

# Sonnige Aussichten mit chemischer Photokatalyse

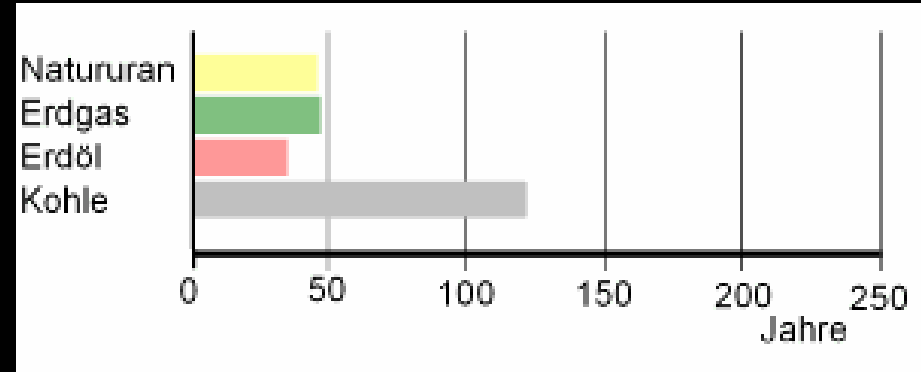
Burkhard König

14. Stuttgarter Chemietage unter dem Motto "Zukunft Chemie"



**University of Regensburg**

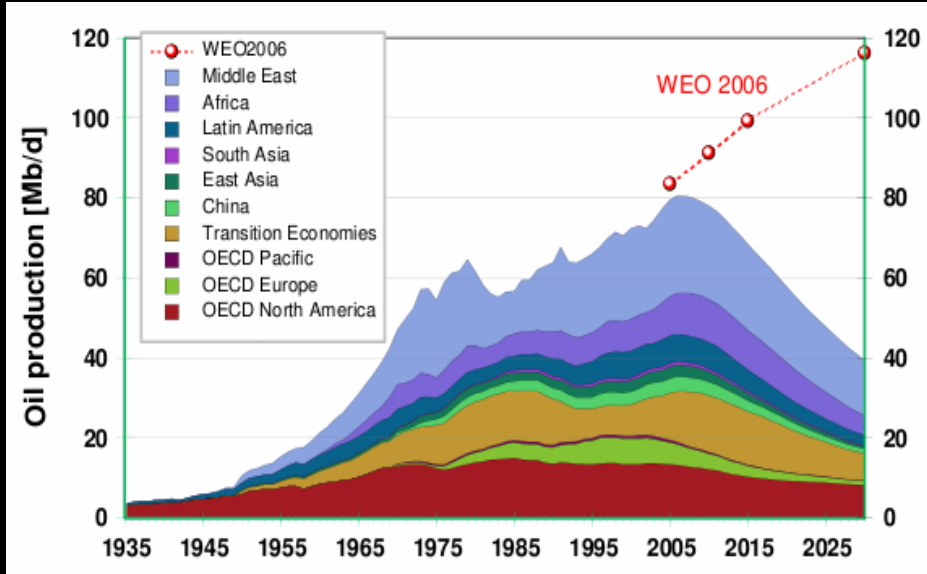
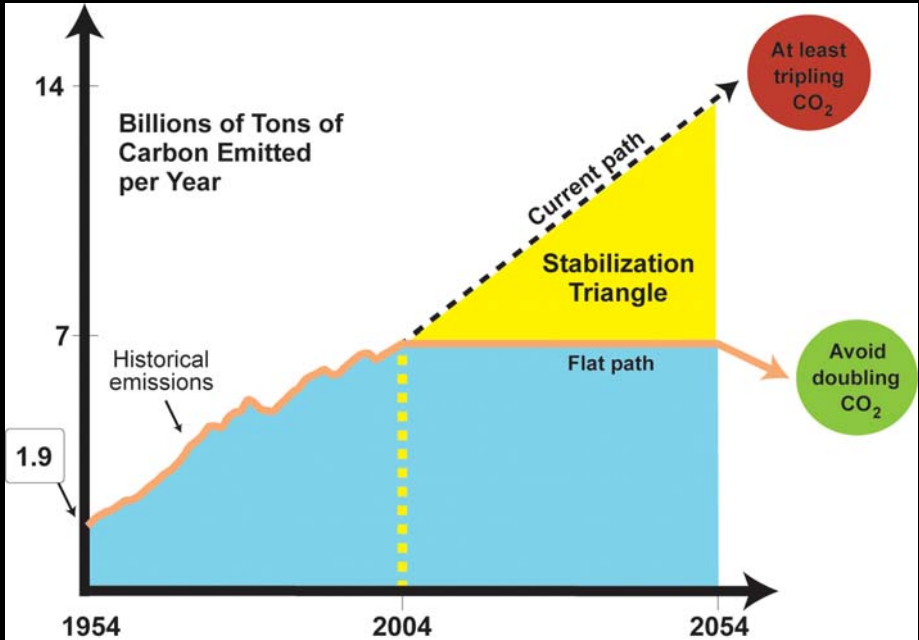




**Pro Sekunde steigt die Weltbevölkerung um 3 Menschen.**

**Für das Jahr 2050 erwartet die UNO eine Weltbevölkerung von 9.2 Milliarden Menschen**

**Die Reichweite unserer fossilen Rohstoffquellen ist begrenzt.**



**Nutzung fossiler Brennstoffe ist mit Kohlendioxid Problematik verknüpft**

**„Peak oil“ Förderung ist erreicht**



**Energieeffizienz**



**Photovoltaik**



**Nachwachsende  
Rohstoffe**



**Natürliche  
Kohlendioxid  
Speicher**



**Wind**



**„Fuel  
Switching“**



**Atomkraft**



**Kohlendioxid  
Abscheidung und  
Einlagerung**



**Energieeffizienz**



**Photovoltaik**



**Nachwachsende  
Rohstoffe**



**Natürliche  
Kohlendioxid  
Speicher**



**Wind**



**„Fuel  
Switching“**



**Atomkraft**



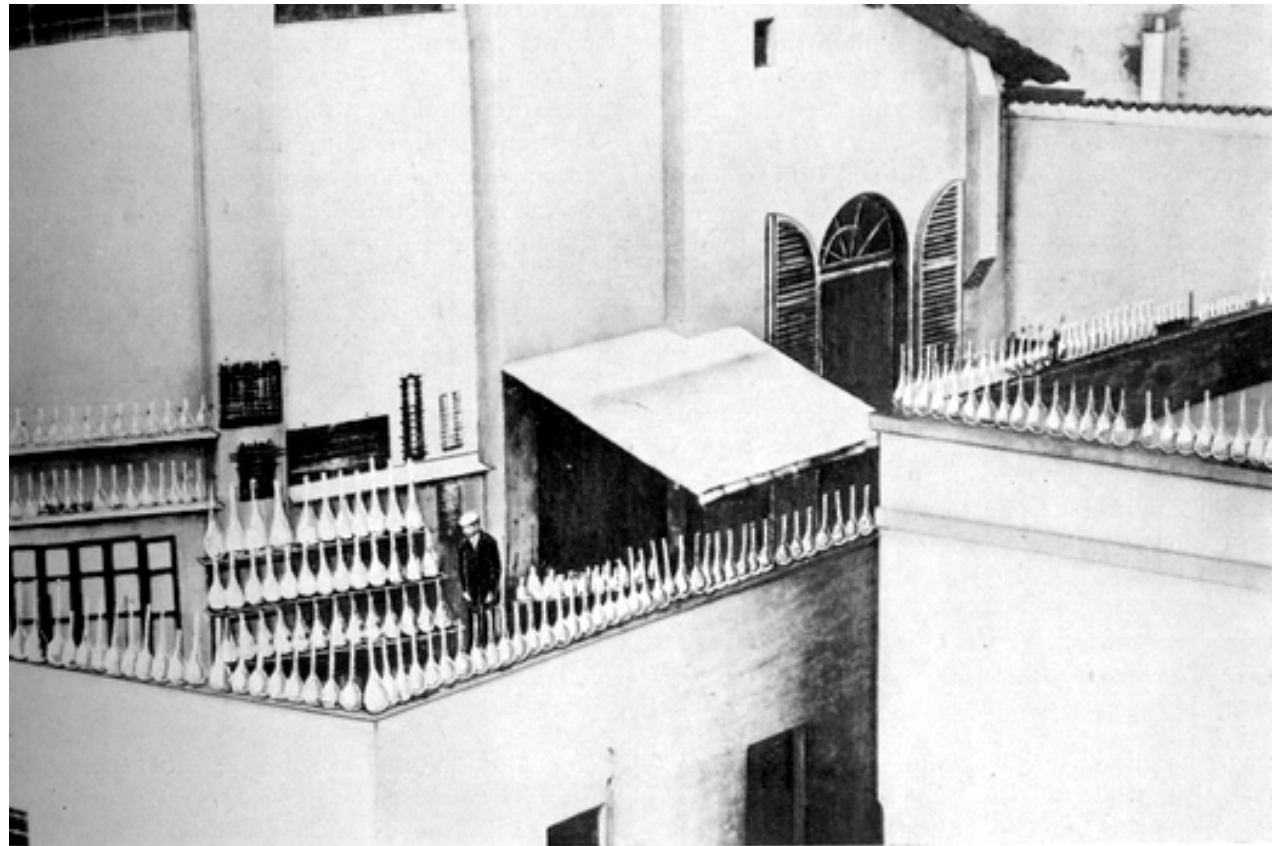
**Kohlendioxid  
Abscheidung und  
Einlagerung**

# Sonnenlicht als Energiequelle für die Chemie

---

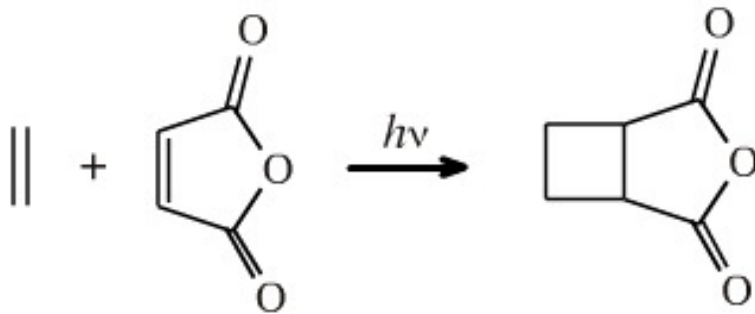
**Biologisches Vorbild:** Photosynthese – *leider sehr komplex*

**Historisches Vorbild:** Giacomo Ciamician (1857–1922)

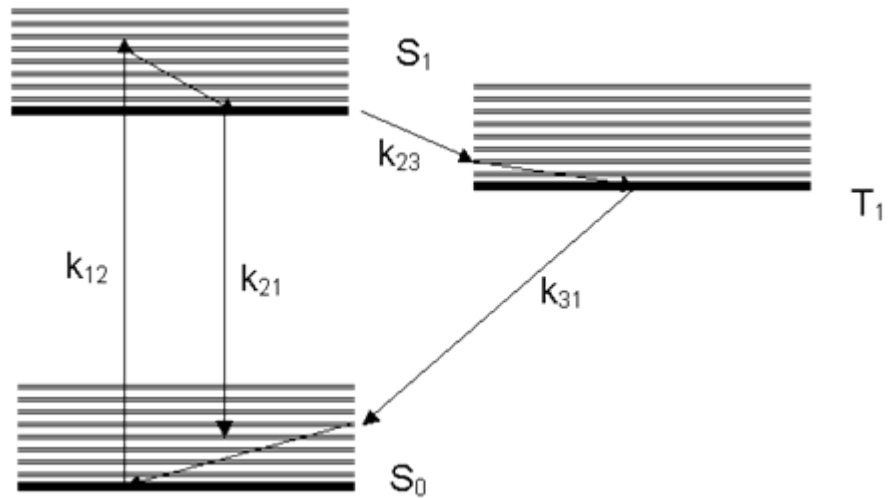


# Wie kommt die Lichtenergie ins Molekül ?

**Direkte Lichtabsorption** führt zu klassischer organischer Photochemie.

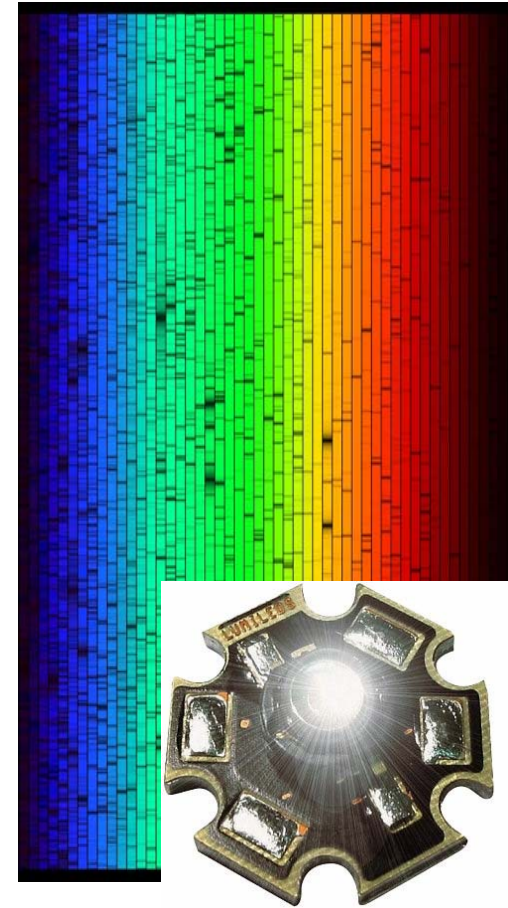
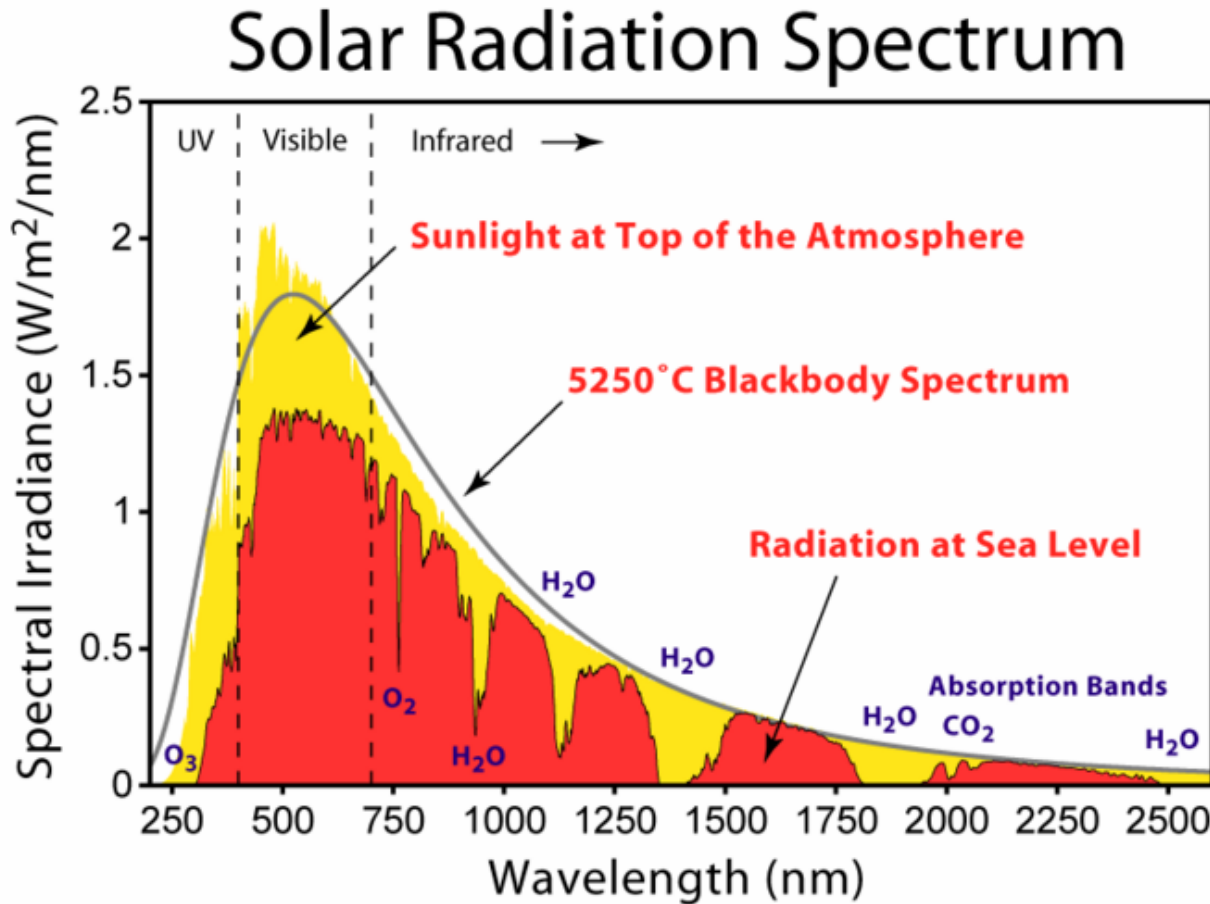


UV Licht,  $-65^{\circ}\text{C}$ , 44 h, 77% Ausbeute



**Problem:** Die meisten organischen Moleküle absorbieren nur UV Licht. Zudem muss meist unter hoher Verdünnung gearbeitet werden und Reaktivitäten und Selektivitäten sind schwer vorhersagbar.

# Sichtbares Licht muss genutzt werden



*Blaues und grünes Licht sollte zur Konversion von Sonnenlicht in chemische Energie bzw. zur Reaktionsbeschleunigung genutzt werden*

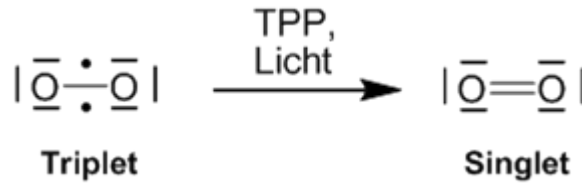
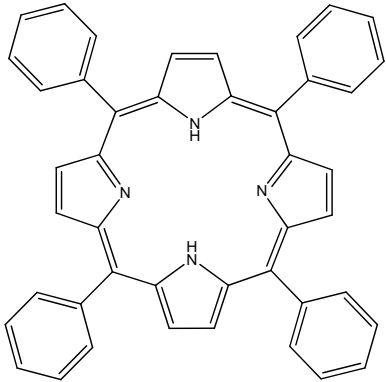


# Wie kommt die Lichtenergie ins Molekül ?

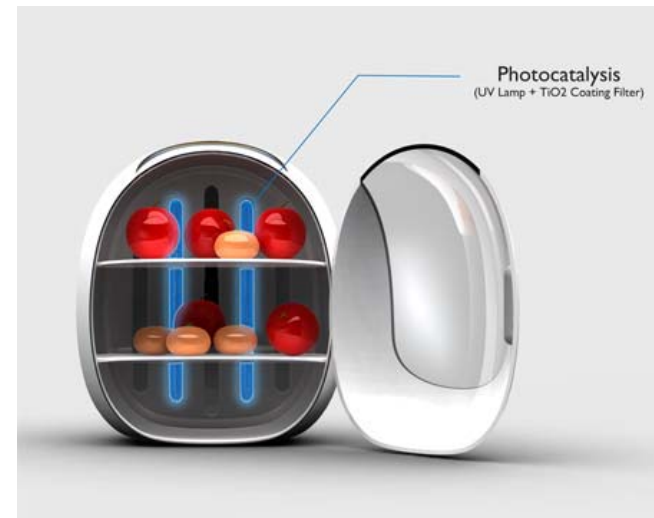
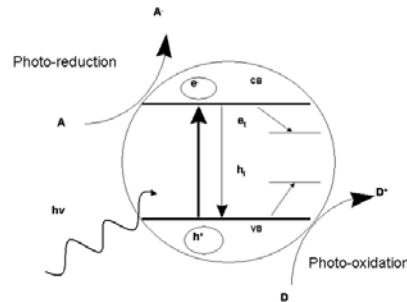
**Sensibilisierung oder chemische Photokatalyse** erschließt auch den Bereich sichtbaren Lichts.

*Klassische Beispiele:*

*Singlet Sauerstofferzeugung durch Tetraphenylporphyrin*



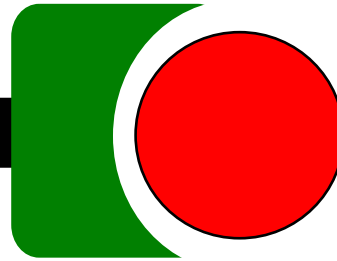
*Photokatalytische Reinigung durch TiO<sub>2</sub>*



# Bauprinzip eines Photokatalysators

---

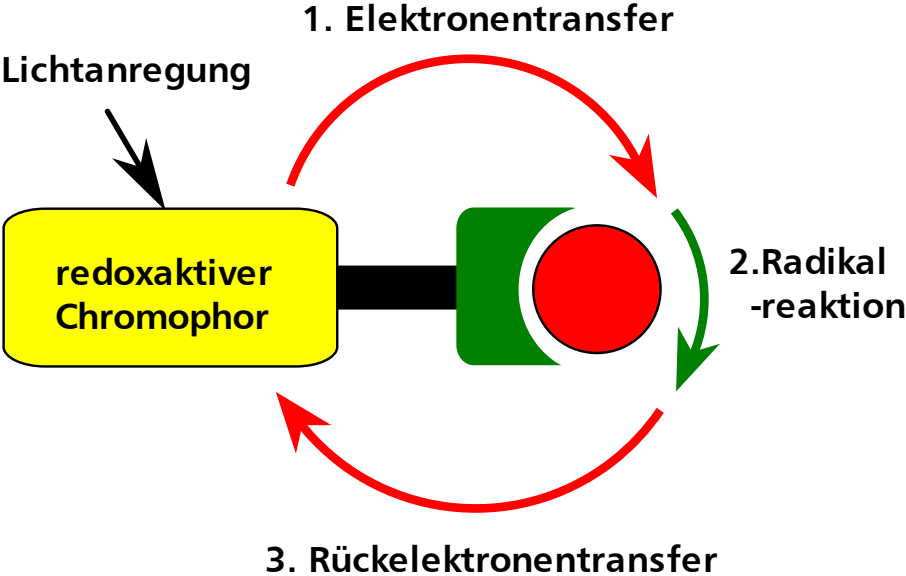
Lichtanregung



Substrat  
Bindungsstelle

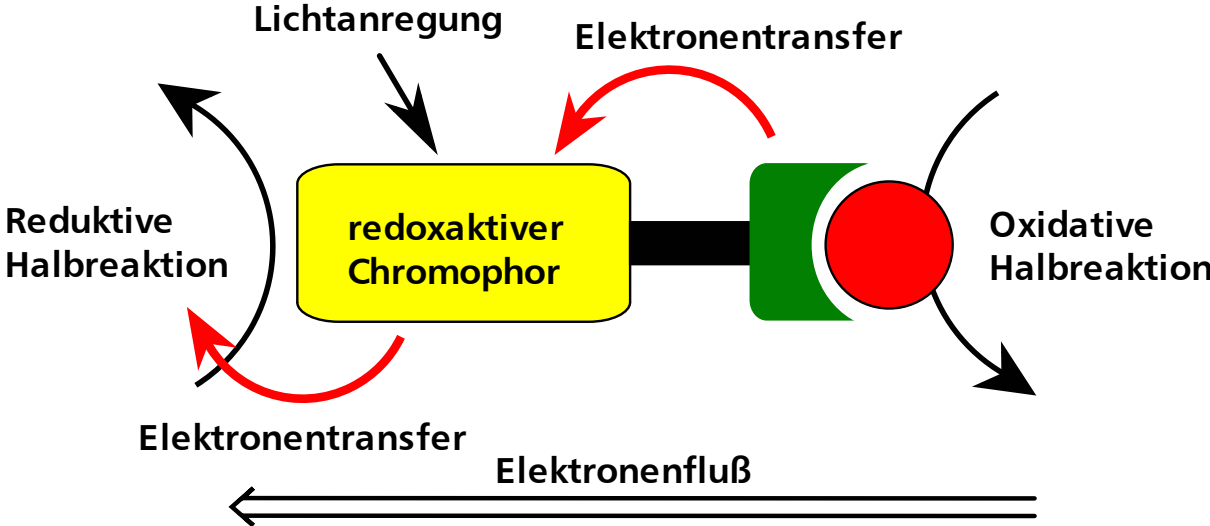
**Ziel:** Intramolekulare effiziente Elektronentransfervorgänge und Kontrolle der Reaktionsselektivität

# Bauprinzip eines Photokatalysators

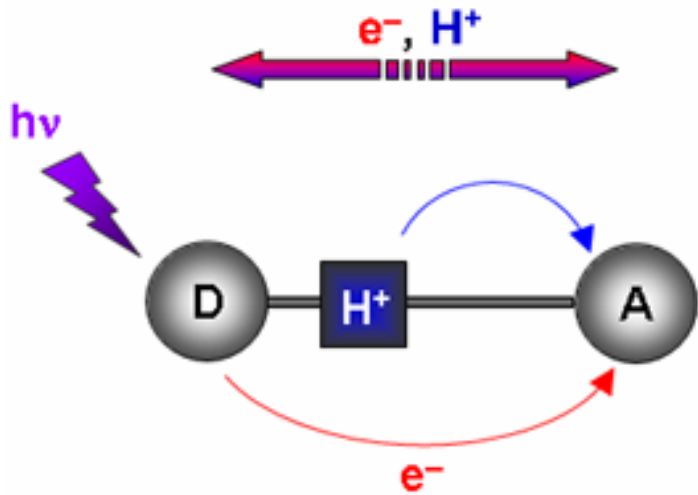


**Katalyse chemischer Reaktionen durch Elektronen**

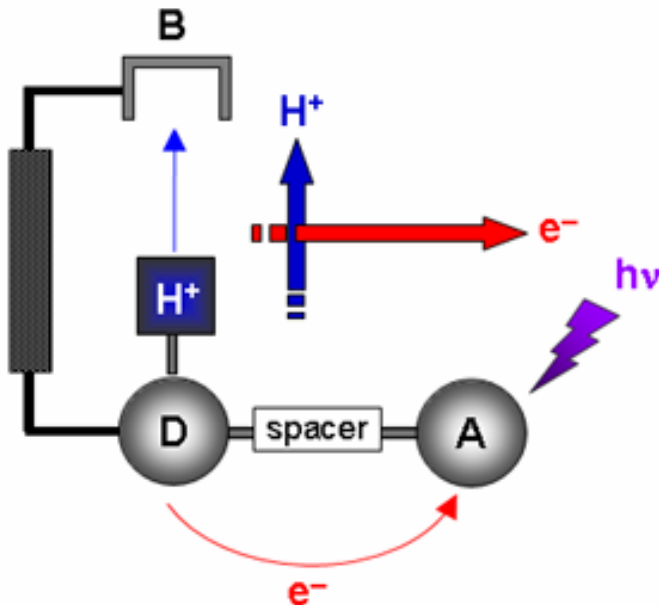
**Kopplung von zwei Redoxreaktionen**



# Gekoppelter Protonen- und Elektronentransfer

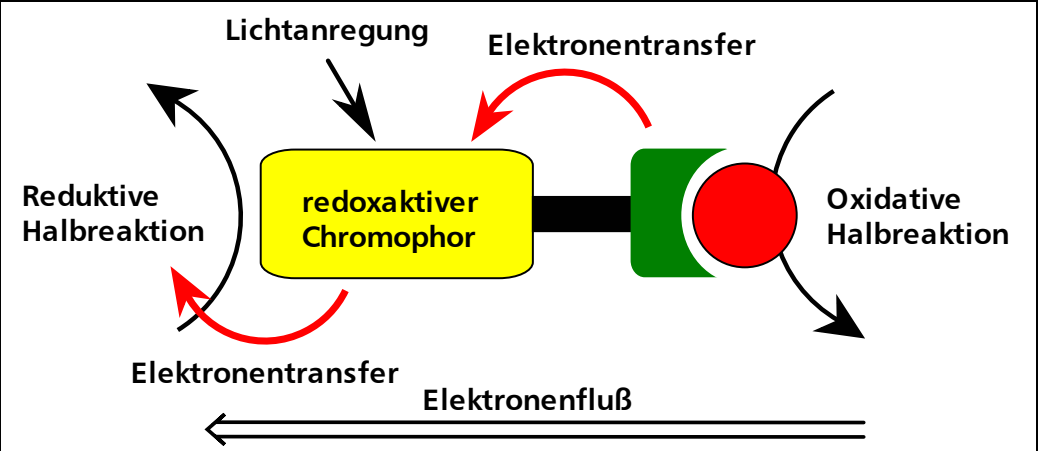
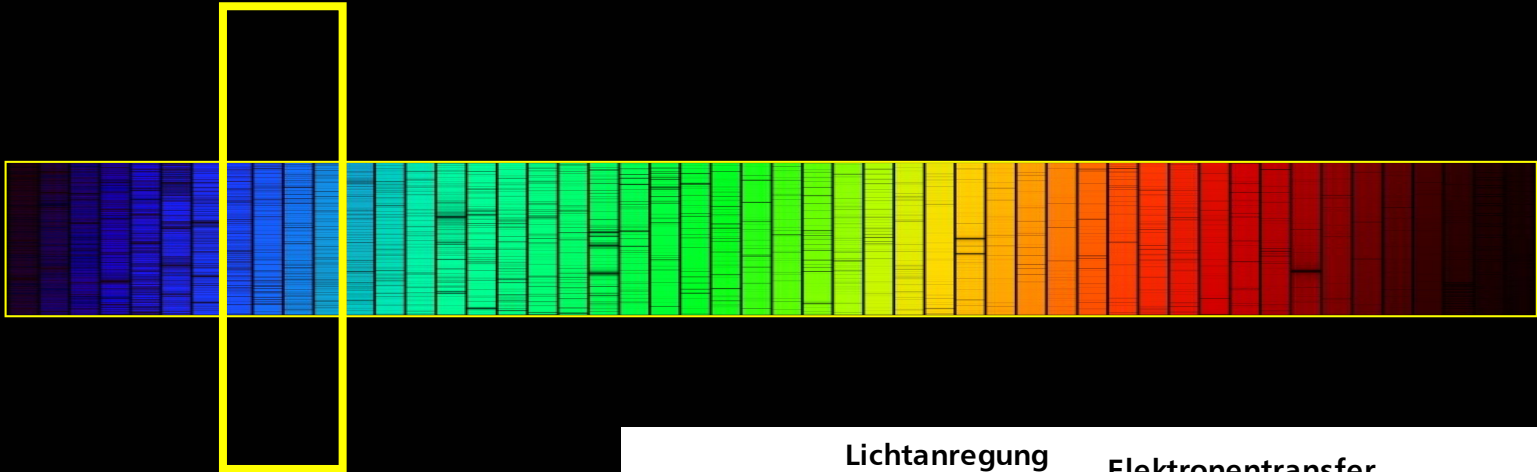


Die photoinduzierte Übertragung von Elektronen ist meist mit der Übertragung von Protonen gekoppelt



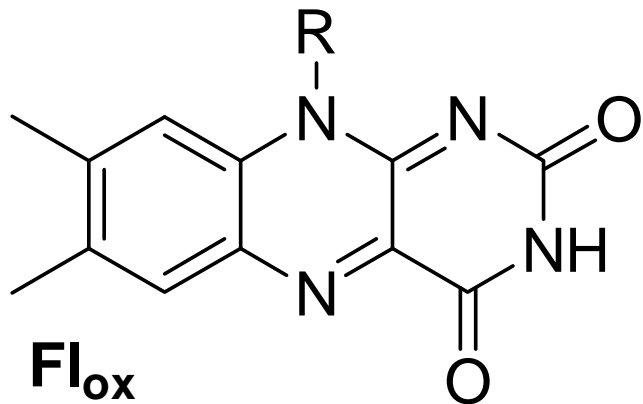
Dies stabilisiert den ladungstrennten Zustand

# Beispiele für chemische Photokatalysen

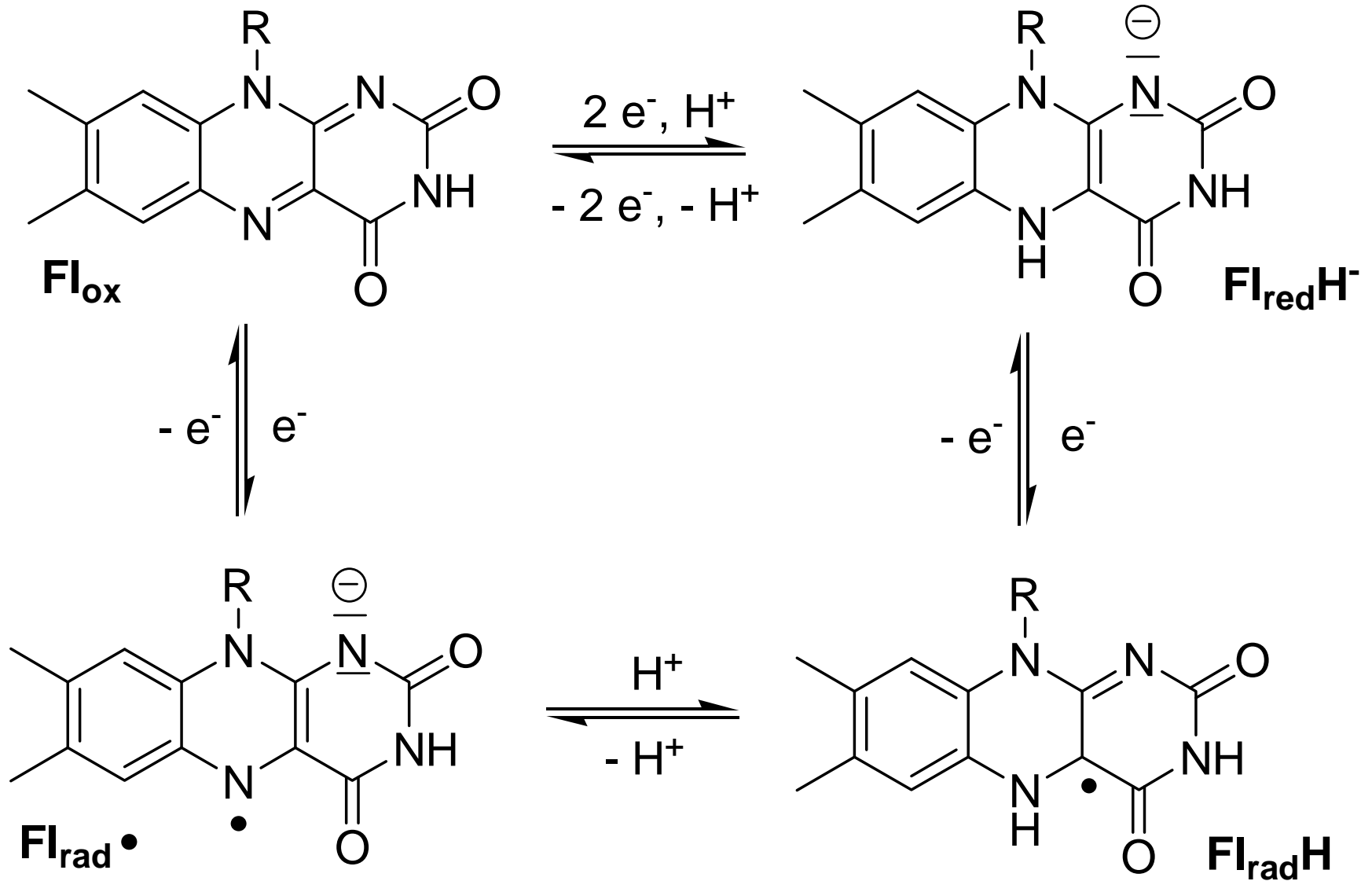


# Riboflavin als chemischer Photokatalysator

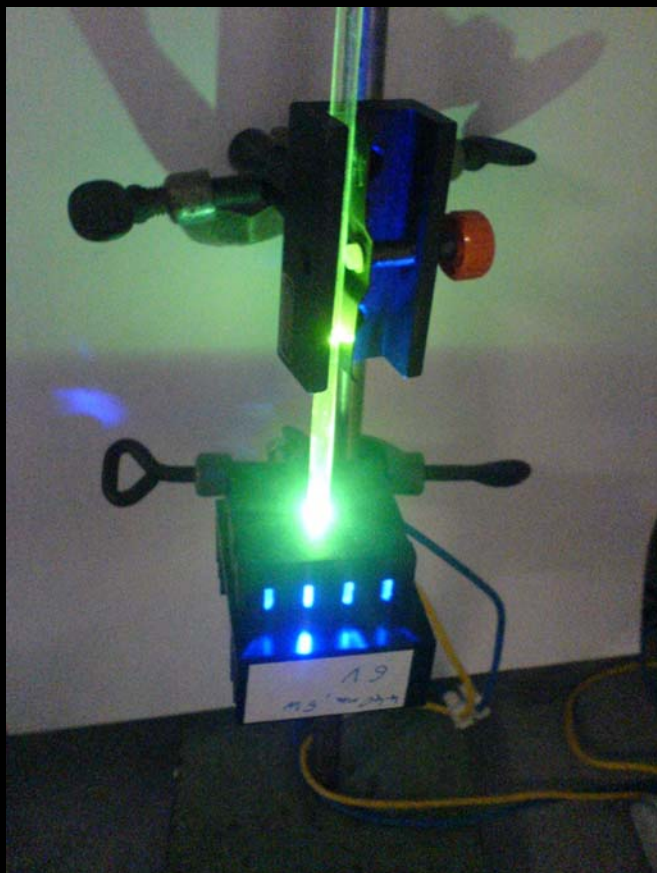
---



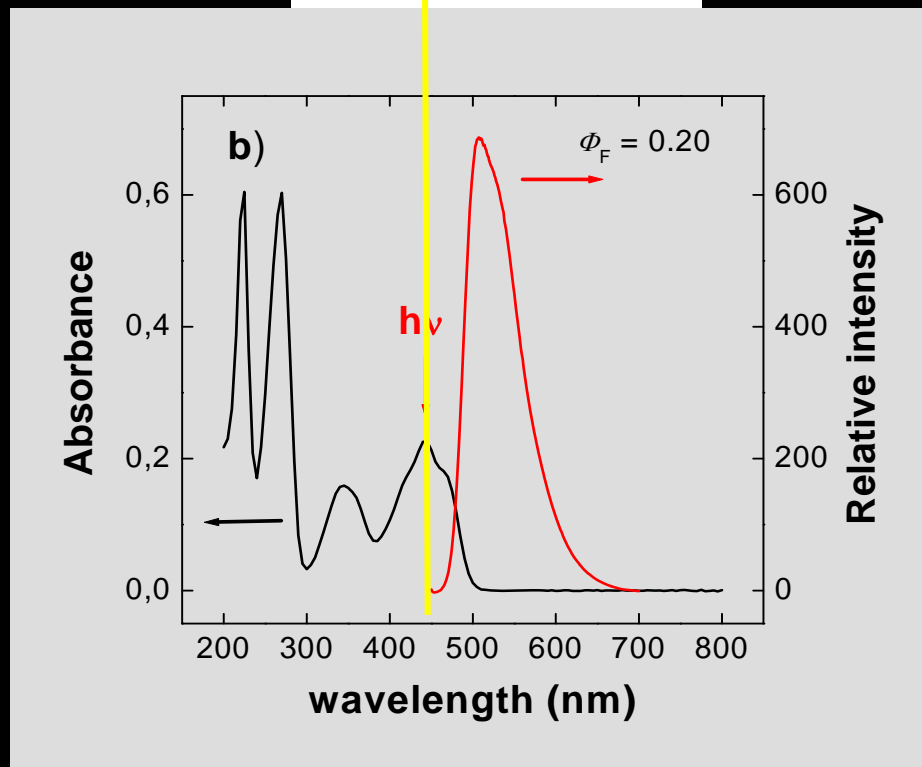
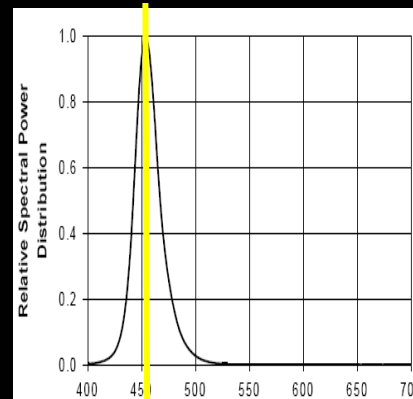
# Redoxzustände des Flavins



# Anregung durch blaues Licht ....

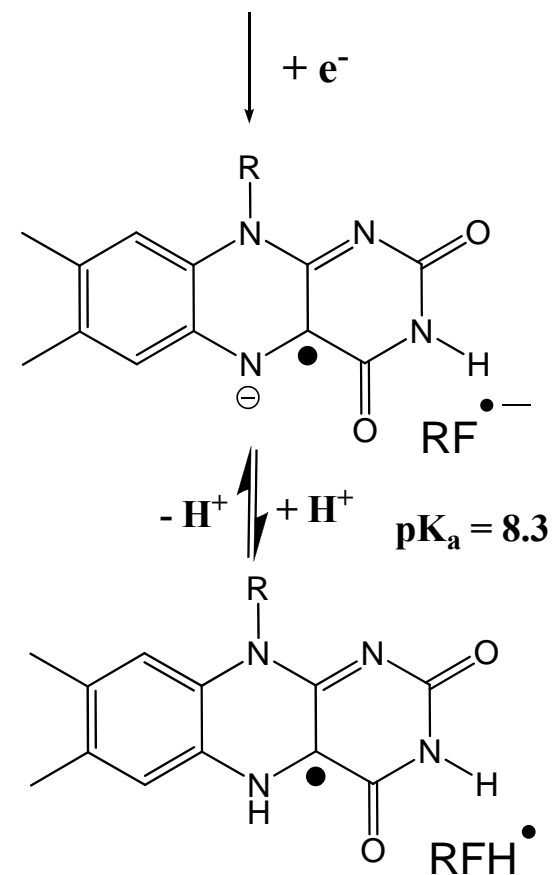
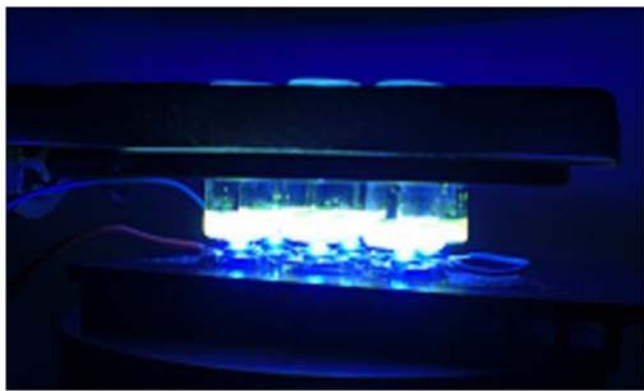
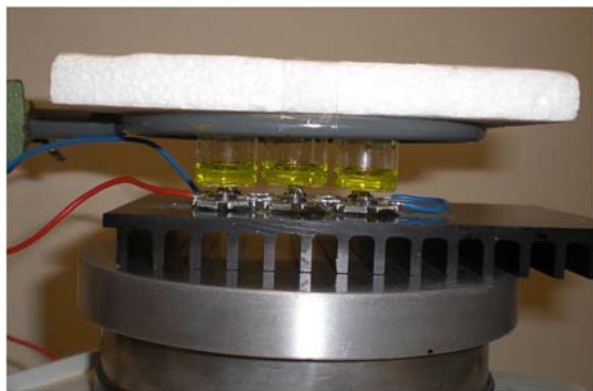
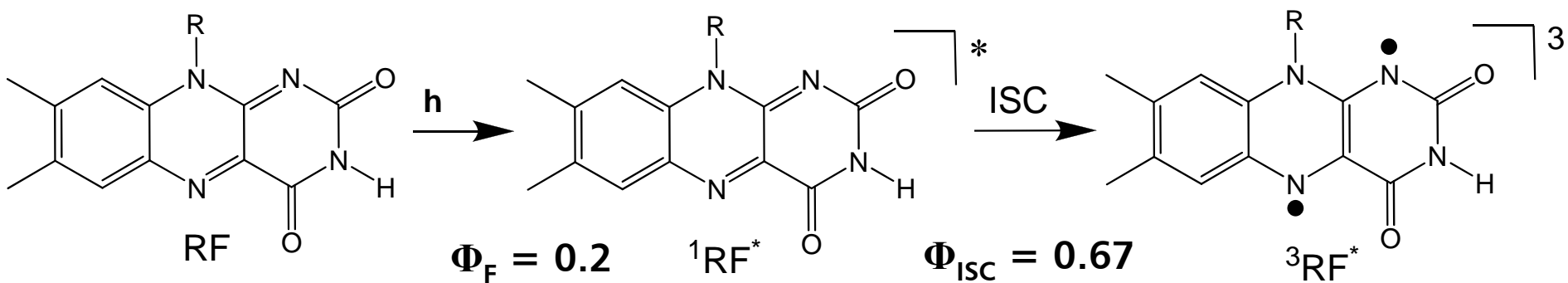


$E^{00} \sim 240 \text{ kJ/mol} \sim 2.5 \text{ eV}$

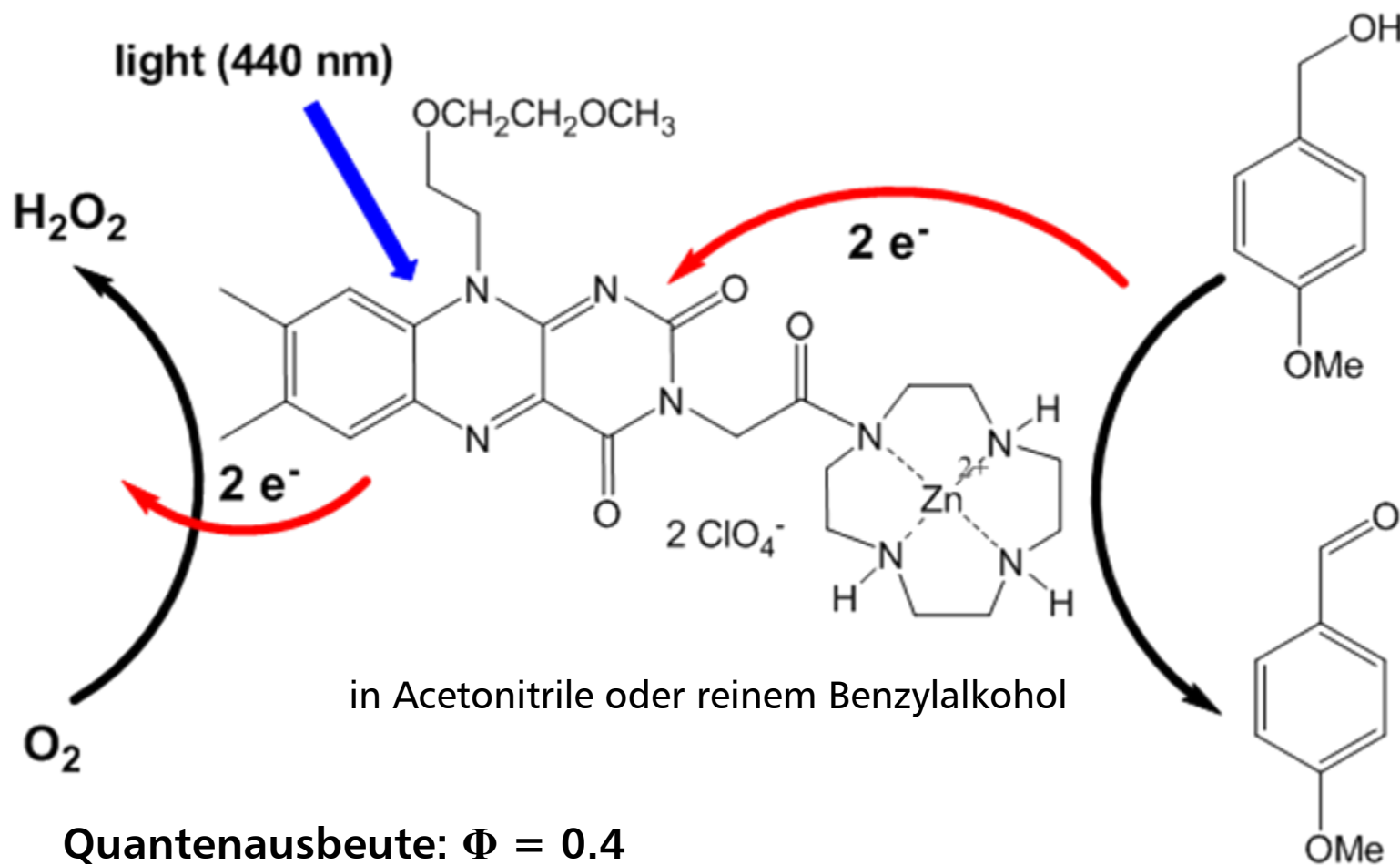




# ...löst die Photoreaktion aus



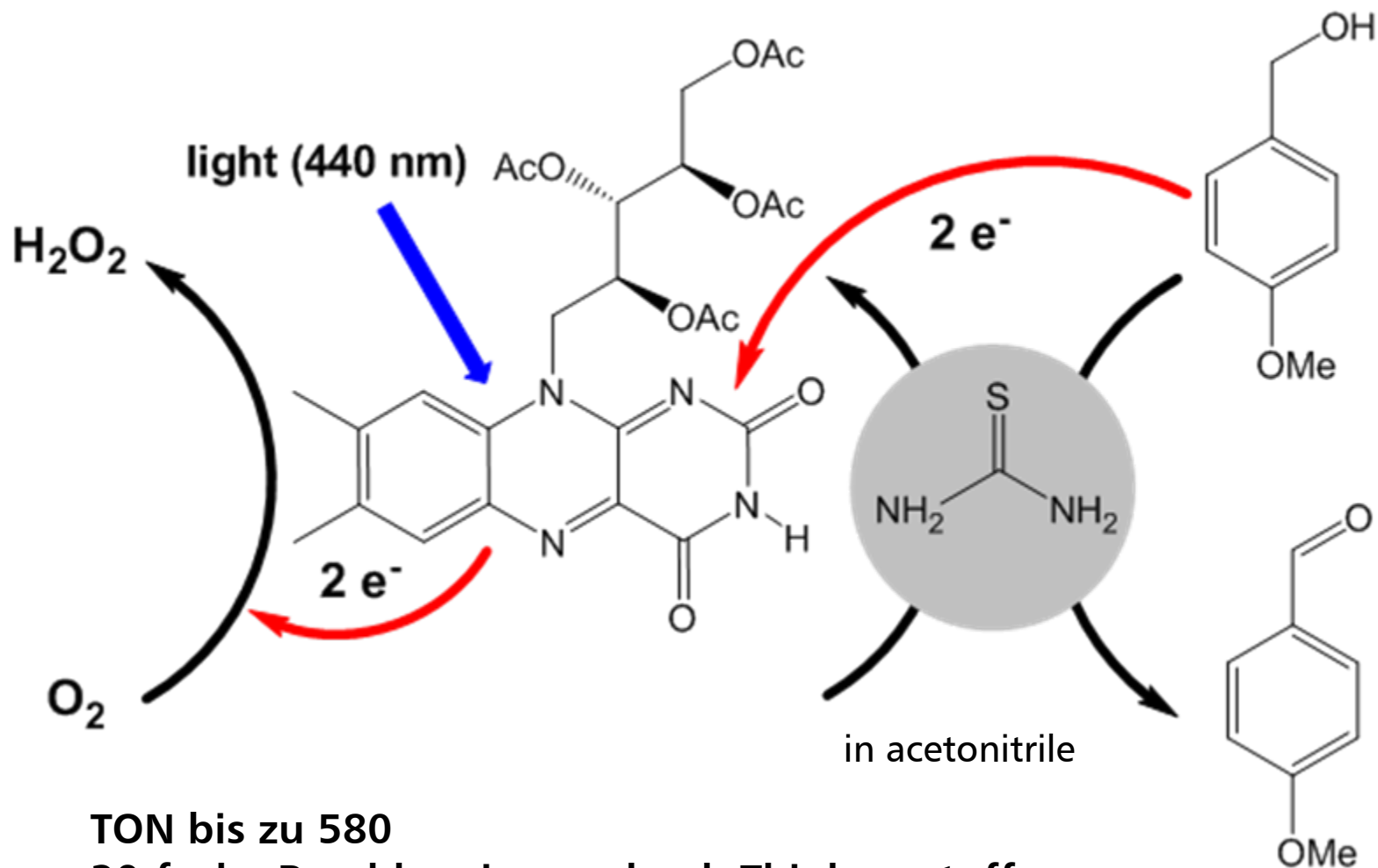
# Oxidation von Benzylalkoholen



Quantenausbeute:  $\Phi = 0.4$

Turn over number: 20

# Oxidation von Benzylalkoholen

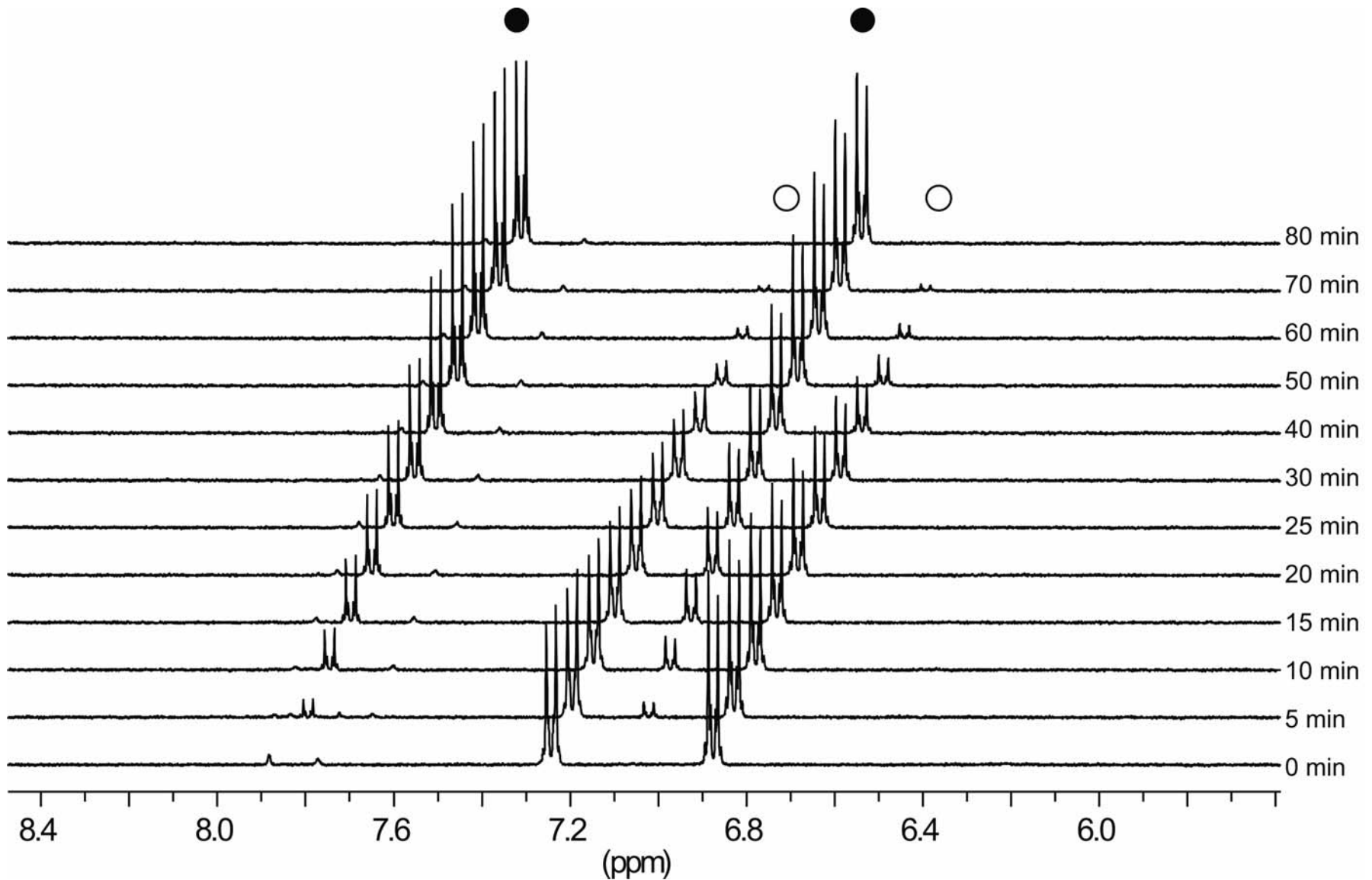


TON bis zu 580

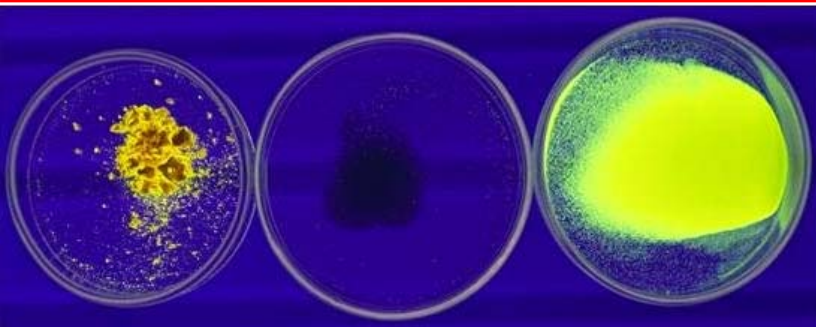
30-fache Beschleunigung durch Thioharnstoff

# Sehr saubere Reaktion

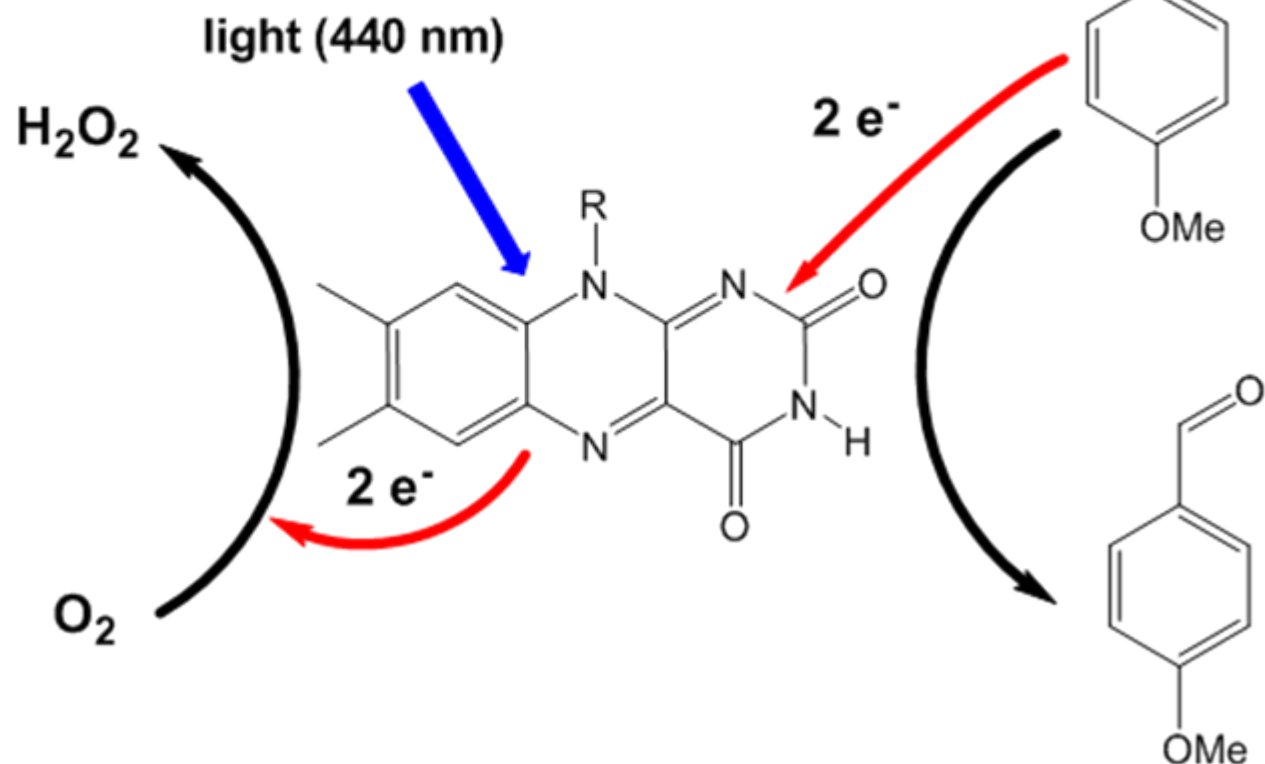
---



# Auf Kieselgel immobilisierte Katalysatoren



immobilisiertes  
Flavin



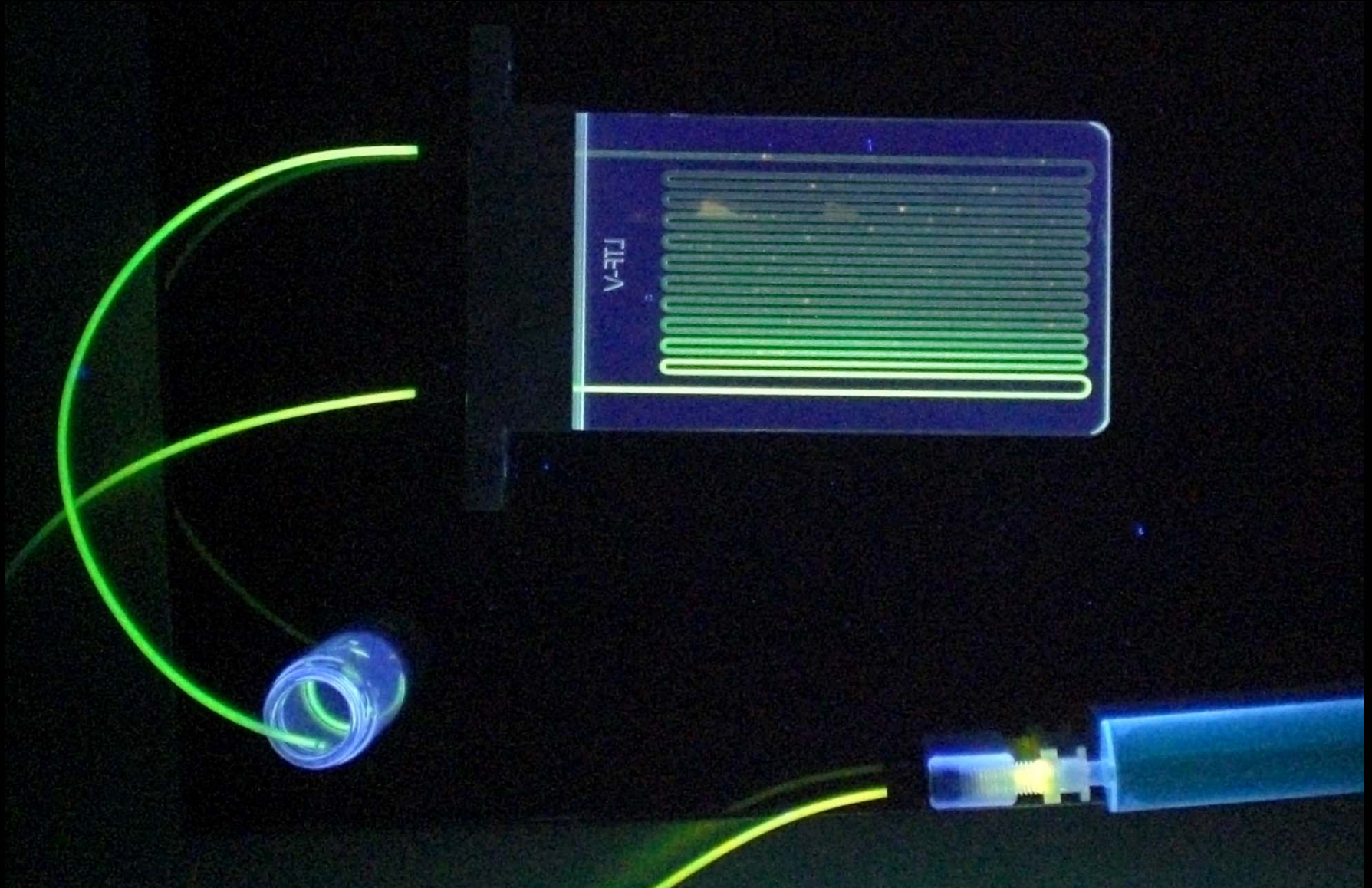
TOF > 800 h<sup>-1</sup>

in Wasser

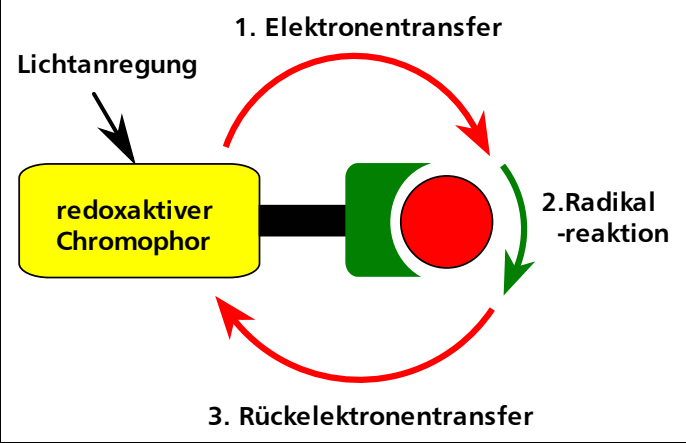
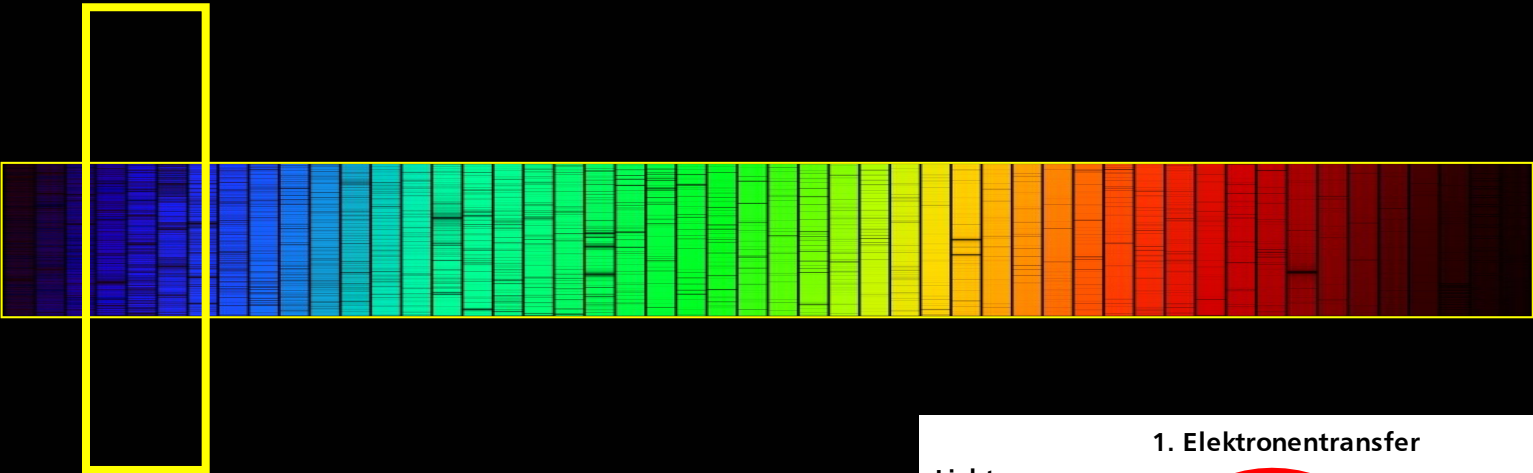
2 mM aAlkohol,  
10 mol% RFT,  
Kompletter Umsatz  
in 3 Minuten

# Photomikroreaktoren

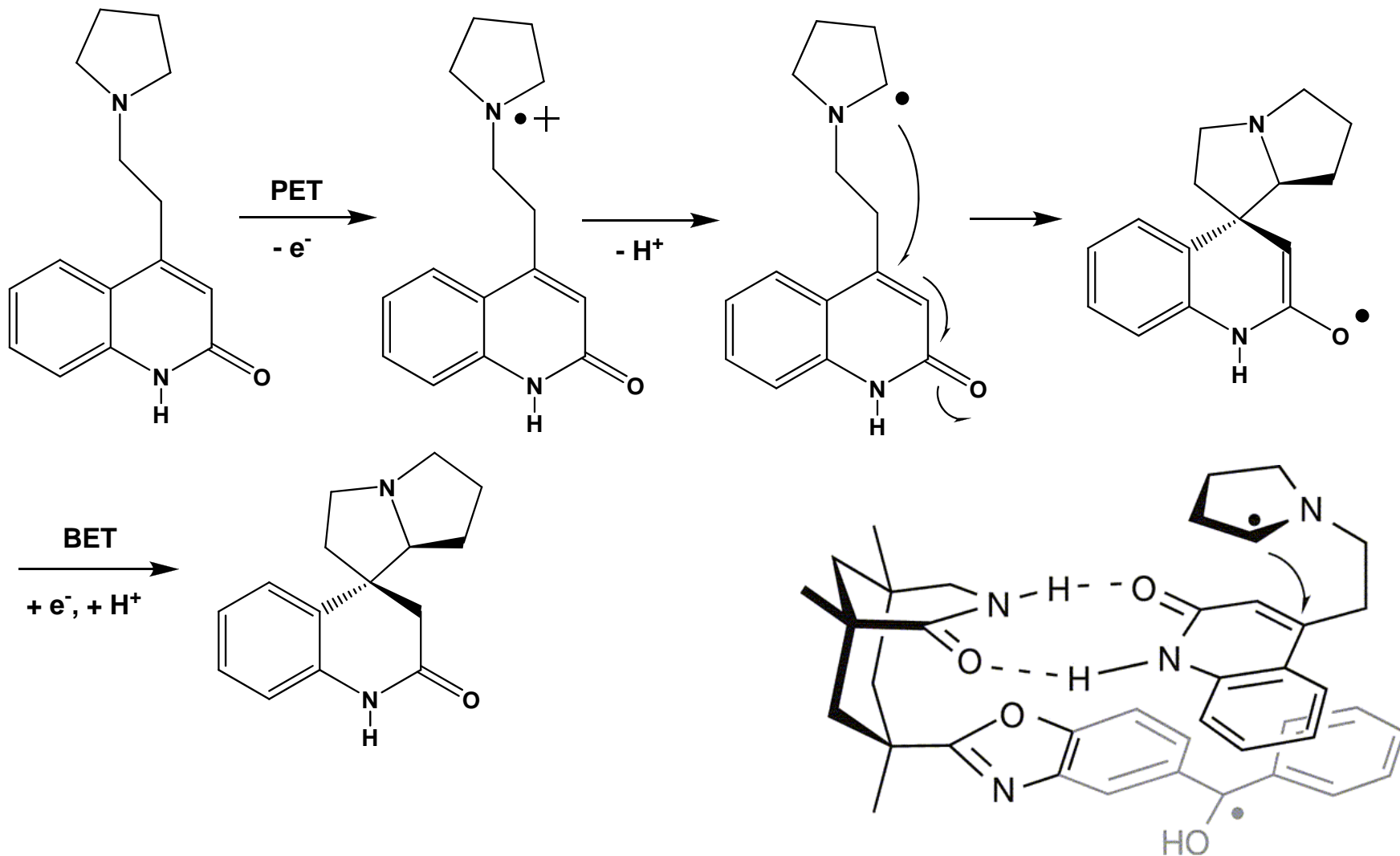
---



# Beispiele für chemische Photokatalysen

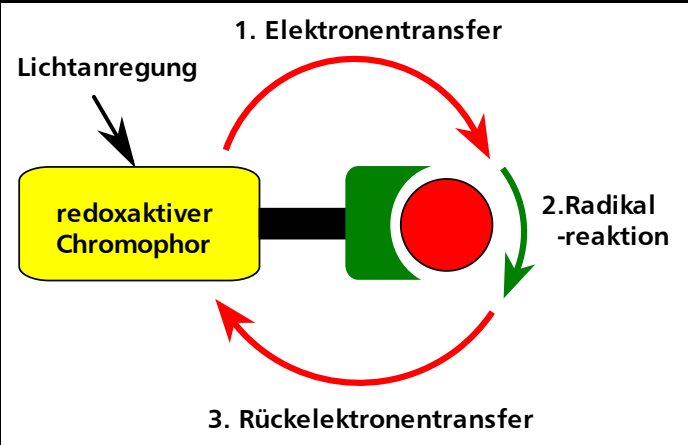
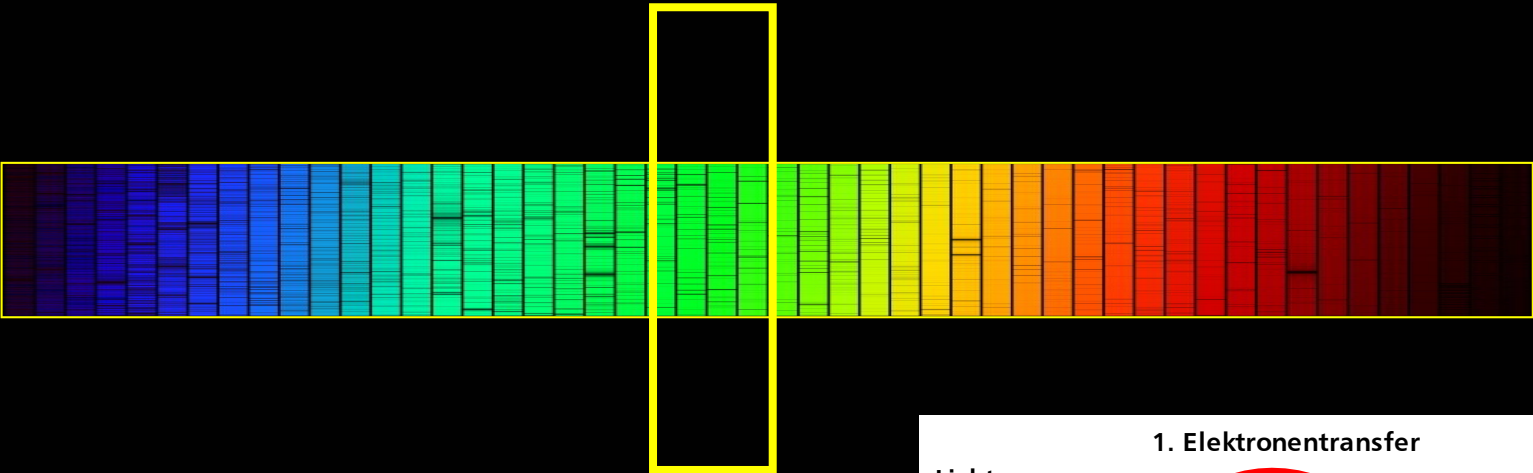


# Photokatalytische enantioselective Synthese

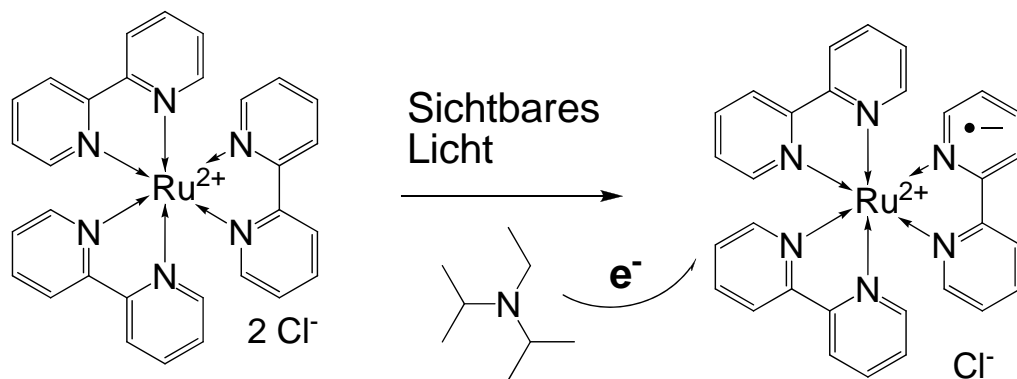
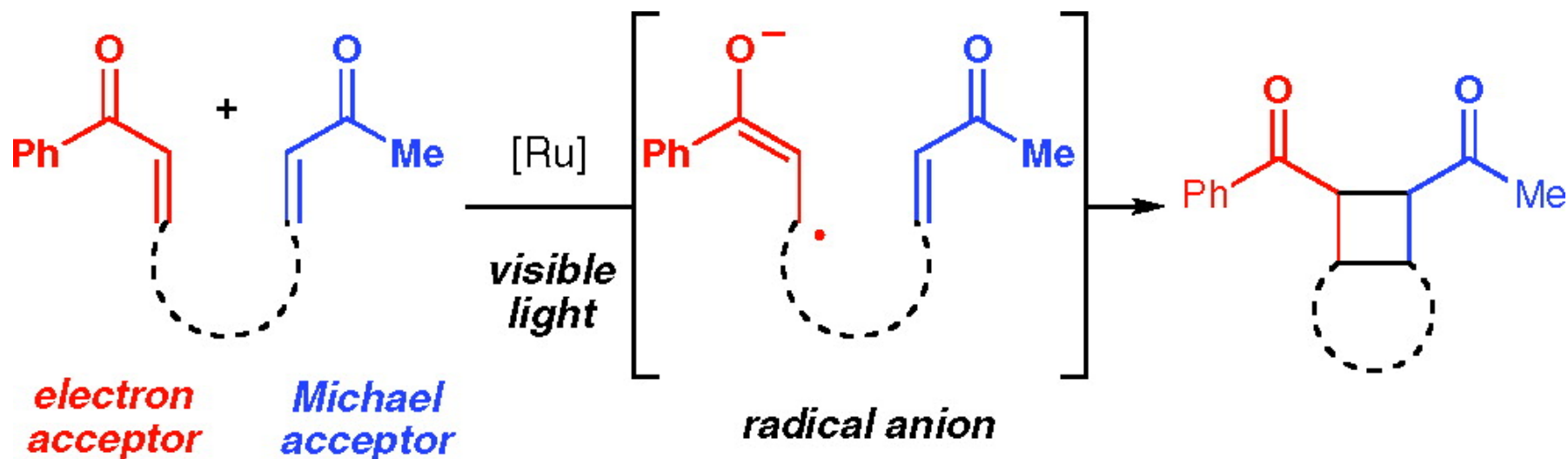




# Beispiele für chemische Photokatalysen



# [2+2] Cycloaddition mit sichtbarem Licht

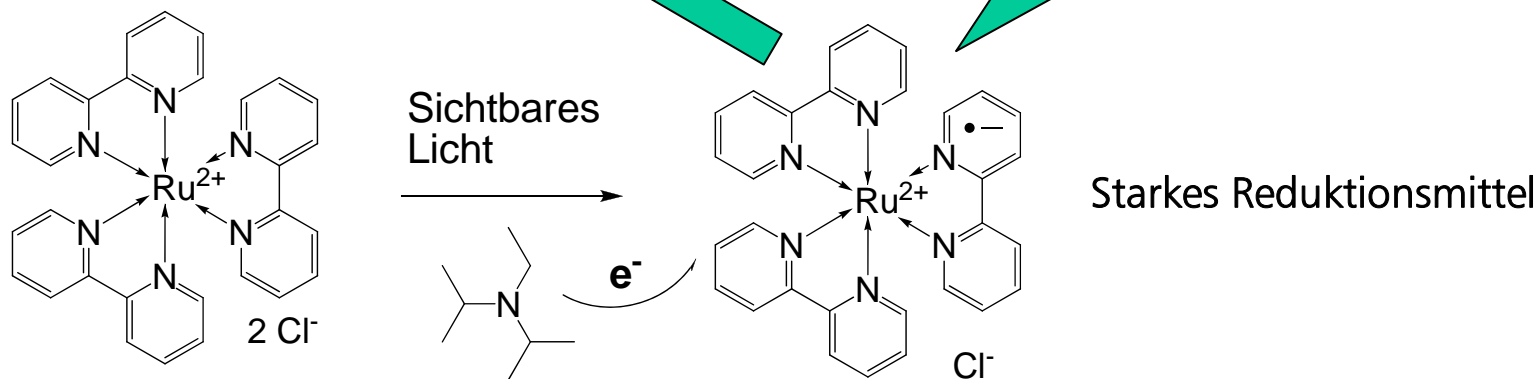
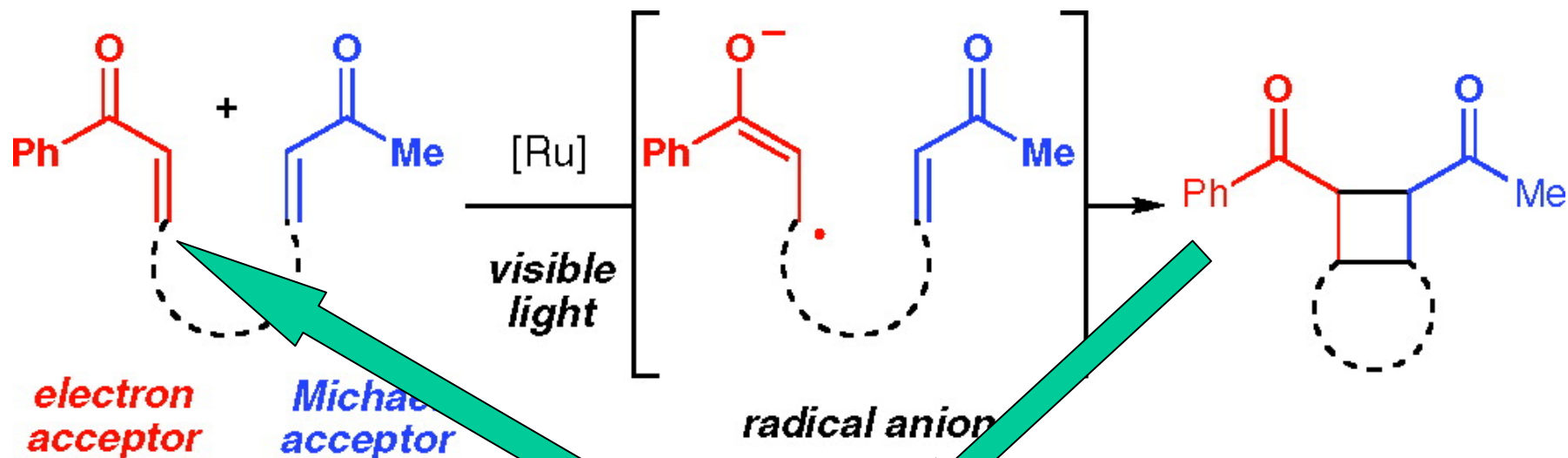


[Ru] = Ru(bipy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>, Hünig base



M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886;  
J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, ASAP, DOI: 10.1021/ja903732v

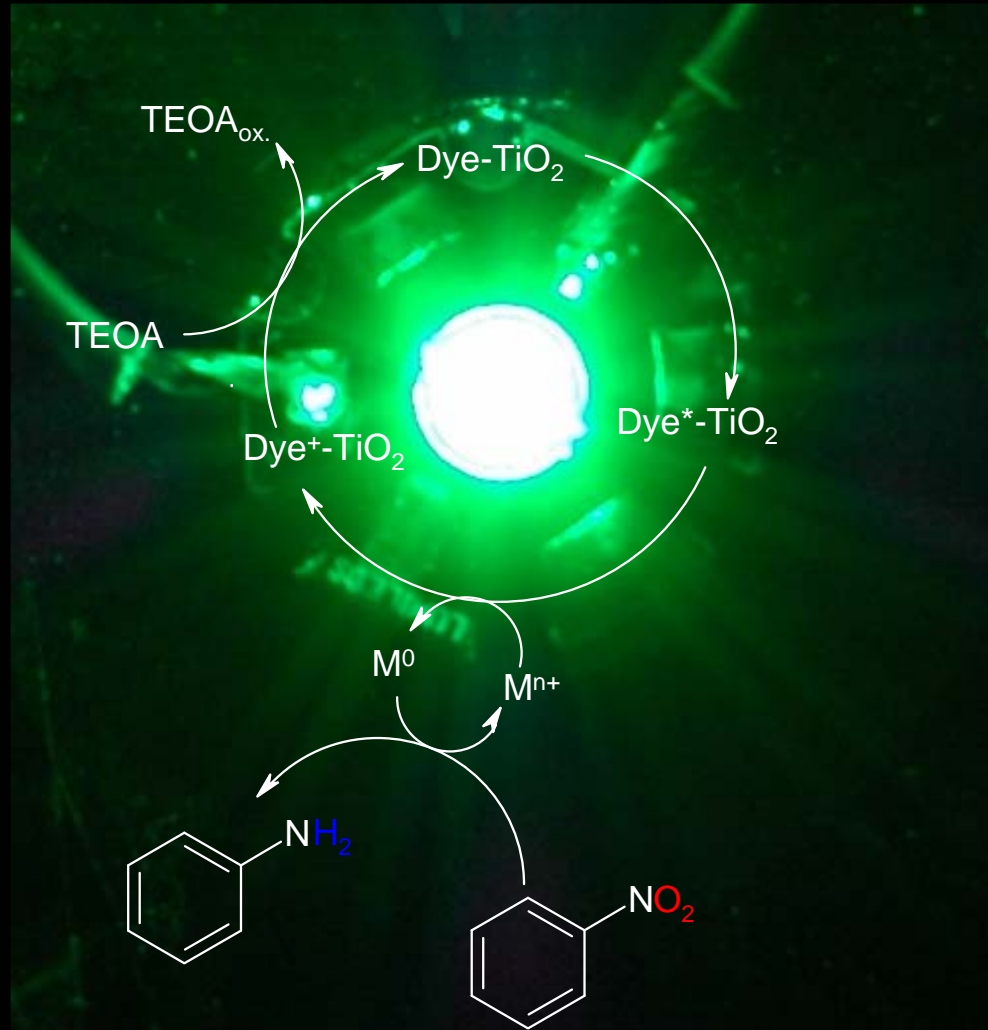
# [2+2] Cycloaddition mit sichtbarem Licht



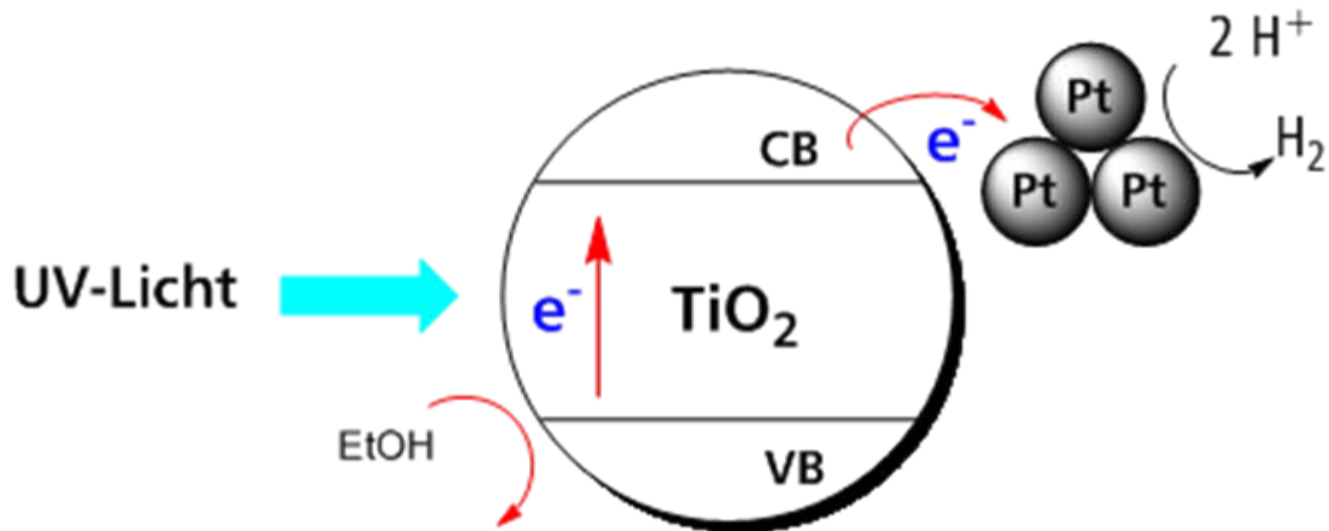
[Ru] =  $Ru(bipy)_3Cl_2$ , Hünigs base

M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886;  
J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, ASAP, DOI: 10.1021/ja903732v

# Photoreduktion mit grünem Licht



# TiO<sub>2</sub> ist ein Photohalbleiter

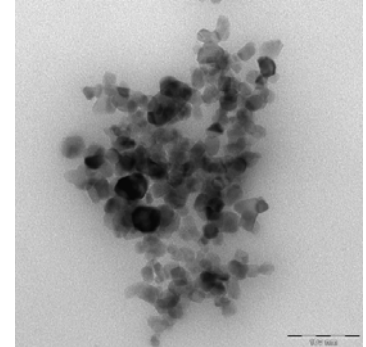
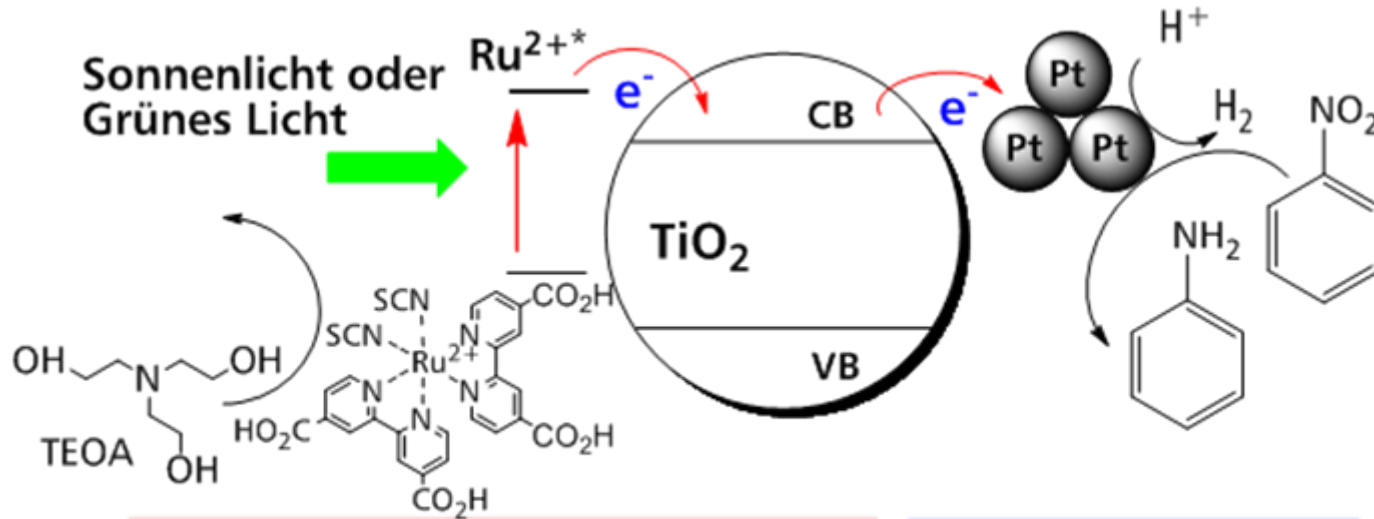


Photooxidation

Reduktion

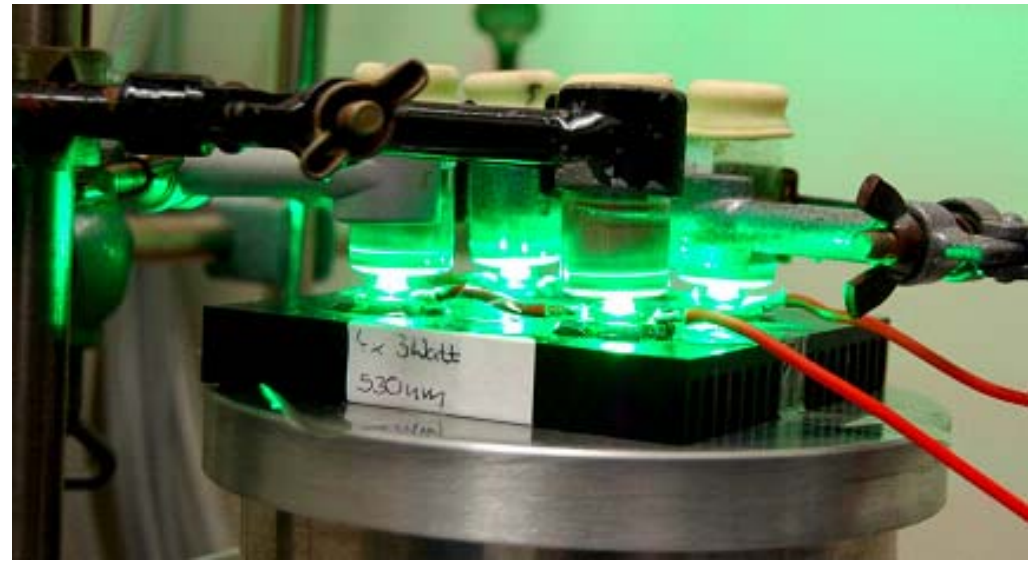
TiO<sub>2</sub> Bandlücke: 3.4 eV ~ 327 KJ/mol

# Sensibilisierung durch Rutheniumkomplexe

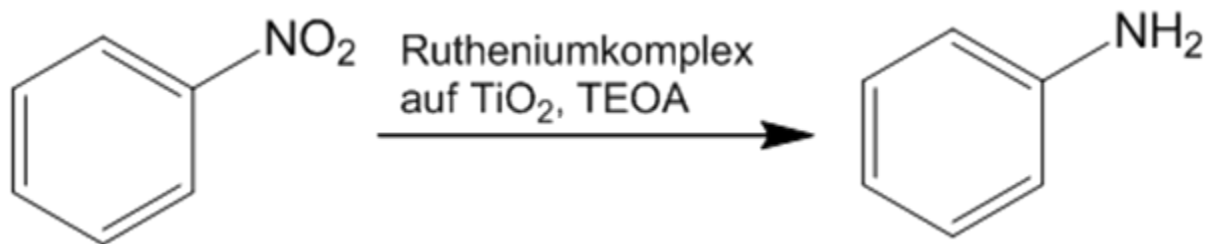





Photoxidation

Reduktion

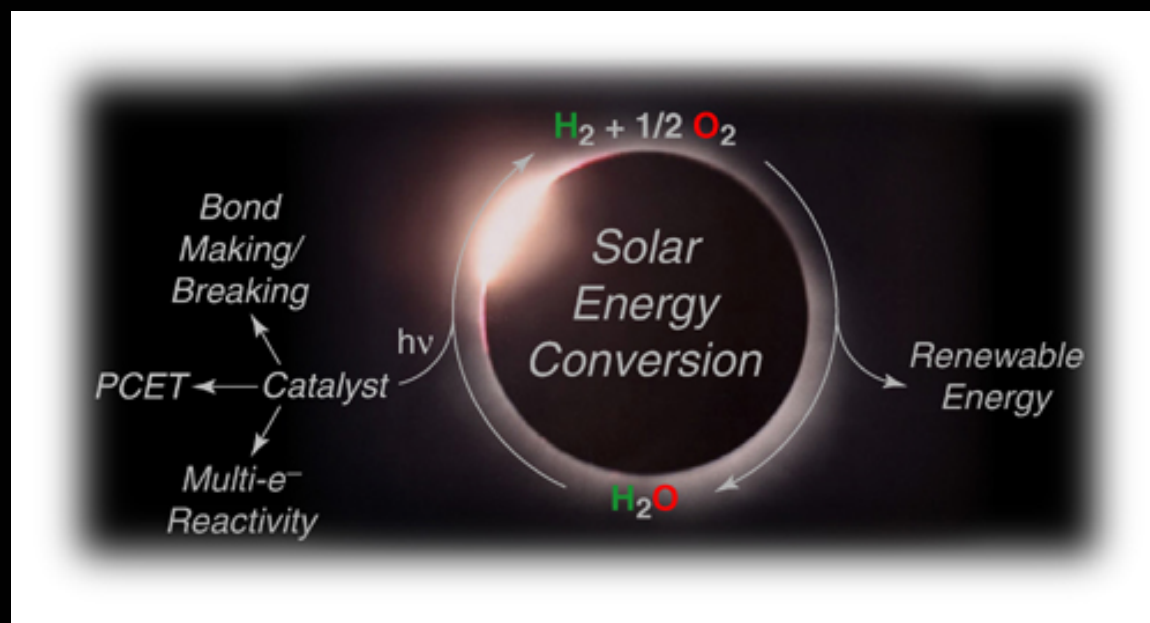


# TiO<sub>2</sub> vermittelte Reduktion im Sonnenlicht



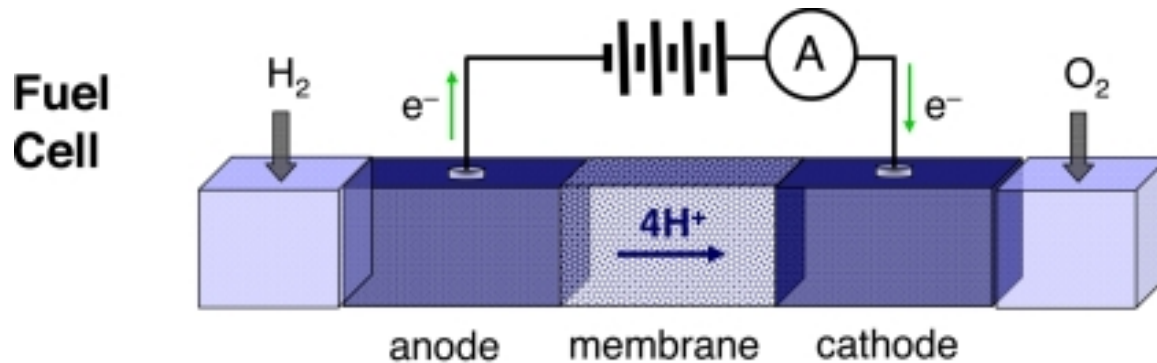
Wetter	Temp. [°C]	Kat. [mol%]	Zeit [h]	Umsatz [%]	TON
	15	0.1	11	4.18	42
	15	0.001	11	4.63	4.630
	20	0.1	11	14.75	148
	20	0.001	11	11.26	11.260
	35	0.1	11	80.15	801
	35	0.001	11	67.32	67.320

# Sonnenlicht + Wasser = Treibstoff ?

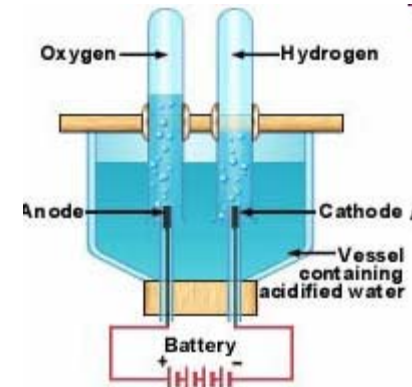
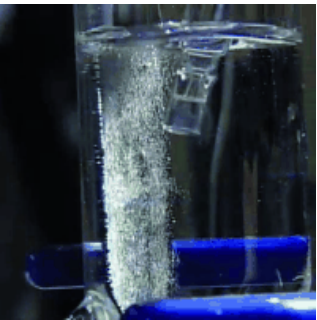
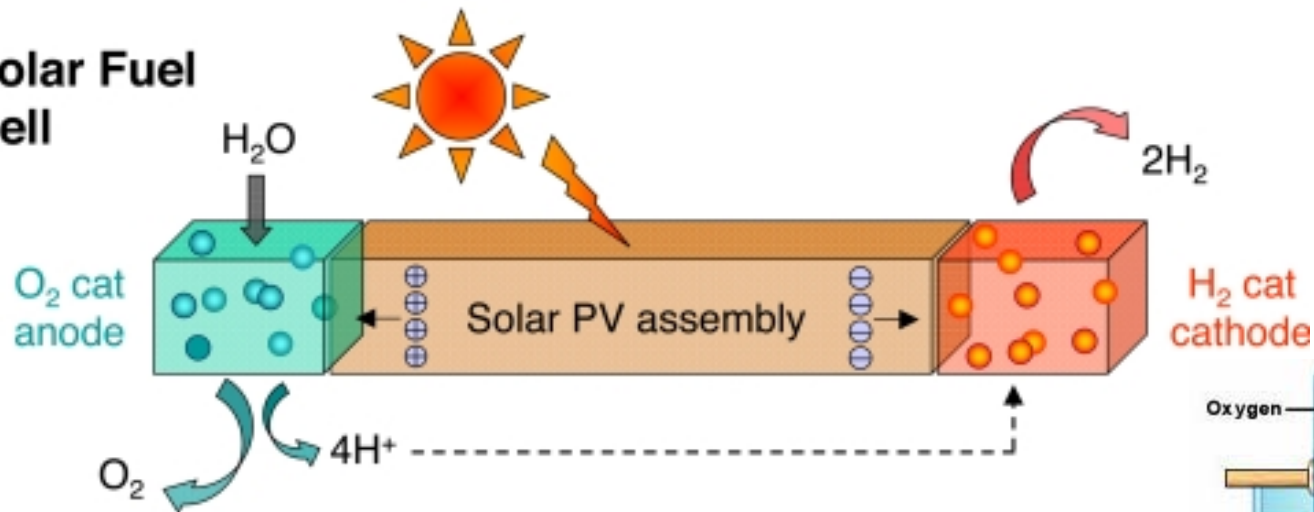




# Solarbrennstoffzelle



## Solar Fuel Cell

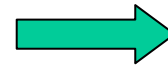


Prinzip: Elektrolyse!

# Dezentrale Energieversorgung wird möglich



Strom zur direkten Nutzung



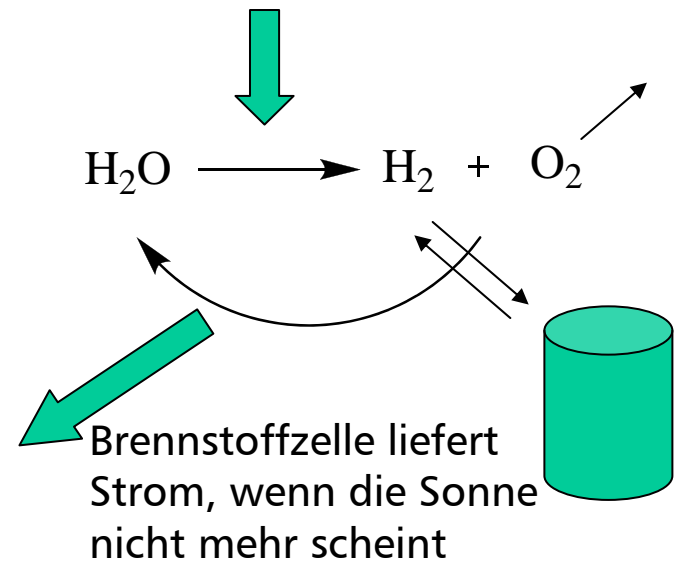
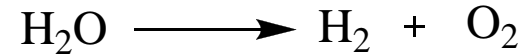
Wärme zur direkten Nutzung



Strom zum Betrieb der Solarbrennstoffzelle



Lädt die Auto Lithium-Ionen  
Batterie für Nahverkehr (60 km)



# Zukünftiger Energiebedarf der Welt

---

2001:  $4.1 \times 10^{20} \text{ J} = 13.5 \text{ Tera Watt}$   
(68 % aus fossilen Brennstoffen,  
0.8 TW Atomkraft)

2050 ~ 27 - 40.5 Tera Watt

## Deckung aus fossilen Brennstoffen:

CO<sub>2</sub> Gehalt der Atmosphäre steigt auf Werte die höher sind als in den letzten 650,000 Jahren; vermutlich sogar In den letzten 20 Millionen Jahren.

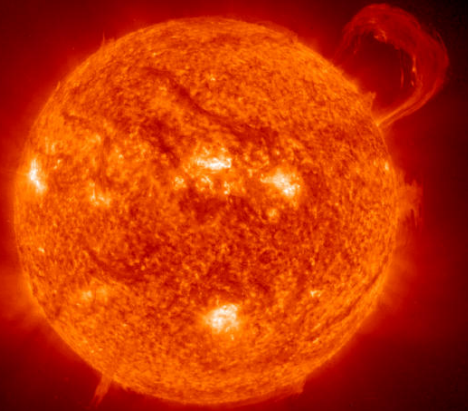
**Atomkraft:** Alle 1.6 Tage für die nächsten 45 Jahre muss ein 1 Gigawatt Kraftwerk neu ans Netz gehen.

**Nachwachsende Rohstoffe:** Konkurrenz Zur Nahrungsmittelproduktion

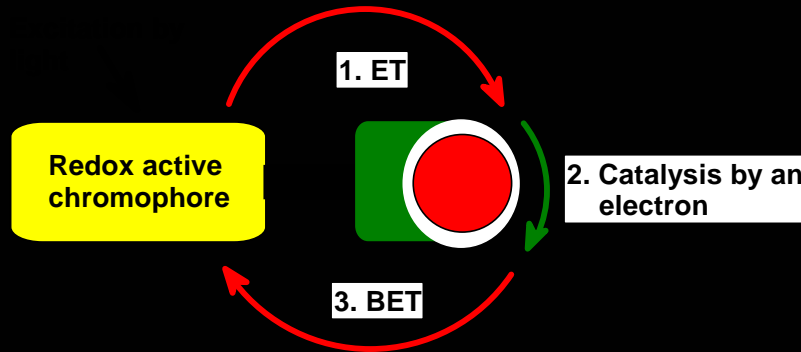


Sonnenenergie, die pro Stunde auf die Erde fällt:  $4.3 \times 10^{20} \text{ J}$

# Let there be light...



Sonnenlicht



Selektive und effiziente Photokatalyse in der Organischen Chemie



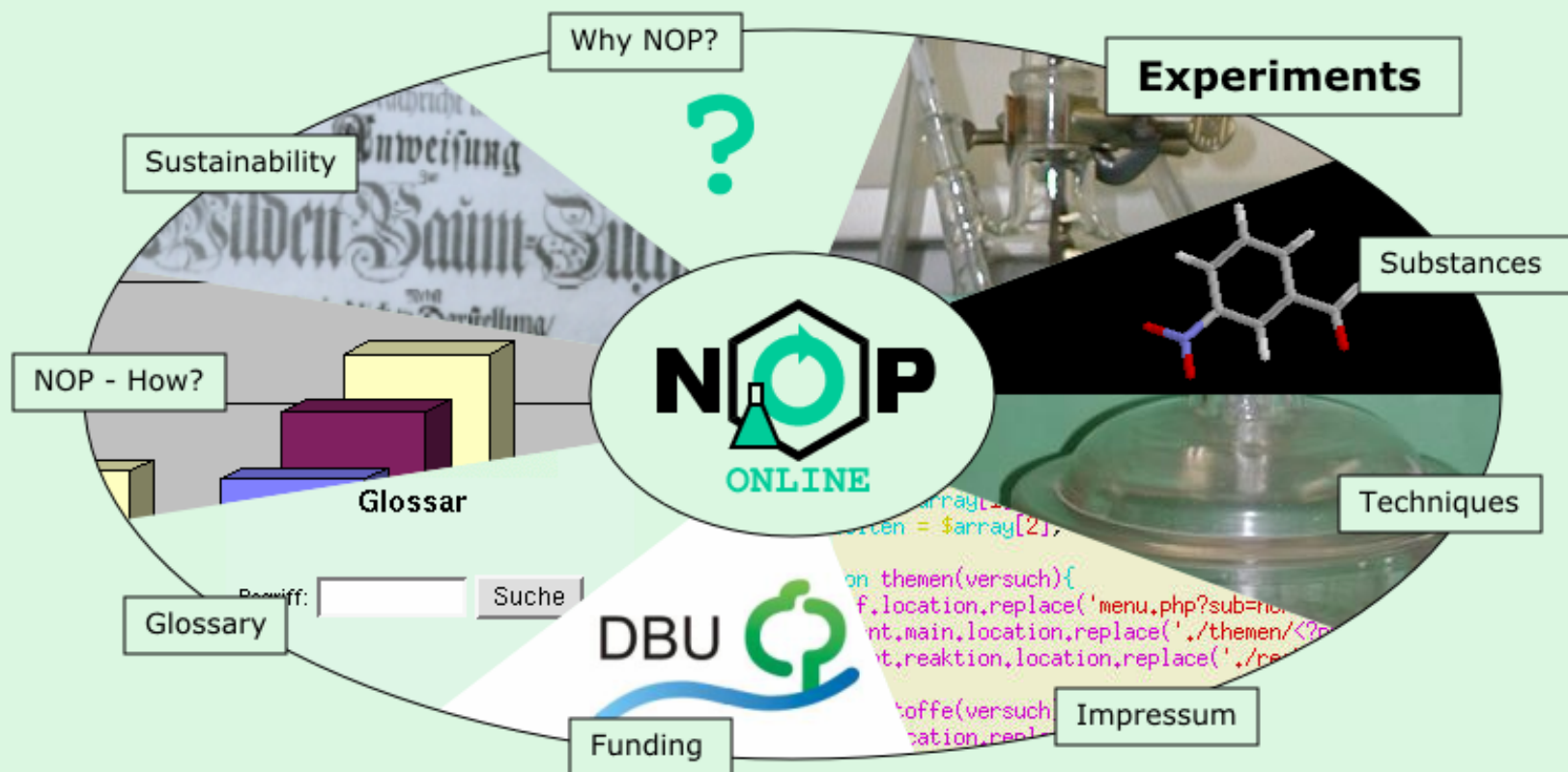
Neue Lichtquellen



Mikroreaktor Technologie

Perspektive einer photokatalytischen Energieerzeugung

# Sustainability in the organic chemistry lab course



For optimal viewing of the NOP pages JavaScript has to be activated in your browser and the [Chime](#) plugin must be installed. The pages were optimized for a screen resolution of 1024 x 768. [Help with the installation of Chime](#) with newer browsers is available. Currently, next to the [English](#), [German](#) and [Italian](#) versions, we are working on Greek, Russian, French, Spanish, Portuguese, Turkish, and Indonesian translations.

<http://www.oc-praktikum.de>

# ***Thank you !***

## ***The group 2009:***

Stefan Földner,  
Robert Lechner, Andreas Späth, Carolin  
Fischer, Stefan Weiß, Carolin Russ,  
Alexander Riechers, Andreas Hohenleutner  
Benjamin Gruber, Susanna Schmidtbauer  
Ina Ehlers, Markus Daerr, Florian Kinzl,  
Peter Raster, Josef Herrmann, Cristian  
Puentes, Alexandra Bila,  
Mouchumi Bhuyan, Michael Dobmeier,  
Karin Lehner, Evgeny Katayev, Tatiana  
Mitkina, Muruganantham Rajendran (Anand)

## **Collaborations:**

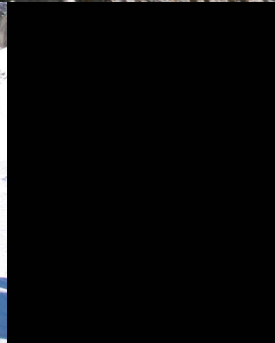
Prof. Maria Kalinina, Moskau  
Prof. Hans R. Kalbitzer, Regensburg  
Profs Paul Hanson, Jeff Aubé, Kansas  
Prof. Uday Maitra, Bangalore

## ***Alumni club:***

Dr. Harald Zieg, Dr. Mario Pelka,  
Dr. Martin Rödel, Mirjam Sax,  
Dr. Clemens Horn, Dr. Stefanie Leue,  
Thorsten Graf, Bernhard Lerche,  
Daniela Fischer, Andreas Fuchs,  
Dr. Tom Fricke, Dr. Wolfgang Pitsch,  
Natascha Naarmann, Dr. Hans-Christoph  
Gallmeier, Dr. Roland Reichenbach-Klinke  
Dr. Mike Kercher, Miriam Kemter, Dr. Radek  
Cibulka, Dr. Katerina Cernovska, Dr. Valery  
Kozhevnikov, Dr. Maria Hechavarría Fonseca,  
Dr. Michael Klein, Martin Eiblmeier, Dr.  
Christoph Bonauer; Dr. Christian Mandl; Björn  
Bartel; Dr. Thomas Walenzyk; Dr. Stefan  
Miltschitzky; Dr. Thomas Suhs; Dr. Michael  
Kruppa; Dr. Veronika Michlova; Dr. Xiaoqiang Li,  
Dr. Xuqin Li; Dr. Georg Dirschl; Dr. Jiri  
Svoboda; Dr. Kristina Woinaroschy; Dr. Stefan  
Ritter; Dr. Giovanni Imperato; Barbara Freund  
Daniel Gölderniz, Dr. Maity Prantik, Dr. Daniel  
Vomasta, Dr. Andreas Grauer, Dr. Michael  
Egger, Dr. Jens Geduhn, Dr. Harald Schmaderer,  
Dr. Florian Ilgen, Dr. Stefan Stadlbauer, Dr.  
Amilan Jose

## **Support:**

Universität Regensburg  
Fonds der Chemischen Industrie  
Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Volkswagen Stiftung  
Deutsche Bundesstiftung Umwelt  
DAAD, Alexander von Humboldt Stiftung,  
Evonik Stiftung



# The University of Regensburg





# The City of Regensburg

