

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: Elektrochemie & Katalyse

Betreuer: Prof. Dr. Robert Francke

Patrick Enders

(e-mail: patrick.enders@catalysis.de)

Das synergistische Zusammenspiel zwischen Elektrosynthese und Photokatalyse

Diese Arbeit befasst sich mit der Untersuchung synergistischer Effekte zwischen Elektrosynthese und Photokatalyse. In einer ersten Studie wurde ein etablierter Mediator aus der indirekten Elektrolyse in die homogene Photokatalyse überführt. Anhand einer systematischen Studie wurde ein Konzept erarbeitet, das als Blaupause für weitere Transfers genutzt werden kann, und somit das breite Katalysatorportfolio der Elektrosynthese für die photokatalytische Anwendungen zugänglich macht. Die zweite Studie beschäftigt sich mit der Vorhersage von Lebenszeiten angeregter Zustände in Radikalanionenphotokatalysatoren, was mittels computergestützter Simulationen erreicht wurde. Diese wurden mit experimentellen Daten und Literaturwerten korreliert, um die Gültigkeit des Konzepts zu evaluieren. Darüber hinaus konnten die Redoxpotentiale im Grund und angeregten Zustände mithilfe dieser semiempirischen Methode bestimmt werden. In einer dritten Studie wurde mit der Newman-Kwart-Umlagerung (NKR) eine konkrete Reaktion betrachtet, für die bereits thermische, palladiumkatalysierte, homogen photokatalytische und elektrochemische Verfahren bekannt sind. Dieses Portfolio wurde um eine heterogen photokatalytische Variante erweitert. Anhand von mechanistischen Untersuchungen konnte ein Radikalkationenmechanismus nachgewiesen werden. Zudem wurden Gemeinsamkeiten und Unterschiede zum bestehenden elektrochemischen Verfahren herausgearbeitet. Dieser Mechanismus liefert ein komplementäres Substratspektrum zur klassischen thermisch aktivierten NKR.

This work focuses on the investigation of synergistic effects between electrosynthesis and photocatalysis. In the first study, an established mediator from indirect electrolysis was transferred to photocatalysis. Based on this example, a concept was developed that can be used as a blueprint for further transfers, thereby allowing to harness the rich portfolio of electromediators for photocatalysis. The second study dealt with the prediction of excited state lifetimes in radical anion photocatalysts, which was achieved using computer-based simulations. These were correlated with experimental and literature values to evaluate the validity of the concept. In addition, the redox potentials in the ground and excited states were determined using this semiempirical method. In a third work, the Newman-Kwart rearrangement (NKR) was considered, a specific reaction for which thermochemical, palladium-catalyzed, homogeneous photocatalytic and electrochemical processes are already known. This portfolio was extended with a heterogeneous photocatalytic variant. Mechanistic investigations revealed that the reaction proceeds via a radical cation mechanism. This mechanism provides a complementary substrate scope to the classical thermally activated NKR.