

M. Sc. Arend Rösel

(e-mail: arend.roesel@uni-rostock.de)

Mechanistische Studien an katalytischen Reaktionen in der Elektrosynthese

In dieser Arbeit wurden Kombinationen elektrochemischer und katalytischer Reaktionen aus einer mechanistischen Sichtweise heraus an vier Beispielen untersucht. Die Einblicke in diese Details erweitern dabei das allgemeine Verständnis der Reaktionen und eröffnen die Möglichkeit ihrer gezielten Verbesserung. Die ersten beiden Beispiele befassen sich mit der elektrokatalytischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid. Die untersuchten Katalysatoren sind mangan- und eisenbasierte Komplexe und generieren Kohlenstoffmonoxid mit sehr guten faradayschen Ausbeuten. Hier konnte jeweils ein Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden, der Vergleiche zu verwandten photokatalytischen und gängigen elektrokatalytischen Systemen erlaubt. Im dritten Beispiel wird die elektrochemische Variante der Newman-Kwart-Umlagerung untersucht und gezeigt, wie induzierte Elektronenlöcher als Katalysatoren dienen können. Auch hier wurde ein Reaktionsmechanismus und ein Modell für die Vorhersagbarkeit der Reaktion bezüglich unbekannter Edukte aufgestellt. Im vierten Beispiel werden die nötigen Schlüsselschritte beleuchtet, um ein Aryliodid als Mediator von einem Ex-cell-Prozess in einem katalytischen In-cell-Prozess zu überführen.

In this work, combinations of electrochemical and catalytic reactions were investigated from a mechanistic point of view on four examples. The insights into these details expand the general understanding of the reactions and open up the possibility of their direct improvement. The first two examples deal with the electrocatalytic reduction of carbon dioxide. The investigated catalysts are manganese- and ironbased complexes that generate carbon monoxide with very good faradaic yields. A reaction mechanism could be proposed, which allows comparisons to related photocatalytic and established electrocatalytic systems. The third example examines the electrochemical variant of the Newman-Kwart rearrangement and shows how induced electron holes can serve as catalysts. Here a reaction mechanism and a model for the predictability of the reaction regarding unknown substrates was established. In the fourth example, the required key steps to transfer an aryl iodide as a mediator from an ex-cell-process to a catalytic in-cell-process are highlighted.