Quantifizierung von Formaldehyd und Ameisensäure über die Stichprobe mit Chromotropsäure.....	60
3.3.4. <i>CPE</i> -Experimente in deuterierten Lösungsmitteln.....	61
3.3.5. IR-SEC-Experimente in MeCN unter CO ₂ -Atmosphäre.....	61
3.4. Elektrokatalytische CO ₂ -Reduktion.....	62
3.4.1. Kobalt- und Eisenkomplexe	62
3.5. Rheniumkomplexe	66



3.5.1. Synthese und Charakterisierung	66
3.5.2. Optische Spektroskopie.....	68
3.5.3. Elektrochemische Charakterisierung	70
3.5.4. CO ₂ -Reduktionskatalysatoren der ersten Generation	81
3.5.5. CO ₂ -Reduktionskatalysatoren der zweiten Generation: Unterdrückung der unproduktiven NH-Bindungsspaltung	88
3.5.6. Ausblick auf Rheniumkomplexe der dritten Generation	93
4. Zusammenfassung und Ausblick.....	95
5. Experimentelles	98
5.1. Allgemeine Erörterungen	98
5.2. Ligandsynthesen.....	100
5.2.1. Synthese von 5- <i>tert</i> -Butyl-2-(ethoxymethoxy)-1,3-(dipinacolboron-2-yl)benzol (2).....	100
5.2.2. Synthese der geschützten Ligandvorstufen 4a-c	100
5.2.3. Synthese von 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-di(6-(1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)phenol (HL^a):	102
5.2.4. Synthese von 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-di(6-(1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)pyridin-2-yl)phenol (HL^b)	103
5.2.5. Synthese von 4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-di(6-(1-(methyl)1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)pyridin-2-yl)phenol (HL^c).....	104
5.2.6. Synthese der Ligandvorstufen 6a-c	104
5.2.7. Synthese von 8-(Hydroxy)-2,7-bis(6-(1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)1-naphthol (H₂L^d).....	106
5.2.8. Synthese von 8-(Hydroxy)-2,7-bis(6-(1-(methyl)1 <i>H</i> -imidazol-2-yl)pyridin-2-yl)1-naphthol (H₂L^f)	107
5.3. Komplexsynthesen	107
5.3.1. Synthese der Zinkkomplexe I , II und III	107
5.3.2. Synthese der Kupferkomplexe IV , V und VI	109
5.3.3. Synthese der Rheniumkomplexe VII , VIII und IX	110
5.3.4. Synthese der Kobaltkomplexe X und XI	111
5.3.5. Synthese der Eisenkomplexe XII , XIII und XIV	111
5.4. Experimentelle Angaben	112
5.4.1. IR-SEC-Messungen	112
5.4.2. CPE-Experimente zur CO ₂ -Reduktion	112
5.5. Kristallographische Daten	114



6. Anhang	117
6.1. Ergänzende Abbildungen und Diskussionen	117
6.1.1. Diskussion der katalytischen Aktivität von VII und VIII bezüglich einer Auftragung von i_c/i_p gegen $v^{-1/2}$	125
6.2. Abkürzungsverzeichnis	127
6.3. Übersicht über alle nummerierten Verbindungen	130
7. Wissenschaftliche Beiträge	132
8. Literaturverzeichnis	133