

**Photokatalytische *in-situ* Wasserstoffperoxid-Produktion für  
gekoppelte enzymatische Oxidationsreaktionen**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover  
zur Erlangung des Grades

**Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)**

genehmigte Dissertation

von

**Bastien Oliver Burek, M. Sc.**

2020

Referent: Prof. Dr. rer. nat. habil. Detlef W: Bahnemann

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Andreas Kirschning

Weiterer Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Roland Marschall

Tag der Promotion: 21.07.2020

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich auf meinem Weg begleitet und unterstützt haben.

Zuerst möchte ich mich bei Dr. Jonathan Bloh für die Möglichkeit bedanken an einem solch spannenden Thema arbeiten zu dürfen sowie für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe am DECHEMA Forschungsinstitut. Darüber hinaus natürlich auch für die vielen produktiven Diskussionen, Anregungen und Hilfestellungen und stets drei offene Bürotüren.

Mein Dank gilt zudem Prof. Dr. Detlef Bahnemann für die Übernahme des Referats, gute Ratschläge und die Unterstützung und das Vertrauen in mich und eine eigenständige Durchführung meiner Arbeit.

Für die Übernahme des Korreferats möchte ich mich bei Prof. Kirschning und Prof. Marschall bedanken. Zudem noch bei Prof. Caro dafür, dass er als Prüfer für meine Disputation zur Verfügung stand.

Darüber hinaus gibt es noch viele weitere Kollegen und Freunde denen meine Dankbarkeit gilt und ohne die meine Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Allen voran möchte ich mich herzlich bei Dirk bedanken. Für dein Vertrauen, Diskussionen, Tipps und Hilfe ebenso für soziales Netzwerken und auch alle Dinge abseits der Arbeit. Auch bei Frank und seinen Mitarbeitern Wuyuan, Flo und Morten möchte ich mich hier für die sehr gute Zusammenarbeit bedanken. Mein Dank gilt natürlich auch allen Praktikanten und Masteranden, die einen Teil zu dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere die sehr gute Arbeit von Sabrina werde ich nicht vergessen. Auch bei allen Mitarbeitern der Technischen Chemie möchte ich mich herzlich für eure Unterstützung bedanken, vor allem bei Julia, Ani und Nicky. Ohne unsere Werkstatt hätte ich meine Arbeit nicht durchführen können, deswegen gilt Henry, Jano und Yvonne ein ganz besonderer Dank. Die stets freundliche Art ohne von meinen amateurhaften Zeichnungen oder meiner Pünktlichkeit genau in der Mittagspause vorbei zu kommen genervt zu sein und die sehr kompetente Art und schnelle Lösungsfindung sind nicht zu ersetzen. Allen Mitarbeitern des DFI die mich unterstützt haben, allen voran Sebastian, Magda, Ina, Toni, Mario, Mathias, Daniela und den vielen anderen möchte ich danke sagen. Christoph gilt mein Dank für all die organisatorischen Hilfestellungen bezüglich des Ablaufs des Dissertationsverfahrens in Hannover. Neben der fachlichen Unterstützung ist eine solche Arbeit natürlich nicht ohne moralische Hilfe, Kaffee und das ein oder andere Bier zu überstehen. Danke und Prost vor allem an JJ, Sebastian, Lukas, Johannes, Francesco, Jürgen, Markus und Florence.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, die mich mein ganzes Leben lang bei allen Entscheidungen unterstützt und immer an meiner Seite steht. Besonders für das einfühlsame Verständnis für alle Launen die man während seiner Ausbildung durchläuft.

Liebe Mama, lieber Papa, ich bin dankbar für alles, was Ihr für mich getan habt und für die Zeit, die ich mit Euch verbringen darf.

Camilla, danke für deinen liebevollen Zuspruch und deine bedingungslose Unterstützung.

## Kurzzusammenfassung

Der Einsatz von Enzymen als Katalysatoren in der chemischen Synthese ermöglicht außerordentlich selektive Verfahrensschritte, welche durch kürzere und effizientere Syntheserouten mit weniger Nebenprodukten Prozesse nachhaltiger gestalten können.

Die Enzymklasse der Oxidoreduktasen (EC 1) katalysiert eine Vielzahl an Reaktionstypen und weist dabei ein gewaltiges Potential für die Anwendung in der synthetisch-organischen Chemie auf. Häufig ist der Einsatz dieser Enzyme jedoch durch die Notwendigkeit von Co-Faktoren erschwert. Peroxygenasen, wie die unspezifische Peroxygenase aus *Agrocybe aegerita* (*AaeUPO*), stellen einen Spezialfall dieser Enzymfamilie dar. Sie nutzen lediglich Wasserstoffperoxid als kostengünstiges und leicht herzustellendes Co-Substrat für die oxidative Aktivierung diverser C-H-Bindungen. Allerdings besteht hierin gleichzeitig ein Hindernis bei deren Einsatz, da Peroxygenasen, wie viele Enzyme, eine ausgeprägte Instabilität gegenüber Wasserstoffperoxid aufweisen. Somit ist eine Strategie zur optimalen Wasserstoffperoxid-Versorgung notwendig. Eine Möglichkeit kann die *in-situ* Wasserstoffperoxid-Bereitstellung beispielsweise durch photokatalytische Reduktion von molekularem Sauerstoff darstellen.

In Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde solch ein photoenzymkatalytischer Prozess mit Titandioxid als Photokatalysator entwickelt. Hierfür wurde zunächst die photokatalytische Wasserstoffperoxid-Bildung unter Variation der Reaktionsparameter Lichtintensität, Katalysatormenge, Sauerstoffgehalt, pH und Temperatur sowohl für die Oxidation von Wasser als auch die eines Elektronendonors in Form von Propan-2-ol getrennt untersucht, um optimierte Bedingungen festlegen zu können. Ebenfalls wurden die Oxidationskinetiken der Alkohole Methanol, Ethanol, Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol untersucht, um ein geeignetes Opferreagenz für das photoenzymatische Reaktionssystem festzulegen. Hierbei stellte sich Methanol als effizientester Elektronendonator heraus.

Die gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend im kombinierten System mit der *AaeUPO* eingesetzt, um die enantioselektive Hydroxylierung von Ethylbenzol zu (*R*)-1-Phenylethanol zu studieren. Der Einsatz von Methanol stellte sich als vorteilhaft für das System heraus, da neben der verbesserten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung ebenfalls die Substratlöslichkeit erhöht und weniger für das Enzym schädliche Hydroxyl-Radikale gebildet wurden, wodurch die Enzymstabilität und die katalytische Produktivität deutlich gesteigert wurde.

Schlussendlich wurde die Skalierungsproblematik von Photoreaktoren betrachtet. Durch die Verwendung von mit Photokatalysator beschichteten induktiv angetriebenen LEDs, sogenannter Wireless Light Emitter, konnte der Grundsatzbeweis der Nutzbarkeit dieser Technik für die untersuchten Photoreaktionen erbracht werden.

**Stichworte:** Wasserstoffperoxid, Titandioxid, Photokatalyse, enantioselektive Enzymkatalyse, Oxidationen.

## Abstract

The application of enzymes as catalysts in chemical synthesis allows for highly selective reaction steps and therefore offers shorter and more efficient routes with less waste leading to more sustainable processes.

In particular, the enzyme class of oxidoreductases (EC 1) catalysing a variety of reactions are very promising for an application in organic synthesis. However, this is often limited by the need of expansive cofactors which have to be (re-)generated. Peroxygenases, like the unspecific peroxygenase from *Agrocybe aegerita* (*AaeUPO*), represent a special case as they utilize the cheap and easily producible hydrogen peroxide as a co-substrate to catalyse a variety of C-H-functionalizations. However, these enzymes suffer from their poor robustness against hydrogen peroxide. One strategy to overcome this issue is the *in-situ* hydrogen peroxide generation which can be realized for example *via* photocatalytic reduction of molecular oxygen.

In the context of this thesis such a photoenzymatic catalysis process has been developed using titanium dioxide as a photocatalyst. Initially, the photocatalytic hydrogen peroxide generation has been examined separately. To identify optimized conditions the reaction parameters light intensity, catalyst amount, oxygen content, pH and temperature were studied for the oxidation of water as well as for the oxidation of propan-2-ol as a sacrificial electron donor. Furthermore, the oxidation kinetics of the alcohols methanol, ethanol, propan-2-ol and 2-Methylpropan-2-ol have been investigated in detail. Methanol turned out to be the most efficient and therefore suitable sacrificial reagent.

These findings have been used for the combined system with the *AaeUPO* to study the enantioselective hydroxylation of ethyl benzene to (*R*)-1-phenylethanol. The use of methanol proved to be advantageous not only for a higher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production but also for a higher solubility of the substrate and a lower generation of enzyme damaging hydroxyl radicals. Therefore, the enzyme stability and the turnover numbers could be improved significantly.

Finally, the scalability issue of photoreactors has been addressed utilizing inductively powered LEDs, so-called wireless light emitters, which were additionally coated with the photocatalyst. A proof-of-principle for all the investigated reactions has been demonstrated in this thesis.

**Keywords:** Hydrogen peroxide, titanium dioxide, photocatalysis, enantioselective enzymatic catalysis, oxidation reactions.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung .....</b>	<b>III</b>
<b>Kurzzusammenfassung/Abstract.....</b>	<b>IV</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung und Zielsetzung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen.....</b>	<b>3</b>
2.1 Titandioxid.....	3
2.2 Heterogene Photokatalyse.....	4
2.2.1 Photokatalytische Erzeugung von Wasserstoffperoxid .....	6
2.2.2 Reaktorkonzepte .....	9
2.3 Wasserstoffperoxid getriebene Enzymkatalyse .....	11
2.3.1 Struktur, Reaktionen und Mechanismus von Peroxygenasen.....	12
2.3.2 Wasserstoffperoxid mediierte Enzyminaktivierung .....	14
2.3.3 Methoden der Wasserstoffperoxid Bereitstellung .....	16
<b>3 Experimenteller Teil und Methoden .....</b>	<b>21</b>
3.1 Bestrahlungssysteme.....	21
3.1.1 Externe Bestrahlung.....	21
3.1.2 Wireless Light Emitter .....	22
3.1.3 Bestimmung des Photonenflusses mittels chemischer Aktinometrie .....	23
3.1.4 Bestimmung der Photoneffizienz .....	24
3.2 Photokatalytisch gebildete reaktive Sauerstoffspezies .....	25
3.2.1 Allgemeine Reaktionsbedingungen .....	25
3.2.2 Wasserstoffperoxid .....	26
3.2.3 Detektion von Hydroxylradikalen.....	27
3.2.4 Detektion von Superoxidradikalen .....	28
3.3 Photokatalytische Oxidation von Alkoholen .....	29
3.3.1 Allgemeine Reaktionsvorschrift .....	29
3.3.2 Analyse der Reaktanden .....	29
3.3.3 Kinetische Simulation der Messpunkte und Bestimmung der Faraday´schen Effizienz.....	31
3.4 Photoenzymatische Reaktionen .....	32
3.4.1 Verwendete Enzyme .....	32
3.4.2 Allgemeine Reaktionsvorschrift .....	33
3.4.3 Quantifizierung der Reaktanden .....	33
3.4.4 Bestimmung der Enzymaktivität.....	34
3.5 Beschichtungen .....	34
3.5.1 Beschichtungsprozedur .....	34

3.5.2	Charakterisierung der Beschichtung.....	35
<b>4</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>37</b>
4.1	Photokatalytische Wasserstoffperoxid Darstellung.....	37
4.1.1	Wasseroxidation .....	37
4.1.2	Oxidation von Propan-2-ol als Opferreagenz.....	45
4.1.3	Wechselseitige Abhängigkeit von Lichtintensität und Katalysatormenge... ..	50
4.1.4	Optimierte Bedingungen für H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Bildung .....	51
4.1.5	Wasserstoffperoxidbildung mit verschiedenen Opferreagenzien.....	52
4.1.6	Oxidationsverhalten von Methanol, Ethanol, Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol .....	53
4.1.7	Hydroxyl- und Superoxid-Radikalbildung .....	58
4.2	Photoenzymatische Reaktionen.....	60
4.2.1	Sulfoxidation von Thioanisol katalysiert durch CPO.....	61
4.2.2	Hydroxylierungen katalysiert durch <i>Aae</i> UPO.....	61
4.3	Wireless Light Emitter .....	68
4.3.1	Beschichtung .....	68
4.3.2	Wasserstoffperoxid-Bildung.....	71
4.3.3	Photoenzymatische Reaktionen.....	73
<b>5</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>75</b>
5.1	Photokatalytische Wasserstoffperoxid-Darstellung .....	75
5.1.1	Einflüsse der Reaktionsparameter auf die Bildung von H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	75
5.1.2	Inaktivierung von TiO <sub>2</sub> bei Wasseroxidation .....	85
5.1.3	Oxidation von Alkoholen .....	88
5.2	Photoenzymatische Reaktionen.....	93
5.3	Wireless Light Emitter .....	101
5.3.1	Vorteile, Möglichkeiten und Wirtschaftlichkeit der WLE .....	101
5.3.2	Beschichtung und Anwendung der WLE .....	105
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>109</b>
	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>114</b>
	<b>Anhang.....</b>	<b>131</b>
	<b>Verwendete Chemikalien .....</b>	<b>152</b>
	<b>Publikationsliste .....</b>	<b>154</b>
	<b>Lebenslauf.....</b>	<b>156</b>

## Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
A	Akzeptor
ABTS	2,2'-Azino-di(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure)
AFM	Rasterkraftmikroskop
AP	Acetophenon
c(Substanz)	Konzentration der Substanz
COP	Cycloolefinpolymer
CPO	Chloroperoxidase
Cys	Cystein
D	Donor
e <sup>-</sup>	Elektron
ee	<i>enantiomeric excess</i> (engl. für Enantiomerenüberschuss)
EB	Ethylbenzol
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> (lat. für und andere)
EtOH	Ethanol
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	graphitisches Kohlenstoffnitrid
h <sup>+</sup>	Loch (positiv geladene Fehlstelle eines e <sup>-</sup> )
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> (engl. für Hochleistungsflüssigchromatographie)
HRP	Meerrettich Peroxidase
IC	Ionenchromatographie
iPrOH	Propan-2-ol (auch bekannt als Isopropanol, 2-Propanol)
LB	Leitungsband
LED	<i>Light Emitting Diode</i> (engl. für Lichtemittierende Diode)



Abkürzung	Bedeutung
MeOH	Methanol
NBT	3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylylen)-bis-[2-(4-nitrophenyl)-5-phenyl-2H-tetrazoliumchlorid], Nitroblautetrazoliumchlorid
NHE	Normalwasserstoffelektrode
PDA	<i>Photo Diode Array</i> (engl. für Photodiodenzeile)
R-1-PE	( <i>R</i> )-1-Phenylethanol
STY	<i>space time yield</i> (engl. für Raum-Zeit-Ausbeute)
<i>t</i> -BuOH	<i>tertiär</i> -Butanol (IUPAC 2-Methylpropan-2-ol)
<i>t</i> -BuOOH	<i>tertiär</i> -Butylhydroperoxid (IUPAC 2-Methylpropan-2-peroxol)
TON	<i>turnovernumber</i> (engl. für Katalytische Produktivität)
TRIS	Tris(hydroxymethyl)aminomethan
AaeUPO	Unspezifische Peroxygenase aus <i>Agrocybe aegerita</i>
U	Elektrische Spannung
UV	Ultraviolett
VB	Valenzband
Vis	<i>visible light</i> (engl. für sichtbares Licht)
vs.	<i>versus</i> (lat. für gegenüber)
WDS	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie
WLE	Wireless Light Emitter
WPE	<i>wall plug efficiency</i> (engl. für Strom-Gesamtwirkungsgrad)
$\zeta$	Photoneneffizienz
$\phi$	Quantenausbeute
$\lambda_{\max}$	Absorptionsmaximum
$\lambda_{\text{em}}$	Anregungswellenlänge
$\lambda_{\text{ex}}$	Emissionswellenlänge



## 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Entwicklung nachhaltiger Prozesse ist und wird auch in Zukunft eine der essenziellen Möglichkeiten sein, um dem Klimawandel und der Verknappung an natürlichen Ressourcen wie fossilen Brennstoffen entgegenzuwirken. Neben dem Energiebedarf steigen der Stoff- und Materialkonsum der Bevölkerung ebenfalls weiter an. Diesen Bedarf mit energieeffizienten, emissionsarmen und somit dem Umweltschutz gerecht werdenden Verfahren abzudecken, ist eine Herausforderung in vielen aktuellen Forschungsgebieten.<sup>[1]</sup>

Einen wichtigen Bereich bei der Stoff- und Materialversorgung stellt die Synthese von Spezialchemikalien und Arzneistoffen dar. Hierbei werden zunehmend biotechnologische Verfahren, auch in Kombination mit chemischen Prozessen, in Betracht gezogen.<sup>[2]</sup> Beispielsweise ermöglicht der Einsatz von Enzymen als Katalysatoren außerordentlich selektive, somit nachhaltige und umweltschonende chemische Prozesse. Der industrielle Einsatz vieler Enzyme, wie beispielsweise Oxidoreduktasen, ist jedoch häufig limitiert durch die notwendigen Co-Faktoren. Einen Spezialfall dieser Enzymklasse stellen jedoch Peroxidasen und Peroxygenasen dar, welche lediglich Wasserstoffperoxid als Co-Substrat benötigen.<sup>[3]</sup> Dieses ist sowohl preiswert und einfach herzustellen, als auch ein umweltfreundliches Oxidationsmittel aufgrund des mit 47% sehr hohen Anteils an aktivem Sauerstoff und Wasser als einzigem Nebenprodukt.<sup>[4]</sup> Insbesondere Peroxygenasen, wie die Unspezifische Peroxygenase aus *Agrocybe Aegerita* (AaeUPO), katalysieren eine Reihe potentiell interessanter C-H-Aktivierungen mit einer hohen Enantioselektivität.<sup>[5,6]</sup>

Eine Herausforderung bei der Verwendung dieser Enzymklassen ist jedoch die Instabilität gegenüber ihrem eigenen Co-Substrat Wasserstoffperoxid. Insbesondere da die Enzymkosten derzeit einen großen Anteil zu den Prozesskosten beitragen, ist es wichtig eine möglichst geringe Enzymaktivierung und dadurch eine größtmögliche katalytische Produktivität (*engl. turnover number*, TON) zu erreichen.<sup>[7]</sup> Auch wenn bei der Enzymproduktion durch Skaleneffekte eine deutliche Senkung der Kosten möglich ist,<sup>[8]</sup> ist es trotzdem wünschenswert, den eingesetzten Katalysator so effizient wie möglich zu nutzen.

Eine Zudosierung von Wasserstoffperoxid ist aufgrund der damit einhergehenden Volumenerhöhung und an der Dosierstelle lokal sehr hohen Konzentrationen unvorteilhaft. Somit ist die Entwicklung von Verfahren nötig, welche Wasserstoffperoxid direkt gekoppelt an den Enzymprozess, im Idealfall *in-situ*, auf einem konstant niedrigen Niveau produzieren können und dies möglichst unter enzymkompatiblen Bedingungen. Neben einer Reihe an enzymatischen<sup>[9–14]</sup> und elektrochemischen<sup>[15–21]</sup> stellen photochemische Verfahren<sup>[22–29]</sup> eine nachhaltige Methode dar um dies zu erreichen.

Die heterogen photokatalytische Wasserstoffperoxid Bildung durch Reduktion von molekularem Sauerstoff und Oxidation von Wasser kann mit einem oxidischen Halbleiter wie Titandioxid erreicht werden.<sup>[30]</sup> Hierbei wird als Energiequelle lediglich Licht mit

einem ausreichenden Energiegehalt benötigt, um ein Elektron anzuregen. Da Wasserstoffperoxid bei höheren Konzentrationen durch den Photokatalysator auch wieder abgebaut wird, bildet sich eine Gleichgewichtskonzentration aus, an der sich Bildung und Abbau von Wasserstoffperoxid in Waage halten.<sup>[31]</sup> Die Wasserstoffperoxid-Konzentration im System ist durch diesen Mechanismus nach oben begrenzt, sodass intrinsisch ausgeschlossen ist, dass die für die Stabilität der Enzyme kritischen hohen Konzentrationen erreicht werden. Zudem sind heterogene Photokatalysatoren meist kostengünstig und in großen Mengen verfügbar, chemisch sehr beständig und ungiftig.<sup>[32]</sup> Zusätzlich können sie durch Filtration wieder abgetrennt oder über eine Membran zurückgehalten werden.

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Prozesses bestehend aus einer Kaskade aus *in-situ* photokatalytischer Wasserstoffperoxid-Darstellung und einer enantioselektiven Oxidation katalysiert durch eine Peroxygenase. Es sollen optimierte, an einander angepasste Bedingungen beider Teilsysteme gefunden werden, um eine bestmögliche Ausnutzung des Enzyms in Form einer höchstmöglichen TON, bei gleichzeitig hoher Photoneffizienz und Produktivität zu erreichen. Hierfür ist die Aufklärung möglicher Wechselwirkungen beider Katalyse-Systeme essentiell, insbesondere, um eine Inaktivierung des Enzyms zu vermeiden.

Hierfür soll die photokatalytische Wasserstoffperoxid-Herstellung durch Titandioxid unter verschiedenen Bedingungen untersucht werden. Die Einflüsse der Parameter Temperatur, pH, Lichtintensität, Katalysatormenge, Sauerstoffkonzentration jeweils in An- und Abwesenheit eines Elektronendonors sollen bestimmt werden, um optimierte Bedingungen festlegen zu können. Zudem wird die Oxidation verschiedener Alkohole als Opferreagenzien (*engl. sacrificial reagent*) in Hinblick auf enzymbeeinflussende Zwischenprodukte eingehend untersucht. Das optimierte Verfahren wird anschließend mit der Peroxygenase *AaeUPO* zu einem integrierten photoenzymatischen Prozess kombiniert.

Eine industrielle Anwendbarkeit sollte bei der Entwicklung neuer Reaktionssysteme nach Möglichkeit von Anfang an berücksichtigt werden. Bei photokatalytischen Reaktionen stellt jedoch insbesondere die Umsetzung in einem vergrößerten Maßstab, aufgrund der Schwierigkeit der effizienten Licht-Einkopplung in den Reaktor, eine Herausforderung dar. Trotz vieler Prozessintensivierungsansätze, insbesondere im Bereich der Reaktorentwicklung der *flow chemistry*, scheint noch keine simple Universallösung gefunden.<sup>[33]</sup>

Deshalb soll in dieser Arbeit ebenfalls ein Konzept entwickelt werden, um Photokatalyse-Reaktoren in einen größeren Maßstab zu bringen. Hierfür wird eine interne Beleuchtung klassischer Batchreaktoren mittels induktiv angetriebener LEDs, sogenannter *Wireless Light Emitter* (WLE),<sup>[34]</sup> für die photokatalytische Wasserstoffperoxid Synthese adaptiert. Ebenfalls wird die Option evaluiert den Photokatalysator auf den Lichtquellen selbst zu immobilisieren, um ein vollständig integriertes System zu erhalten und somit eine Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsmedium weiter zu vereinfachen.

## 2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit benötigten theoretischen Grundlagen beschrieben. Hierbei wird zunächst auf Titandioxid als Material eingegangen und dessen Verwendung sowie die physikalischen und chemischen Eigenschaften erläutert. Im zweiten Abschnitt wird das Prinzip der heterogenen Photokatalyse erörtert, wobei insbesondere auf die Herstellung von Wasserstoffperoxid und die aktuellen Herausforderungen in der technischen Anwendung eingegangen wird. Abschließend werden Wasserstoffperoxid getriebene Enzymreaktionen beschrieben und der aktuelle Stand der Technik vorgestellt.

### 2.1 Titandioxid

Titandioxid ( $\text{TiO}_2$ ) ist ein in vielen alltäglichen Produkten verwendeter Stoff. Aufgrund seiner guten Deckkraft liegt die Hauptanwendung als Weißpigment im Bereich von Farben und Lacken. Darüber hinaus wird es beispielsweise als Lebensmittelzusatz (E171), zur Farbgebung in Zahnpasta oder anderen Kosmetika und aufgrund seiner hohen Lichtreflexion in Sonnencremes als UV-Schutz hinzugefügt.<sup>[35,36]</sup> Die Bedeutung von  $\text{TiO}_2$  als Katalysatormaterial hat in den letzten Jahren stark zugenommen. Dies kann beispielsweise als steigender Anteil der Produktion von nanoskaligem  $\text{TiO}_2$  und der Entwicklung von Veröffentlichungen und Anwendungen, insbesondere im Bereich  $\text{TiO}_2$ -Photokatalyse, beobachtet werden.<sup>[36–39]</sup>

Der größte Teil der jährlich hergestellten rund sieben Millionen Tonnen  $\text{TiO}_2$  wird durch den Abbau des Minerals Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) gewonnen.<sup>[40]</sup> Dieses wird meist über den sogenannten Sulfatprozess zu  $\text{TiO}_2$  verarbeitet. Mittels Aufschluss durch Schwefelsäure wird zunächst Titanoxysulfat ( $\text{TiOSO}_4$ ) und Eisensulfat gebildet und aufgetrennt. Durch anschließendes Waschen, Hydrolysieren und Kalzinieren von  $\text{TiOSO}_4$  wird  $\text{TiO}_2$  erhalten. Das Chloridverfahren, der zweite wichtige Prozess zur  $\text{TiO}_2$  Herstellung, benötigt Erze mit einem höheren  $\text{TiO}_2$  Gehalt, beispielsweise Rutil, oder eine durch Schmelzen aus Ilmenit gewonnene angereicherte Schlacke. Durch Reaktion mit Koks (C) und Chlor ( $\text{Cl}_2$ ) kann aus diesen Titan-tetrachlorid ( $\text{TiCl}_4$ ) hergestellt werden.  $\text{TiCl}_4$  wird durch Destillation gereinigt und mit Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) zu  $\text{TiO}_2$  umgesetzt, wobei das eingesetzte  $\text{Cl}_2$  zurückgewonnen werden kann.<sup>[41,42]</sup>

Gediegen kommt  $\text{TiO}_2$  in den drei verschiedenen Modifikationen Rutil, Anatas und Brookit vor, wobei Rutil die thermodynamisch stabilste Form ist. Die jeweiligen Strukturen sind in Abbildung 1 dargestellt.  $\text{TiO}_2$  zeichnet sich durch gute chemische Stabilität aus, ist unlöslich in Wasser und über einen weiten pH Bereich stabil. Lediglich in kochender Schwefel- oder Flusssäure sowie in heißen Laugen ist es löslich. Alle Modifikationen sind n-Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke und weisen in der Regel eine

photokatalytische Aktivität auf. Neben den drei genannten sind noch weitere synthetische Modifikationen bekannt.<sup>[43]</sup>

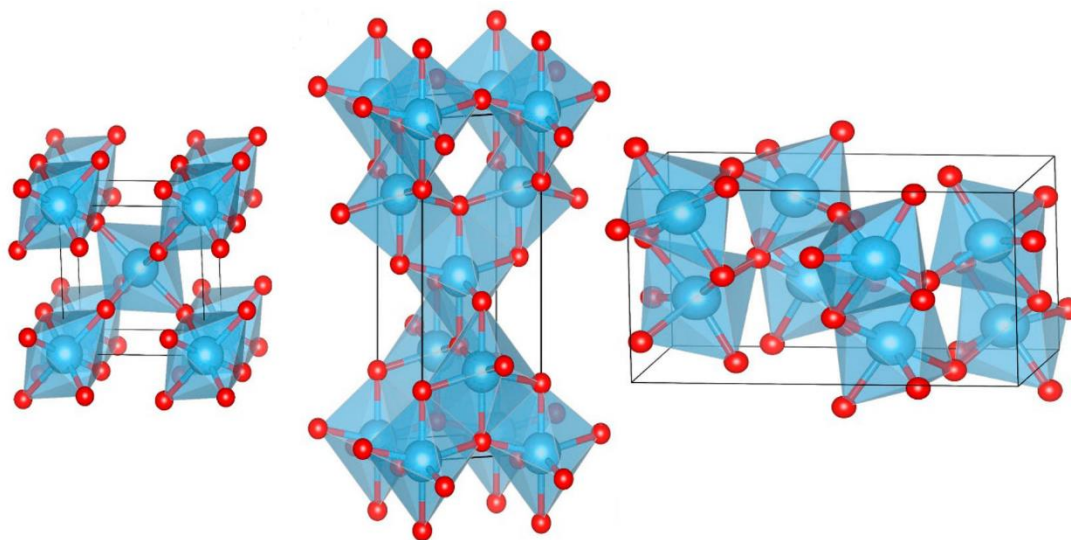


Abbildung 1: Polyedrische Strukturen der Modifikationen von TiO<sub>2</sub>: links Rutil, Mitte Anatas und rechts Brookit. Mit Genehmigung adaptiert nach Zhu.<sup>[43]</sup> © 2014 American Chemical Society.

Eine chemische Aktivität von belichtetem TiO<sub>2</sub> ist etwa seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt, wobei die gezielte Nutzung von TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator in den 1960er Jahren, spätestens seit Fujishima und Honda 1972 die photokatalytische Oxidation von Wasser in einem photoelektrochemischen Aufbau beschreiben konnten, begann.<sup>[30,38]</sup>

Eines der am häufigsten eingesetzten TiO<sub>2</sub> basierten Materialien in der Photokatalyse ist das kommerziell erhältliche *Aeroxide*<sup>®</sup> P25 von Evonik (früher Degussa). Es ist ein Gemisch bestehend aus etwa 70-85 % Anatas- und 10-20 % Rutil-Nanopartikeln mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 21 nm und chargenabhängig 0-13 % amorphem Anteil. Obwohl in der Literatur kontrovers diskutiert, insbesondere aufgrund der chargenabhängigen Zusammensetzung und dem Mangel an Phasenreinheit, wird es wegen seiner hohen Aktivität häufig eingesetzt und als Referenzmaterial herangezogen.<sup>[44,45]</sup>

## 2.2 Heterogene Photokatalyse

Heterogene Photokatalyse stellt eine Kombination aus „klassischer“ heterogener Katalyse und durch Licht getriebener Katalyse an Halbleitern dar.

Die „klassische“ heterogene Katalyse bezeichnet katalytische Prozesse bei denen der Katalysator und die reagierenden Stoffe in zwei unterschiedlichen Phasen vorliegen. Am häufigsten sind hierbei Reaktionen auf Oberflächen von Feststoffen bei denen die jeweiligen Edukte aus einer flüssigen oder gasförmigen Phase auf der Oberfläche adsorbieren

und die jeweiligen Produkte nach der chemischen Reaktion von der Oberfläche desorbieren.<sup>[46]</sup>

Photokatalytische Reaktionen zeichnen sich hingegen durch die Umwandlung von Licht in chemische Energie mittels eines Halbleiters oder photo-aktivierbaren Moleküls, welche als sogenannte Photokatalysatoren agieren, aus. Wie in Abbildung 2 für einen Halbleiter dargestellt, kann durch ein Photon ausreichender Energie ein Elektron ( $e^-$ ) aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (LB) angeregt werden, wobei eine positiv geladene Elektronenfehlstelle, ein sogenanntes Loch ( $h^+$ ), im VB verbleibt. Treffen Elektronen und Löcher aufeinander, kommt es zu einer Rekombination, bei der entweder Wärme oder ein Photon emittiert werden kann. Gelangen diese Teilchen jedoch an die Oberfläche des Photokatalysators kann das angeregte Elektron genutzt werden, um adsorbierte Substanzen zu reduzieren ( $A \rightarrow A^-$ ), während das im Valenzband zurückbleibende Loch, durch die Aufnahme eines Elektrons, gezielt Substanzen oxidieren kann ( $D \rightarrow D^+$ ).<sup>[37,47,48]</sup>

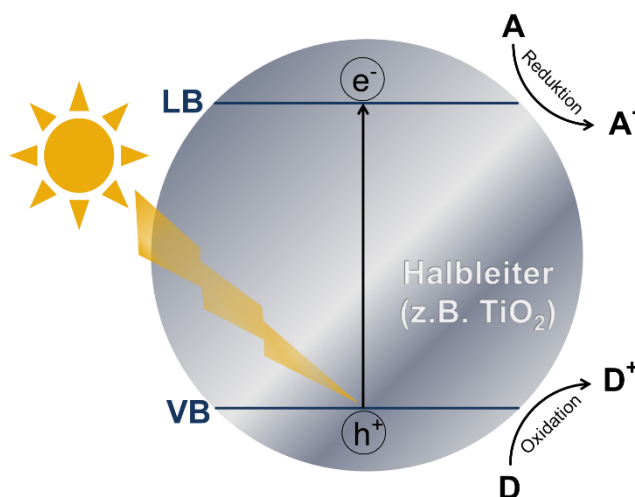


Abbildung 2: Schematische Darstellung photokatalysierter Reaktionen. A: Akzeptor, D: Donor.

Heterogene Photokatalyse bezeichnet somit Prozesse an durch Licht angeregten Halbleiterpartikeln auf deren Oberfläche chemische Reaktionen stattfinden, wobei die Reaktanden aus einer zweiten gasförmigen oder flüssigen Phase auf die Oberfläche diffundieren.<sup>[49,50]</sup>

Die Verwendung von Licht als einziger Energiequelle ermöglicht nachhaltige und umweltfreundliche Prozesse. Insbesondere wenn oxidische Halbleiterpartikel, wie das häufig verwendete Titandioxid, eingesetzt werden, die sich durch ihre gute chemische Beständigkeit, Ungiftigkeit und natürliche Verfügbarkeit auszeichnen. Gleichzeitig besitzen sie häufig eine hohe Reaktivität und sind zudem meist einfach vom Reaktionsgemisch abzutrennen.<sup>[37]</sup>

Aus diesem Grund wird heterogene Photokatalyse für eine Vielzahl an Anwendungen eingesetzt.<sup>[51]</sup> Ein häufiges Ziel ist die Entfernung diverser Schadstoffe sowohl aus der Luft als auch aus Abwässern.<sup>[52–56]</sup> Darüber hinaus ist Photokatalyse auch in der organisch-synthetischen Chemie von zunehmender Bedeutung.<sup>[57–60]</sup>

Eine große Rolle spielt die Erzeugung sogenannter *solar fuels* (engl. für direkt durch Sonnenlicht hergestellte Treibstoffe). Bereits um 1900 erkannte G. Ciamician die Bedeutung von Sonnenlicht für die zukünftige Energieversorgung mittels Photochemie.<sup>[61–63]</sup> Heutzutage ist noch immer die photokatalytische Spaltung von Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) in Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ),<sup>[30,64–67]</sup> und die Reduktion von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) von aktuellem Interesse.<sup>[68–71]</sup> Auch die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoffperoxid spielt in diesem Zusammenhang eine immer größer werdende Rolle.<sup>[72,73]</sup>

### 2.2.1 Photokatalytische Erzeugung von Wasserstoffperoxid

Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ist ein vielseitig einsetzbarer Stoff und wird beispielsweise als Bleiche in der Papierindustrie,<sup>[74]</sup> zur Desinfektion und Sterilisation sowohl für medizinische Zwecke<sup>[75]</sup> als auch bei der Abwasserbehandlung<sup>[76]</sup> und sogar als Raketentreibstoff<sup>[77]</sup> verwendet. In der chemischen Synthese wird es häufig als Oxidationsmittel aufgrund des hohen Oxidationspotentials über den gesamten pH-Bereich ( $E_0 = 1,763 \text{ V}$  bei pH 0,  $E_0 = 0,878 \text{ V}$  bei pH 14) eingesetzt.<sup>[78]</sup> Es zeichnet sich durch einen hohen aktiven Sauerstoffgehalt mit einem Massenanteil von 47 % aus und gilt aufgrund seiner Oxidationsprodukte, Wasser und Sauerstoff, als umweltfreundliches Oxidationsmittel.<sup>[4]</sup>

Die industrielle Herstellung über den Anthrachinon-Prozess ist sehr energieaufwändig und durch die zwei getrennten Reaktionsschritte (Hydrierung und Oxidation) ist eine direkte Kopplung an weiterführende Prozesse kaum möglich.<sup>[79,80]</sup> Bei einer nicht direkt gekoppelten Herstellung kommt hinzu, dass eine stark exotherme Zersetzungsreaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  ( $100,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) möglich ist, weshalb häufig Stabilisatoren für Transport und Lagerung eingesetzt werden.<sup>[4,81]</sup> Deshalb ist die Erforschung neuer, umweltfreundlicher und auf den jeweiligen Prozess angepasster, nach Möglichkeit direkt gekoppelter *in situ* Herstellungsmethoden ein über die Jahre hinweg stetig erforschtes Gebiet. In Bezug auf Nachhaltigkeit und Handhabung sind Direktsynthese,<sup>[82]</sup> elektrochemische<sup>[83,84]</sup> und photokatalytische Herstellung die vielversprechendsten Methoden.

Die photokatalytische Erzeugung von Wasserstoffperoxid wurde erstmals 1927 von Baur und Neuweiler beschrieben.<sup>[85]</sup> Die Reaktion erfolgt durch Reduktion von Sauerstoff bei gleichzeitiger Oxidation von Wasser oder einem sogenannten Opferreagenz. Ein solches Reagenz, beispielsweise ein Alkohol, fungiert hierbei als Elektronendonator und kann vollständig mineralisiert werden. Bei der Oxidation von Wasser kann hingegen ebenfalls Wasserstoffperoxid generiert werden. Der Mechanismus verläuft jeweils über Ein-Elektronenprozesse und Protonenaufnahme bzw. -abgabe (siehe Abbildung 3).<sup>[31,37,56,86–88]</sup>



Nach der Anregung eines Elektrons mit Licht geeigneter Wellenlänge ( $<415$  nm für Rutil,  $<387$  nm für Anatas) ermöglicht die Bandlage von  $\text{TiO}_2$  (VB bei ca. 2,82 V vs. NHE, LB bei ca. -0,37 V vs. NHE) die dargestellten Reaktionen.<sup>[89-91]</sup>

Die Reduktion von Sauerstoff erfolgt durch Übertragung des angeregten Elektrons auf ein adsorbiertes Sauerstoffmolekül wobei ein Superoxidradikal ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) entsteht ( $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$  -0,33 V vs. NHE), welches im Gleichgewicht mit seiner protonierten Form (Hydroperoxyl-Radikal) steht. Eine zeitgleiche Elektronen- und Protonenübertragung wäre demgegenüber energetisch begünstigt ( $\text{O}_2/\text{HO}_2^{\cdot}$  -0,04 V vs. NHE). Anschließend ist die erneute Übertragung eines Elektrons ( $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{HO}_2^-$  0,79 V vs. NHE) und eine Protonierung zu Wasserstoffperoxid möglich, wobei auch hier ein zeitgleicher Protonen- und Elektronentransfer energetisch begünstigt wäre ( $\text{HO}_2^{\cdot}/\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}_2$  1,42 V vs. NHE).<sup>[92]</sup>

Das im VB zurückbleibende Loch hingegen kann für die Oxidation von Wasser genutzt werden. Zunächst wird Wasser zum Hydroxylanion ( $\text{OH}^-$ ) deprotoniert und anschließend durch die Abgabe eines Elektrons ein Hydroxylradikal ( $\text{OH}^{\cdot}$ ) gebildet ( $\text{OH}^-/\text{OH}^{\cdot}$  1,9 V vs. NHE), die zeitgleiche Deprotonierung und Elektronenabgabe ist abhängig vom pH ebenfalls möglich ( $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^{\cdot}, \text{H}^+$  2,73 V vs. NHE).<sup>[92]</sup> Durch die Deprotonierung eines zweiten Wassermoleküls und die erneute Abgabe eines Elektrons kann durch Rekombination von zwei  $\text{OH}^{\cdot}$  ein Molekül  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet werden.

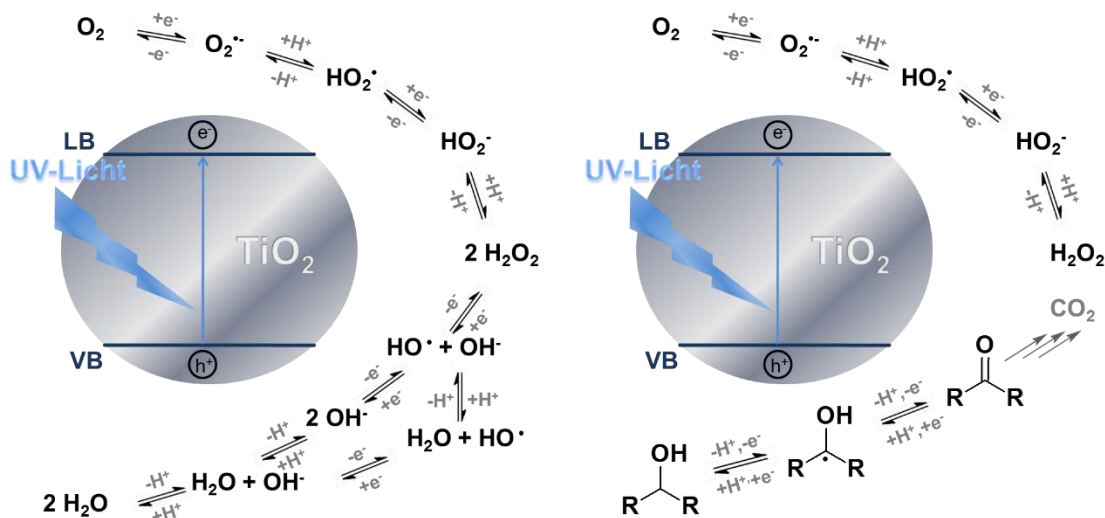


Abbildung 3: Schematische Darstellung der photokatalytischen Reaktionsschritte bei der Wasserstoffperoxid-Bildung durch Reduktion von Sauerstoff und gleichzeitiger Oxidation von Wasser (links) bzw. eines Alkohols (rechts) an UV-belichtetem Titandioxid.<sup>[93]</sup>

Ist ein leichter oxidierbares Opferreagenz in ausreichend hoher Konzentration anwesend, so wird dieses bevorzugt oxidiert. In Abbildung 3 ist beispielhaft die Oxidation eines Alkohols dargestellt. Sie erfolgt über eine initiale  $\alpha$ -H-Atom Abstraktion, entweder durch Reaktion mit einem  $\text{OH}^{\cdot}$  oder direkt photokatalytisch durch Ein-Elektronentransfer und

Deprotonierung. Das gebildete Alkoholradikal kann durch erneute Elektron- und Protonabgabe zu dem jeweiligen Aldehyd oder Keton oxidiert werden. Durch weitere Oxidationsschritte ist eine vollständige Mineralisierung zu  $\text{CO}_2$  möglich. Neben der photokatalytischen Oxidation kann das Alkoholradikal auch durch Reaktion mit  $\text{O}_2$  beispielsweise zum entsprechenden Aldehyd bzw. Keton oxidiert werden (Abbildung 4 (a)).<sup>[94,95]</sup> Außerdem kann ein sogenanntes *current doubling* (engl. für Strom-Verdoppelung) stattfinden, bei dem das Alkoholradikal aufgrund seines hohen Reduktionspotentials ein Elektron auf das LB von  $\text{TiO}_2$  überträgt, ohne dass dafür vorher eine Anregung durch ein Photon stattgefunden hat. Hierbei entsteht ebenfalls das korrespondierende Aldehyd bzw. Keton (siehe Abbildung 4 (b)).<sup>[94,96]</sup> Mögliche Mechanismen der hier gezeigten Reaktionswege der photokatalytischen Oxidation von Alkoholen wurden detailliert von Melcher beschrieben.<sup>[95]</sup>

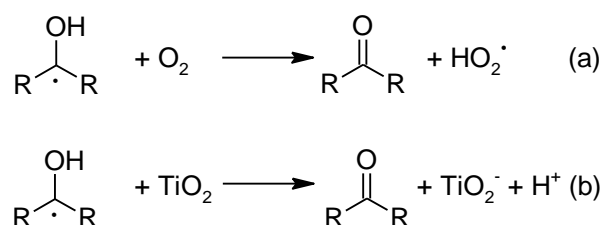


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Reaktion von Alkohol-Radikalen mit Sauerstoff (a) bzw. der Übertragung eines Elektrons des Alkohol-Radikals in das Valenzband von  $\text{TiO}_2$  (b).

Wasserstoffperoxid kann darüber hinaus photokatalytisch sowohl zu Sauerstoff oxidiert als auch zu Wasser reduziert werden, wobei die Oxidation durch Anwesenheit eines leichter oxidierbaren Opferreagenzes unterdrückt werden kann.<sup>[97]</sup> Auch die während der Photokatalyse entstehenden Radikale können in freier Form in nicht photokatalysierten Reaktionen reagieren. Wie in Abbildung 5 dargestellt, kann beispielsweise ein Hydroxylradikal mit Wasserstoffperoxid zu Wasser und einem Hydroperoxyl-Radikal reagieren (a). Ein Hydroperoxyl-Radikal kann wiederum mit einem Superoxidradikal und einem Proton zu Wasserstoffperoxid und Sauerstoff reagieren (b) oder mit einem Hydroxylradikal zu Wasser und Sauerstoff (c).<sup>[56]</sup>

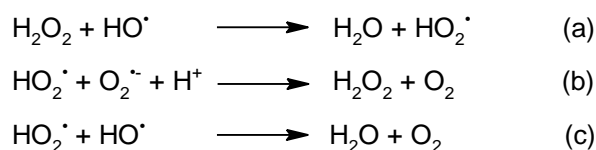


Abbildung 5: Mögliche Reaktionen freier Radikale welche während der photokatalytischen Bildung von Wasserstoffperoxid entstehen können.

Neben reinem  $\text{TiO}_2$  wurden in den letzten Jahren viele weitere Katalysatorsysteme untersucht, um eine effizientere Wasserstoffperoxid Bildung, beispielsweise durch die Nutzung von sichtbarem Licht, zu erreichen. Ein Ansatz ist hierbei die Modifikation von  $\text{TiO}_2$  beispielsweise durch Zusatz von oberflächengebundenen Nanopartikeln als Co-Katalysatoren oder eine direkte Oberflächenmodifikation von  $\text{TiO}_2$ . Aktuelle Beispiele hierfür sind Cobalt-,<sup>[97]</sup> Gold-<sup>[98,99]</sup> oder Silber-<sup>[100]</sup> Co-Katalysatoren oder eine Fluorierung der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche<sup>[101]</sup>. Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von anderen Halbleitermaterialien wie Bismuthvanadat,<sup>[102]</sup> graphitische Kohlenstoffnitride<sup>[103–105]</sup> oder kohlenstoffbasierte Nanostrukturen.<sup>[106,107]</sup>

Von einem bewertenden Vergleich der Materialien wird jedoch an dieser Stelle abgesehen, da dies ohne die Bestimmung weiterer Daten nicht möglich ist. Beispielsweise müsste berücksichtigt werden, dass unterschiedliche Reaktionsaufbauten verwendet wurden und der Reaktor und die jeweilige Beleuchtung einen großen Einfluss auf die Reaktion haben. Hinzu kommt, dass jedes Material individuelle optimale Bedingungen besitzt, welche häufig nicht bestimmt wurden. Außerdem hängt die Art des Vergleichs von der Anwendung ab. Für die in dieser Arbeit untersuchten photoenzymatischen Kaskaden sind manche Bedingungen durch die Enzymreaktion bestimmt (z.B. pH- und Temperaturbereich). Zudem ist die Effizienz der Katalysatoren nicht rein durch die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung bestimmt, da sowohl der Photokatalysator und daran gebildete Spezies als auch die Lichtquelle selbst einen Einfluss auf die Enzymstabilität haben.<sup>[93,108]</sup>

### 2.2.2 Reaktorkonzepte

Eine derzeit noch große Herausforderung der technischen Anwendung von Photokatalyse, insbesondere im heterogenen Fall, ist die Wahl eines geeigneten Reaktors.<sup>[109,110]</sup> Die Skalierbarkeit der Reaktoren ist häufig problematisch, da Photokatalysatoren das eingestrahlte Licht typischerweise in den ersten Mikro- bis Millimetern des Reaktors bereits vollständig absorbieren (siehe Abbildung 6).

Neben der Absorption spielen Streueffekte in heterogenen, partikulären Systemen ebenfalls eine große Rolle. Die hohe Reflexion vieler Katalysatoren kann eine enorme Effizienzminderung darstellen.<sup>[111]</sup> Im Fall von  $\text{TiO}_2$  können beispielsweise bis zu 20 % des eintreffenden Lichts direkt reflektiert werden.<sup>[112]</sup> Streuung führt zudem in der Regel dazu, dass die Eindringtiefe des Lichts in den Reaktor erniedrigt wird, da der größte Teil des Lichts eine Richtungsänderung im Reaktor erfährt.<sup>[113]</sup> Die Berücksichtigung jeglicher Streueffekte ist jedoch durch ihre Anisotropie nur schwer möglich. Bereits die Betrachtung des gesamten Elektromagnetischen Felds um ein einzelnes isoliertes Partikel, welches allgemein durch Maxwell-Gleichungen beschrieben werden kann,<sup>[114]</sup> ist nicht trivial.<sup>[113]</sup> Um die sogenannte Strahlungstransportgleichung<sup>[115]</sup> (*engl. radiative transfer equation*) zu approximieren, werden häufig isotrope Streuungs- und diffuse Reflexions-

Phasengleichungen genutzt.<sup>[116–119]</sup> Hierbei werden für die räumliche Verteilung der Streuung am häufigsten zwei verschiedene Vereinfachungen angenommen. Entweder wird nur die Streuung vorwärts und rückwärts (*two-flux*)<sup>[120–122]</sup> oder die Streuung in die sechs Richtungen des kartesischen Koordinatensystems (*six-flux*)<sup>[123,124]</sup> betrachtet. Insgesamt führen diese Modelle, so wie auch eine vereinfachte Betrachtung ohne Streuung mit dem Lambert-Beer'sche Gesetz, zu einem, je nach Modell unterschiedlich stark ausgeprägtem, exponentiellen Abfall der Lichtintensität über die Tiefe des Reaktors.<sup>[113]</sup>

Es wurden bereits viele verschiedene Reaktortypen entwickelt um das Beleuchtungs-Problem zu minimieren, diese beruhen jedoch meist auf dünnen Reaktoren wie Fallfilm- oder Flussreaktoren, welche ein großes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis aufweisen und somit viel Platz benötigen.<sup>[125]</sup> Hinzu kommt, dass ein Massentransport, besonders im Fall von viskosen Medien oder Suspensionen, limitiert ist und der Verlust von Licht durch Bestrahlung der Wandungen insbesondere in Mikroreaktoren vergleichsweise groß ist. Der Mangel an Reaktoren, die eine hohe Bestrahlungseffizienz bei gleichzeitig gutem Massentransport aufweisen, führt dazu, dass sich bis jetzt kein Ansatz für einen technischen Prozess durchsetzen konnte.<sup>[126]</sup>

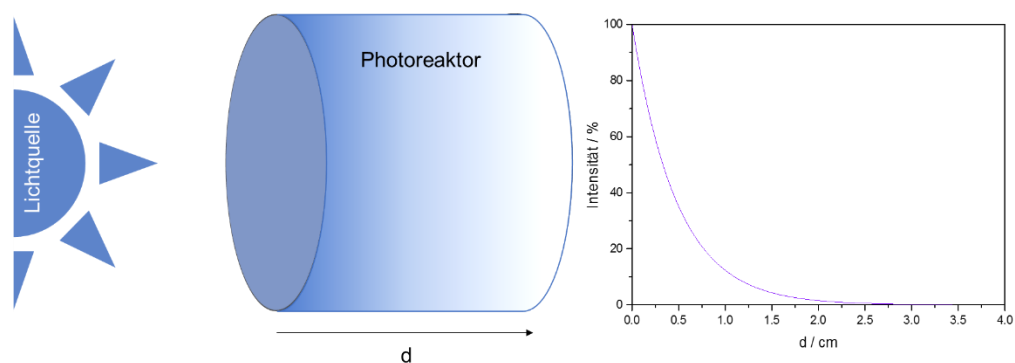


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Lichtverteilung eines einseitig extern beleuchteten Reaktors, wie häufig im Labormaßstab verwendet, und exponentieller Abfall der Lichtintensität über einen solchen Reaktor beispielhaft für eine Titandioxidsuspension mit einem Gehalt von  $0,05 \text{ g l}^{-1}$  (häufig auch als 1D-Reaktormodell bezeichnet).

Ein weiterer wichtiger Faktor für reproduzierbare und konstant planbare Prozesse ist die Auswahl der Lichtquelle. Auf den ersten Blick scheint es am nachhaltigsten, Sonnenlicht als quasi unbegrenzte Energiequelle zu nutzen, allerdings kommen hierfür nur dünne Reaktoren in Frage. Konzepte zur Erhöhung der Lichtintensität im Reaktor durch Konzentrierung des Sonnenlichts,<sup>[127]</sup> zur Umwandlung der vom Katalysator ungenutzten Energiebereiche der Strahlung mittels lumineszierender Solarkonzentratoren<sup>[128]</sup> sowie zum Ausgleich der fluktuierenden Lichtverhältnisse<sup>[129]</sup> befinden sich derzeit noch in der Entwicklungsphase. Hinzu kommt, dass nachts kein Sonnenlicht vorhanden ist. Folglich

müsste mit täglich unterschiedlichen Produktionszeiten gerechnet werden, welche zudem vom Standort abhängen.

Für technische Prozesse wären daher monochromatische Lichtquellen mit einer an die Bandlücke des Katalysators angepassten Emissionswellenlänge, beispielsweise Lichtemittierende Dioden (LEDs, *engl. light emitting diodes*), in Kombination mit Reaktoren mit einem optimierten Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis bevorzugt. Interne Beleuchtung von Reaktoren, die einen guten Massentransport aufweisen, erscheint hierbei als vielversprechend. Hierbei können beispielsweise Optische Fasern<sup>[130]</sup> oder Tauchlampen<sup>[131]</sup> meist mit direkt darauf immobilisierten Katalysatoren zur effizienten Beleuchtung eingesetzt werden. Jedoch erschwert die komplexe Bauweise durch das Einbringen der Lichtquellen in die dadurch häufig feinstrukturierten Reaktoren, sowie die meist komplexe Immobilisierung der Katalysatoren an den Lampen sowohl den Bau als auch die Wartung.<sup>[132]</sup> Eine Lösung hierfür könnten im Reaktor frei bewegliche, durch eine drahtlose Energieübertragung angetriebene Lichtquellen sein. Allerdings konnten sich drahtlos betreibbare Leuchten, wie die durch Mikrowellen angetriebenen elektrodenlosen Entladungslampen,<sup>[133,134]</sup> oder mittels des Piezoeffektes durch Ultraschall angetriebene LEDs<sup>[135]</sup> noch nicht durchsetzen.

Eine weitere in vielen alltäglichen Bereichen bereits verwendete Methode der drahtlosen Energieübertragung ist die elektromagnetische Induktion, welche beispielsweise für das Laden portabler Elektronik eingesetzt wird.<sup>[136]</sup> Kombiniert man LEDs mit einem induktiven Empfänger, im Folgenden als Wireless Light Emitter (WLE) bezeichnet, so kann durch eine Senderspule außerhalb des Reaktors die Energie drahtlos übertragen und der Reaktor durch die frei beweglichen WLE, nahezu unabhängig von der Katalysatorbelastung, homogen beleuchtet werden. Diese Technik wurde bereits erfolgreich für die Kultivierung von Algen im Photobioreaktor<sup>[34,137]</sup> und die photokatalytische Abwasserreinigung<sup>[138,139]</sup> eingesetzt. Hierbei konnte eine sehr effiziente Ausleuchtung des Reaktors, welche durch externe Beleuchtung nicht erreicht werden konnte, ermöglicht werden. Zudem lassen sich durch resonante induktive Kopplung (RIC, *engl. resonant inductive coupling*) bereits Energieübertragungseffizienzen von mehr als 75% erreichen.<sup>[140]</sup>

### 2.3 Wasserstoffperoxid getriebene Enzymkatalyse

Die Enzymkatalyse ermöglicht selektive Reaktionen unter milden Bedingungen, welche durch klassisch-chemische Verfahren häufig nicht oder nur mit hohem Aufwand erreichbar sind. Dies erlaubt die Gestaltung von kürzeren und effizienteren Syntheserouten mit weniger Nebenprodukten, was Prozesse nachhaltiger und umweltschonender machen kann.<sup>[141,142]</sup>

Im Bereich der Redoxreaktionen nehmen Oxidoreduktasen (EC 1.) eine zunehmend größer werdende Rolle in industriellen Prozessen ein, deren großes Potential für die

Entwicklung nachhaltiger Prozesse jedoch bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist.<sup>[5,143,144]</sup> Insbesondere Häm-basierte Oxygenasen, wie die Familie der Cytochrom-P450-Enzyme, zeigen außerordentliche Reaktionsmöglichkeiten auf, welche häufig durch gerichtete Evolution erreicht werden konnten.<sup>[145–148]</sup> Viele der eingesetzten Enzyme sind jedoch auf Co-Faktoren angewiesen, welche aufwendig bereitgestellt oder regeneriert werden müssen.<sup>[149,150]</sup> Für Oxidationsreaktionen stellen Enzyme, welche diese Co-Faktoren durch die Verwendung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> vermeiden können, eine interessante Alternative dar.<sup>[151,152]</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist günstig und einfach herzustellen und aufgrund des Produkts der Reaktion, Wasser, viel umweltfreundlicher als übliche Co-Faktoren (FAD, NAD).

Neben vielen bekannten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-getriebenen Enzymreaktionen<sup>[153]</sup> stehen Reaktionen katalysiert durch Enzyme der Klassen der Peroxidasen (EC 1.11.1.) und der Peroxygenasen (EC 1.11.2.) aufgrund ihres vielfältigen Substratspektrums im Fokus der aktuellen Forschung.<sup>[154,155]</sup>

Für die vorliegende Arbeit ist insbesondere die unspezifische Peroxygenase aus *Agrocybe aegerita* (*AaeUPO*, EC 1.11.2.1) von Bedeutung, auf die im Folgenden näher eingegangen wird. Sie wurde 1995 als extrazelluläres Enzym der *Agrocybe aegerita* (*Aae*, lat. für Südlicher Ackerling, ein Pilz aus der Familie der Lamellenpilze) entdeckt und zunächst als *alkalische Lignin Peroxidase* bezeichnet.<sup>[156]</sup> Später wurde sie von Hofrichter *et al.* genauer untersucht und ist auch als *Agrocybe aegerita Peroxidase* (*AaP*) oder *Aromatische Peroxygenase* (*APO*) bekannt.<sup>[157,158]</sup> Die *AaeUPO* ist in der Lage, eine Vielzahl an oxidativen Sauerstoffübertragungen unter neutralem pH zu katalysieren. Beispielsweise können Alkane und Alkene, aromatische C-H-Bindungen sowie Heteroatome mit meist hohen Enantioselektivitäten oxidiert werden.

### 2.3.1 Struktur, Reaktionen und Mechanismus von Peroxygenasen

Die Struktur der *AaeUPO* konnte ebenfalls von Hofrichter *et al.* aufgeklärt werden.<sup>[158–160]</sup> Die 45 kDa schwere glykosylierte Form des Enzyms besteht aus 328 Aminosäuren mit einer Häm-Gruppe als aktivem Zentrum. Das Eisenatom ist zusätzlich durch einen axialen Cystein-Liganden (Cys) koordiniert, wodurch eine zur Bindungstasche zeigende Koordinationsstelle zugänglich für die Reaktanden bleibt (siehe Abbildung 7). Durch die in die Bindungstasche ragenden Phenylalaninreste und die distale Glutamat-Säuregruppe ist die Größe der Substrate sowie die Reaktivität bestimmt.<sup>[160]</sup>

Im Gegensatz zu vielen anderen Enzymen katalysiert die *AaeUPO* ein breites Spektrum an Reaktionen wie die Hydroxylierung oder Halogenierung von C-H-Bindungen, die Epoxidierung von C=C-Doppelbindungen, diverse Heteroatom Oxidationen, Etherspaltungen, N-Dealkylierungen sowie einige Ein-Elektronen-Oxidationen. Hierbei akzeptiert das Enzym auch jeweils eine Vielzahl an unterschiedlichsten Substraten. In Abbildung 7

ist eine beispielhafte Auswahl des Substratspektrums dargestellt.<sup>[5,154,161]</sup> Darüber hinaus kann die *Aae*UPO auch für die Herstellung diverser komplexer Pharmazeutika eingesetzt werden.<sup>[162]</sup>

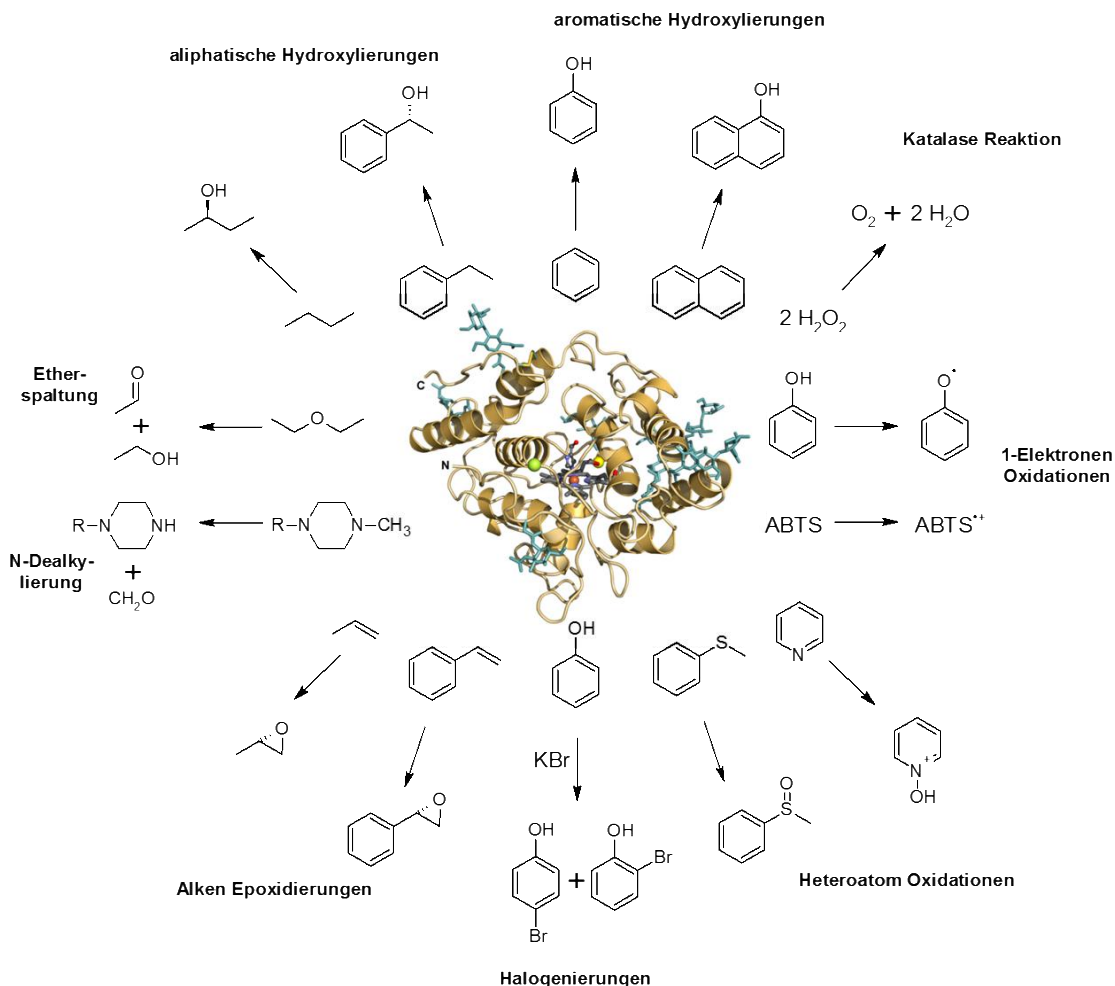


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Struktur der *Aae*UPO und Auswahl aus dem Reaktionsspektrum des Enzyms. Enzymstruktur dargestellt mit Genehmigung von der American Society for Biochemistry and Molecular Biology nach Piontek *et al.*<sup>[160]</sup> vermittelt durch das Copyright Clearance Center, Inc.

Die Oxidationsreaktionen werden im aktiven Zentrum über die Häm-Gruppe katalysiert. Der vorgeschlagene Mechanismus der Hydroxylierung einer C-H-Bindung ist in Abbildung 8 gezeigt. Zunächst reagiert der sogenannte Ausgangszustand (*engl. resting state*), eine mit Wasser koordinierten Eisen(III)-Spezies, mit einem  $H_2O_2$ -Molekül unter Protonenabspaltung zu dem sogenannten *Compound 0*, einem Eisen(III)-Hydroperoxid. Das Proton kann hierbei von der Säuregruppe der distalen Aminosäure Glutamat aufgenommen werden. Mit einer anschließenden Wasserabspaltung durch Protonierung reagiert *Compound 0* zu dem radikalischen Oxoferryl-Kation *Compound I*. Diese Spezies tritt ebenfalls bei P450 Monooxygenasen auf und ist für deren Reaktivität verantwortlich. Aufgrund der hohen Basizität und des Radikalcharakters ist *Compound I* in der Lage, C-

H-Bindungen durch eine Wasserstoffatom-Abstraktion zu aktivieren. Das hierbei entstehende C-Radikal ( $R^{\bullet}$ ) reagiert mit dem gebildeten *Compound II* durch eine reduktive Eliminierung des Alkohols ( $R-OH$ ) zurück zum ursprünglichen *resting state*, wodurch der Katalysezyklus geschlossen wird.

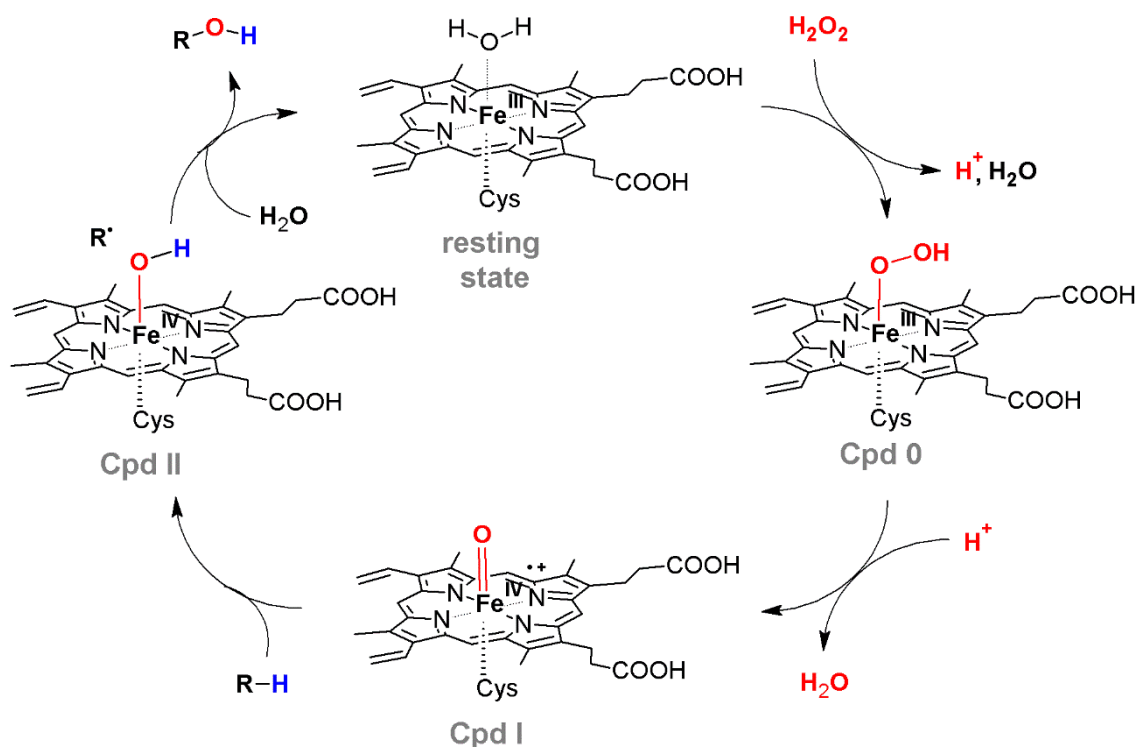


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der *AaeUPO* katalysierten Hydroxylierung einer C-H-Bindung.

### 2.3.2 Wasserstoffperoxid medierte Enzyminaktivierung

Eine Inaktivierung von Peroxygenasen durch  $H_2O_2$  tritt meist schon bei geringen Konzentrationen im millimolaren Bereich innerhalb weniger Minuten ein.<sup>[163]</sup> Die Enzyme können hierbei auf verschiedenen Wegen durch  $H_2O_2$  oxidativ inaktiviert werden. Eine Vielzahl an Aminosäuren kann sowohl direkt durch  $H_2O_2$ , als auch durch aus  $H_2O_2$  gebildeten reaktiven Sauerstoffspezies (ROS, *engl.* für *reactive oxygen species*) wie  $\cdot OH$  oxidiert werden.<sup>[153,164]</sup> Die Oxidation einer Aminosäure in einem Enzym muss jedoch nicht zwangsweise zur kompletten Inaktivierung führen. Eine Inaktivierung tritt meist dann auf, wenn die Oxidation an einer Aminosäure nahe des aktiven Zentrums stattfindet, oder die Oxidation(en) zu einer Strukturänderung des Enzyms führen.

Bei Häm-basierten Enzymen sind jedoch durch die während der Katalyse auftretenden Oxoferryl-Spezies zusätzliche Deaktivierungsmechanismen möglich, welche zu dem sogenannten *heme-bleaching* führen.<sup>[165]</sup> Die Abspaltung von Eisen aus der Häm-Gruppe, die das katalytisch aktive Zentrum der Enzyme bildet (siehe Kapitel 2.3.1), ist hierbei



gleichbedeutend mit einer kompletten Inaktivierung des Enzyms. Je nach Enzym sind unterschiedliche Inaktivierungspfade beschrieben, welche meist über den sogenannten *Compound III*, einem Eisen(III)-Superoxid Komplex, erfolgen.<sup>[166,167]</sup> Im Fall der *AaeUPO* ist eine Fehlfunktion im Katalase-Mechanismus der wahrscheinlichste Weg, der durch einen Überschuss an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Inaktivierung führt. Abbildung 9 zeigt den Katalasezyklus der *AaeUPO* sowie die mögliche Oxidation des Porphyrins, welche über die Bildung von  $\cdot\text{OH}$  durch eine Haber-Weiss analoge Reaktion erfolgen kann.<sup>[168]</sup>

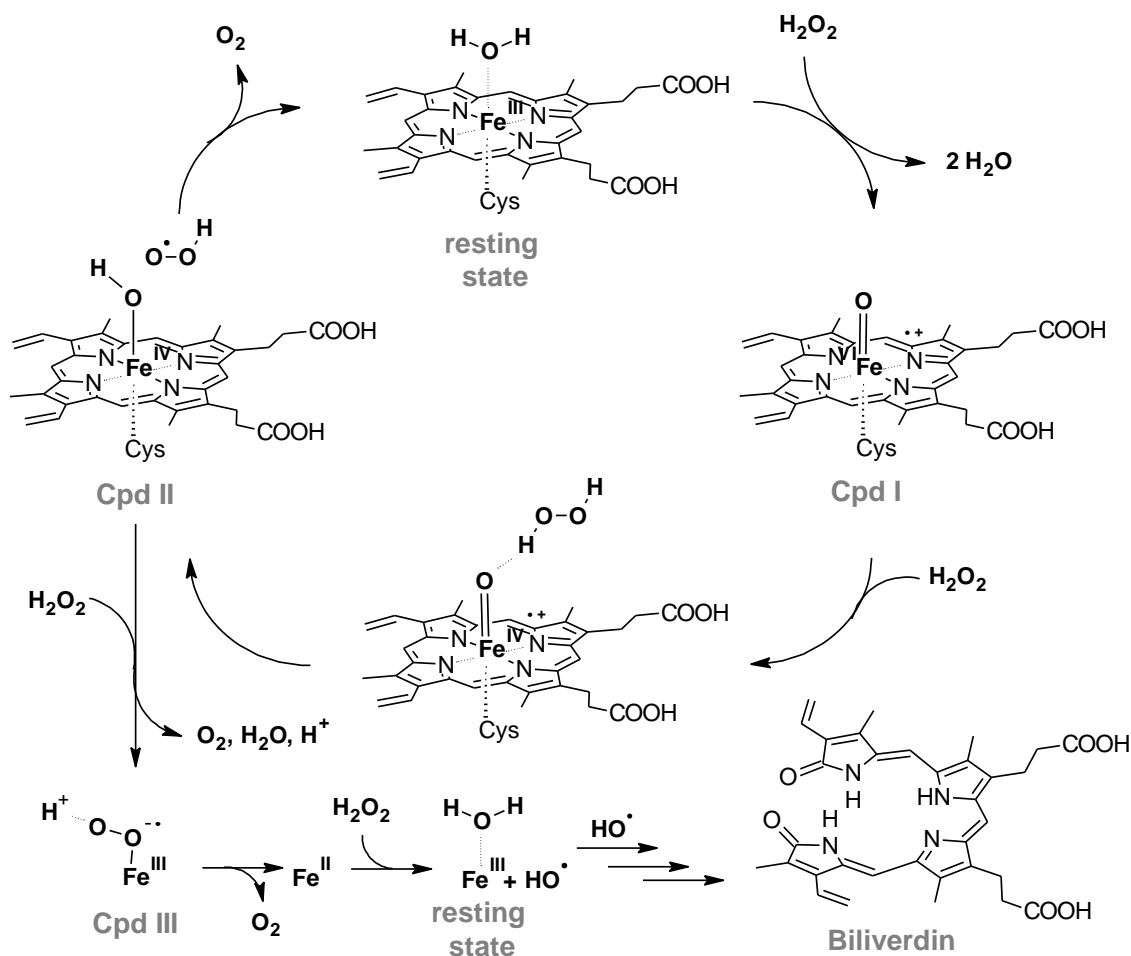


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Mechanismus der Katalaseaktivität der *AaeUPO* (oben) und möglicher Inaktivierungsweg durch eine Haber-Weiss-Reaktion und anschließender Oxidation des Porphyrins zu Biliverdin (unten).

Die Katalase-Reaktion erfolgt, wenn *Compound I* statt eines Substrats ein weiteres Molekül Wasserstoffperoxid zur Verfügung steht. Bei normaler Katalase-Reaktion wird dieses lediglich zu Sauerstoff und Wasser umgesetzt und das Enzym erreicht erneut den *resting state*. Bei einer sehr hohen Wasserstoffperoxid Konzentration besteht jedoch die Möglichkeit, dass der sogenannte *Compound III* gebildet wird. Dieser kann in einer Haber-Weiss analogen Reaktion  $\cdot\text{OH}$  generieren, wobei die Häm-Gruppe wieder den *resting state* erreicht. Die hoch reaktiven  $\cdot\text{OH}$  können das Porphyringerüst oxidieren, was zur

Bildung von  $\alpha$ -meso-Hydroxyhäm führt. Durch Reaktion mit Sauerstoff unter Abspaltung von Kohlenmonoxid entsteht verdo-Häm welches durch erneute Reaktion mit Sauerstoff Eisen aus dem Porphyringerüst abspalten kann (*heme-bleaching*), wobei Biliverdin gebildet wird und das Enzym somit inaktiviert vorliegt.<sup>[168]</sup>

### 2.3.3 Methoden der Wasserstoffperoxid Bereitstellung

Eine Möglichkeit der Instabilität gegenüber dem eigenen Co-Substrat Wasserstoffperoxid entgegenzuwirken ist es, dieses *in situ* in den stöchiometrisch benötigten Mengen zu generieren und damit auf einer konstant niedrigen Konzentration zur Verfügung zu stellen. Hierbei sind eine Vielzahl an unterschiedlichen Verfahren bekannt, insbesondere in Kombination mit der CPO und der *AaeUPO*, um dies zu ermöglichen.<sup>[154]</sup> Eine beispielhafte Übersicht der *in situ* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Erzeugungsmethoden ist für die *AaeUPO*-katalysierte Hydroxylierung von Ethylbenzol in Tabelle 1 dargestellt.<sup>[3]</sup>

Für einen Vergleich der Systeme können verschiedene Parameter von Interesse sein. Die Produktivität des jeweiligen Systems ist sowohl durch die Raum-Zeit-Ausbeute (*space time yield engl.*, STY), als auch durch die katalytische Produktivität des Enzyms (*Turnovernumber engl.*, TON) gekennzeichnet. Die TON gibt darüber hinaus eine Information über die Stabilität des Enzyms. Eine optimale Nutzung des Enzyms ist wichtig, da die Enzymkosten heutzutage meist noch einen großen Anteil am gesamten Prozess ausmachen, auch wenn das Enzym nur in katalytischen Mengen eingesetzt wird.<sup>[7,8]</sup> Im Optimalfall sollten beide Kennzahlen so groß wie möglich sein, jedoch wirkt sich eine hohe STY meist negativ auf die Enzymstabilität aus und hat somit eine niedrigere TON zur Folge. In Tabelle 1 ist dies jedoch nicht direkt ersichtlich, da jeweils die unabhängig höchsten erreichten Werte dargestellt sind.

Eine geringe Anzahl an zusätzlich benötigten Stoffen vereinfacht die Abstimmung der Einzelreaktionen aufeinander und somit die Anwendung des jeweiligen Prozesses. Zudem erhöht jeder weitere eingesetzte Stoff die produzierten Abfälle. In Tabelle 1 sind jedoch lediglich die Abfälle der jeweiligen Elektronendonoren dargestellt, welche bei vollständiger Elektronenübertragung in das zu produzierende H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entstehen würden. Hierbei sind die Faraday'schen Effizienzen und weiterer Abfall beispielsweise der Katalysatoren, der Stromerzeugung, des Mediums, des benötigten Sauerstoffs und Wassers, sowie eventuell weitere benötigte Materialien, deren Effizienzen und Recycling nicht berücksichtigt. Dies erschwert einen direkten Vergleich der Systeme.

Tabelle 1: Vergleich verschiedener H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Bereitstellungsmethoden für die enantioselektive Hydroxylierung von Ethylbenzol katalysiert durch die AaeUPO. Dargestellt sind die unabhängig voneinander erreichte katalytische Produktivität (TON) und Raum-Zeit-Ausbeute (STY), sowie die jeweils benötigten Stoffe und die Menge an Abfall, welche durch den Verbrauch des Elektronendonors entsteht.

Methode	Benötigte Stoffe	TON	STY / g l <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup>	Abfall e <sup>-</sup> -Donor / g mol <sup>-1</sup>	Lit.
Stöchiometrische Zugabe	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	6.000	-	-	[28]
Dosierung organi- scher Peroxide	<i>t</i> -BuOOH, Pumpe	67.500	39,1	74	[14]
Enzymatisch	AOx / MeOH / O <sub>2</sub>	206.000	8,5	30	[14]
	AOx / FDM / FDH, NAD <sup>+</sup> , 3HB6H / MeOH / O <sub>2</sub>	468.500	17,6	15	[10]
	FDH, NAD <sup>+</sup> , YqjM / MeOOH / O <sub>2</sub>	390.000	5,2	44	[9]
	FOx / MeOOH / O <sub>2</sub>	31.800	3,2	44	[169]
Elektrochemisch	U / O <sub>2</sub>	400.000	25,0	-	[15]
Photoelektro- chemisch	Flavin-SWNT / <i>hν</i> / U / O <sub>2</sub>	123.900	2,1	-	[22]
homogen Photokatalytisch	FMN / <i>hν</i> / EDTA / O <sub>2</sub>	11.470	3,5	308	[28]
heterogen Photokatalytisch	Au-TiO <sub>2</sub> / <i>hν</i> / H <sub>2</sub> O / O <sub>2</sub>	20.000	< 0,3	-	[27]
*	Au-TiO <sub>2</sub> / <i>hν</i> / MeOH / O <sub>2</sub>	79.000	1,4	15	[170]
*	TiO <sub>2</sub> / <i>hν</i> / MeOH / O <sub>2</sub>	220.000	2,6	15	[171]

\*im Rahmen dieser Arbeit entstandene Ergebnisse

AOx - Alkoholoxidase, FDM - Formaldehyddismuthase, FDH - Formiatdehydrogenase, *Rj3HB6H* - 3-Hydroxybenzoat-6-hydroxylase aus *Rhodococcus jostii*, *YqjM* - Homolog des *old yellow enzyme* aus *B. subtilis*, Fox – Formiatoxidase, SWNT – *single walled carbon nanotube*, FMN – Flavinmononukleotid, U – Spannungsquelle und Elektroden, *hν* – Licht.

Es ist jedoch möglich gewisse Vor- und Nachteile der Systeme zu vergleichen. So führt eine stöchiometrische Zugabe von Wasserstoffperoxid bei enzymatisch katalysierten Reaktionen zu einer schnellen Inaktivierung des Enzyms und somit zu einer geringen katalytischen Produktivität.<sup>[28,172]</sup> Eine Verbesserung demgegenüber stellt die Zudosierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder organischen Peroxiden wie tertiär-Butylhydroperoxid (*t*-BuOOH) dar, wobei eine verminderte Enzyminaktivierung bei gleichzeitig hohen Raum-Zeit-Ausbeuten erreicht werden kann.<sup>[14,173,174]</sup> Allerdings entstehen an der Zugabestelle lokal sehr hohe  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen, welche sich dort negativ auf die Enzymstabilität auswirken können. Um dies zu vermeiden, können stark verdünnte Lösungen zudosiert werden, wobei die auftretende Volumenerhöhung erschwerend für eine Prozessführung und somit unerwünscht ist. Zusätzlich sind der Transport und die Lagerung von Wasserstoffperoxid durch dessen hohe Reaktivität nur mithilfe von Stabilisatoren möglich, weshalb eine lokale Erzeugung bevorzugt ist.<sup>[4,81]</sup>

Die *in situ*  $\text{H}_2\text{O}_2$  Darstellung wird in der Regel durch Reduktion von molekularem Sauerstoff erreicht. Auf chemischem Weg wurden beispielsweise die Palladium-katalysierte Direktsynthese aus Wasserstoff und Sauerstoff oder die zweistufige Hydrierung und Oxidation von Anthrachinonen in Kombination mit enzymatischen Prozessen beschrieben.<sup>[175,176]</sup> Die benötigten Bedingungen dieser klassischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Herstellungsverfahren sind jedoch nur schwer mit den Anforderungen der Enzyme in Einklang zu bringen.

Eine weitere Möglichkeit stellt die enzymatische Bereitstellung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  dar. Bei den enzymatischen Varianten wird das  $\text{H}_2\text{O}_2$  mithilfe einer zweiten Enzymreaktion oder Kaskade durch die Reduktion von Sauerstoff bereitgestellt. Hierbei können beispielsweise Glukose durch die Glukoseoxidase (GOx, EC 1.1.3.4) oder ein Alkohol durch eine Alkoholoxidase (AOx, EC 1.1.3.13) oxidiert werden.<sup>[14,177,178]</sup> Nachteilig ist jedoch, dass ein zusätzliches Enzym und ein zusätzlicher Cofaktor (zum Beispiel  $\text{NAD}^+$ ) benötigt wird, was die Kosten und die Komplexität des Prozesses deutlich erhöht. Zusätzlich entsteht mit dem entsprechenden Aldehyd, Keton oder der Säure auch ein weiteres Produkt welches die Aufreinigung des Produktes erschweren und sich in einem kontinuierlichen Prozess anreichern kann. Zwar ist es möglich dies mit Kaskadenprozessen, wie der vollständigen Methanol Oxidation mithilfe weiterer Enzyme, zu umgehen, jedoch ist es hierbei noch komplexer den Gesamtprozess abzustimmen und bei allen Enzymen hohe TON gleichzeitig zu erreichen.<sup>[10]</sup> Nichtsdestotrotz können durch eine enzymatische  $\text{H}_2\text{O}_2$  Bereitstellung bereits deutlich höhere TON als bei der kontinuierlichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zudosierung erreicht werden.<sup>[9,10,177]</sup>

Alternativ kann das Wasserstoffperoxid auch elektrochemisch aus Wasser und Sauerstoff bereitgestellt werden. Bei diesem Verfahren werden zwei Elektroden in den Reaktor integriert und eine Spannung zwischen diesen angelegt.<sup>[19-21]</sup> An der Anode wird  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$  oxidiert und die dabei entstehenden Elektronen reduzieren anschließend an der

Kathode  $O_2$  zu  $H_2O_2$ . Durch den Einsatz einer Gasdiffusionselektrode als Kathode können Sauerstofftransportlimitierungen weitestgehend verhindert werden, wodurch das Erreichen höherer Raum-Zeit-Ausbeuten ermöglicht wird.<sup>[15,16,18]</sup> Die elektrochemische *in situ*  $H_2O_2$ -Synthese ist eine außerordentlich elegante und saubere Lösung, da keine zusätzlichen Reagenzien benötigt oder unerwünschte Nebenprodukte gebildet werden. Bei der Verwendung von regenerativem Strom ist sie aufgrund der hohen Faraday'schen Effizienzen eine sehr nachhaltige Methode. Allerdings sind aufwendige Modifizierungen an den verwendeten Reaktoren notwendig, um die Elektroden in das System zu integrieren, was insbesondere für eine Maßstabsvergrößerung eine Herausforderung darstellt.

Eine weitere elegante Lösung ist die photokatalytische *in situ* Wasserstoffperoxid-Produktion, wie sie beispielhaft in Abbildung 10 dargestellt ist. Die für den Regenerations-schritt benötigte Energie wird hierbei kontaktlos in Form von Licht in den Reaktor eingebracht und die Reaktionen können unter milden, enzymkompatiblen Bedingungen ablaufen. Ein zusätzlicher Vorteil ist, dass der Prozess prinzipiell auch mit Sonnenlicht betrieben werden kann.

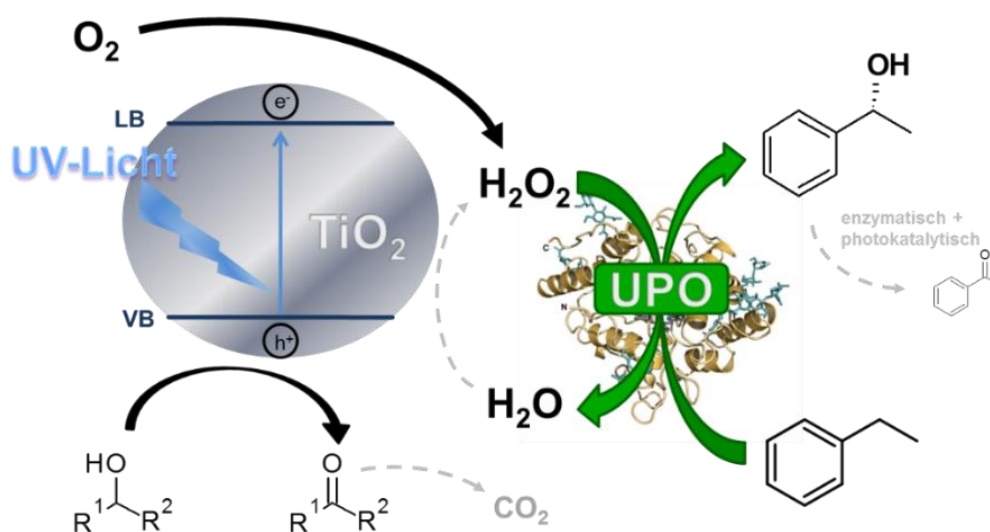


Abbildung 10: Schematische Darstellung des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Kaskadensystems der photokatalytischen *in situ*  $H_2O_2$ -Darstellung an  $TiO_2$  mit einem Alkohol als Elektronendonator gekoppelt an die enantioselektive Hydroxylierung von Ethylbenzol zu (*R*)-1-Phenylethanol katalysiert durch die *AaeUPO*. Enzymstruktur dargestellt mit Genehmigung von der American Society for Biochemistry and Molecular Biology nach Piontek *et al.*<sup>[160]</sup> vermittelt durch das Copyright Clearance Center, Inc.

Der Einsatz von homogenen Photokatalysatoren, wie Flavinmononukleotid (FMN), wurde hierfür bereits erfolgreich untersucht.<sup>[24,28,179]</sup> Dabei reagiert die reduzierte Form des FMN mit  $O_2$  um das benötigte  $H_2O_2$  zu generieren. Das durch diesen Prozess wieder oxidierte FMN wird anschließend unter Lichteinwirkung reduziert, wobei es einen Elektronendonator oxidiert. Auch für die Regeneration von anderen Cofaktoren, wie NAD(P)H, gibt es bereits erste photokatalytische Verfahren, die auf Flavinen oder Farbstoffen wie

Methylenblau als Photokatalysatoren basieren.<sup>[180–183]</sup> Die Verwendung von homogenen Photokatalysatoren hat den Nachteil, dass diese bei der Aufreinigung des Produktes wieder aus der Reaktionslösung abgetrennt werden müssen. Außerdem werden bei diesem Verfahren wieder Opferreagenzien, wie beispielsweise EDTA, Triethanolamin oder Ameisensäure, als Elektronendonoren benötigt. Die wesentlich effizientere und sauberere Verwendung von Wasser als Elektronendonoren kann prinzipiell realisiert werden, wenn Halbleiter-Nanopartikel als Photokatalysatoren eingesetzt werden (siehe Kapitel 2.2.1).

Die Kopplung von heterogen photokatalytischer *in situ* Wasserstoffperoxid-Bildung an eine Peroxygenase-katalysierte Oxidation, wie beispielhaft in Abbildung 10 dargestellt, konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals beschrieben werden.<sup>[170]</sup> Hierbei sollte sowohl die Oxidation von Wasser als auch die eines Opferreagenzes untersucht und für die Kopplung mit einer Enzymreaktion evaluiert werden. Als Modellsystem wurde die Kaskade aus photokatalytischer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung an UV-beleuchtetem Titandioxid und enantioselektiver Hydroxylierung von Ethylbenzol zu (*R*)-1-Phenylethanol katalysiert durch die AaeUPO verwendet, um die Wechselwirkungen zwischen Photo- und Enzymkatalyse zu studieren und die Teilreaktionen sowie das gesamte System zu optimieren.

## 3 Experimenteller Teil und Methoden

In diesem Kapitel sind die verwendeten Methoden und die Vorgehensweisen bei den durchgeführten Experimenten beschrieben. Hierbei sind die theoretischen Hintergründe zu den Methoden, welche keine Standardverfahren sind, jeweils kurz erläutert. Zunächst sind die photokatalytischen Reaktorsysteme und verwendeten Methoden, dann die Enzyme und die entsprechende Analytik der photoenzymatischen Reaktionen, und zum Schluss die Beschichtung und Charakterisierung der Wireless Light Emitter beschrieben.

### 3.1 Bestrahlungssysteme

Das benötigte UV-Licht zur Anregung des Photokatalysators wurde in der vorliegenden Arbeit mittels LEDs mit einem Emissionsmaximum bei etwa 365 nm erzeugt (vgl. Abbildung 81, Anhang). Hierbei wurde sowohl extern von einer Seite des Reaktors als auch intern durch im Reaktor verteilte, mittels Induktion angetriebene LEDs (WLE) beleuchtet.

#### 3.1.1 Externe Bestrahlung

In Abbildung 11 ist ein Schema des verwendeten Reaktors sowie Fotos der verwendeten Reaktionsaufbauten dargestellt.

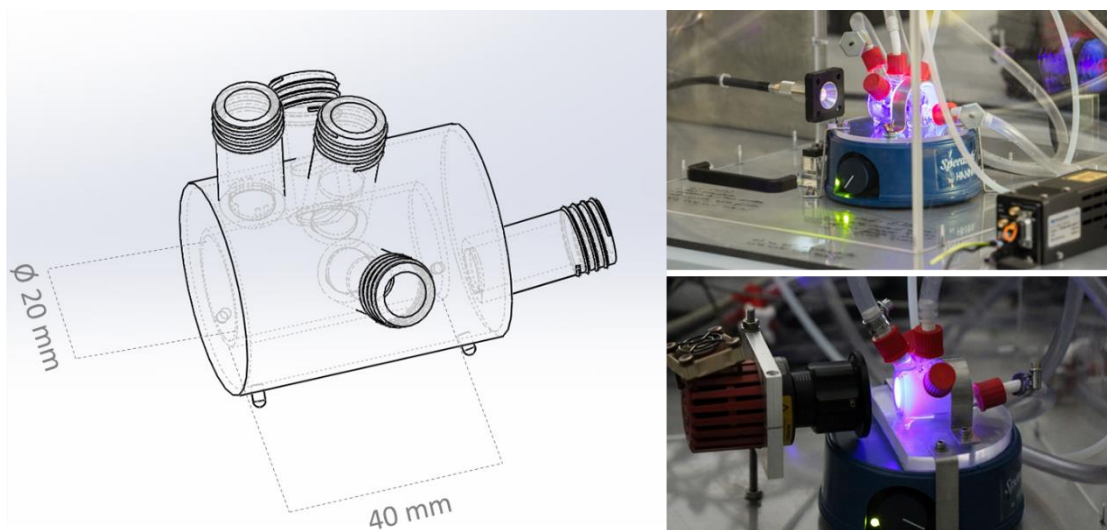


Abbildung 11: Schematische Darstellung des verwendeten Reaktors (links) und Fotos der Reaktionsaufbauten (rechts).

Der Reaktor besteht aus Borosilikatglas, ist 4 cm lang und verfügt über ein seitlich angebrachtes, rundes Belichtungsfenster mit einem Durchmesser von 2 cm, wodurch sich ein Füllvolumen von 14 ml ergibt. Er wurde über einen Glasmantel mithilfe eines

Umlaufthermostaten temperiert und über diverse Anschlüsse entweder im Gasdurchfluss oder als geschlossenes System, bei dem die Gaszufuhr über einen Ballon gewährleistet wurde, betrieben. Die Reaktionslösungen wurden mittels eines Magnetrührers durchmischt. Zur Beleuchtung wurden zwei verschiedene in ihrer Intensität regelbare LED-Systeme (LEDMOD365.1050.V2, Omicron und M365LP1, Thorlabs) verwendet. Die Lichtstrahlen wurden hierbei jeweils über eine Optik so kollimiert, dass eine nahezu homogene Beleuchtung des Belichtungsfensters erreicht wurde. Die Emissionsspektren der beiden LEDs sind in Abbildung 81 (Anhang) dargestellt.

### 3.1.2 Wireless Light Emitter

Ein WLE besteht aus einer LED (OCU-440 UE365-X-T,  $\lambda_{\max} = 365$  nm, 350 mA, OSA Opto Light), welche parallel an eine Ferritkern-Kupferspule (WE-PD2 4532 10  $\mu$ H, Würth) und einen Kondensator (82 nF) angeschlossen ist und einen Schwingkreis mit einer bestimmten Resonanzfrequenz ausbildet. Um die Elektronik vor Flüssigkeit zu schützen, ist sie mit einer 1 cm großen Hülle bestehend aus einem Cycloolefinpolymer (COP, Zeonex 350R®, Zeon) ummantelt. Die Hülle besteht aus zwei spritzgegossenen Halbschalen welche mittels Ultraschall miteinander verschweißt wurden.

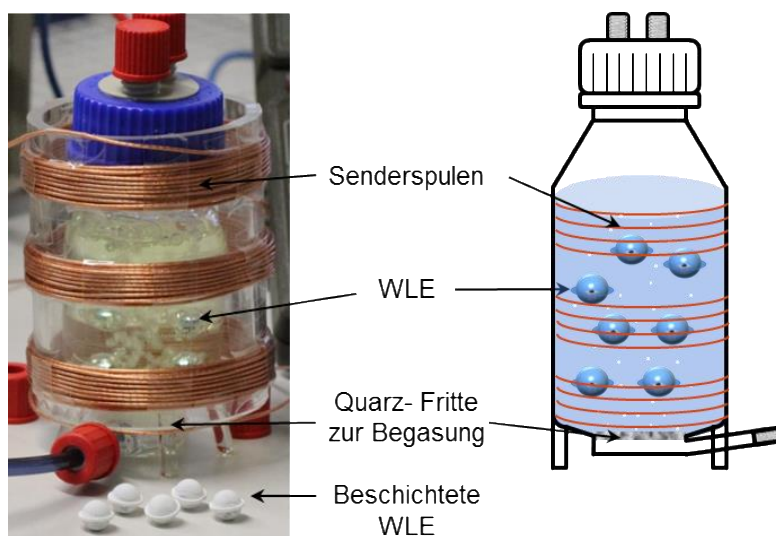


Abbildung 12: Foto (links) und schematische Darstellung (rechts) des WLE-Reaktors.

Die Reaktionen wurden in zylindrischen Glas-Reaktoren mit einem Volumen von 100 ml bei einem Durchmesser von 5,6 cm und einer Höhe von 10,5 cm, wie in Abbildung 12 dargestellt, durchgeführt. Die Gaszufuhr, über welche prinzipiell Fest- oder Wirbelbett Betrieb der WLE eingestellt werden konnte, erfolgte über eine im Boden eingeschmolzene Glasfritte (3 cm Durchmesser, Pore 0). Alle dargestellten Reaktionen erfolgten ausschließlich im Festbettbetrieb mit einer Gaszufuhr  $\leq 60$  ml  $\text{min}^{-1}$ . Die drahtlose Energieübertragung wurde durch drei in Reihe geschaltete Kupferspulen, welche mit einem



Abstand von 2 cm auf ein Plexiglasrohr mit 7,5 cm Durchmesser geklebt waren, ermöglicht. Die Spulen waren an einen entsprechenden Kondensator angeschlossen, um einen Serienresonanzkreis mit einer Resonanzfrequenz von 178 kHz zu erzeugen. Diese Schaltung war wiederum parallel an einen Schwingkreis mit einer Frequenz von ebenfalls 178 kHz gekoppelt. Das hierdurch entstehende nahezu homogene Magnetfeld innerhalb der Spulen wurde genutzt um eine resonant-induktive Kopplung mit den WLE Spulen herzustellen und somit eine Emission von UV-Licht der LEDs zu erreichen.

Für eine bessere Vergleichbarkeit in unterschiedlichen Maßstäben wurde der dimensionslose Füllfaktor (FF) definiert, welcher den prozentualen Anteil der WLE am Gesamtreaktionsvolumen beschreibt (siehe Gleichung (1)).

$$FF = \frac{V_{WLE} \times N_{WLE}}{V_{WLE} \times N_{WLE} + V_{L\ddot{o}semittel}} \quad (1)$$

mit FF: Füllfaktor,  $V_{WLE}$ : Volumen einer WLE,  $N_{WLE}$ : Anzahl der eingesetzten WLE,  $V_{L\ddot{o}semittel}$ : Volumen des eingesetzten Lösemittels.

### 3.1.3 Bestimmung des Photonenflusses mittels chemischer Aktinometrie

Zur Bestimmung des Photonenflusses wurde die Ferrioxalat-Aktinometrie nach Hatchard und Parker verwendet.<sup>[184]</sup> Hierbei wird, wie in Abbildung 13 gezeigt, in einer Photoreaktion Eisen(III)-oxalat zu Eisen(II) reduziert. Das entstehende  $C_2O_4$ -Radikal-Anion kann wiederum in einer zweistufigen Reaktion ein weiteres Eisen(III) reduzieren, wodurch die maximal mögliche Quantenausbeute der Reaktion zwei beträgt. Die tatsächliche Quantenausbeute ist abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlt Lichts, wobei für die in dieser Arbeit verwendeten Bestrahlungswellenlänge von 365 nm von Hatchard und Parker eine Quantenausbeute von 1,21 bestimmt wurde.<sup>[184]</sup>

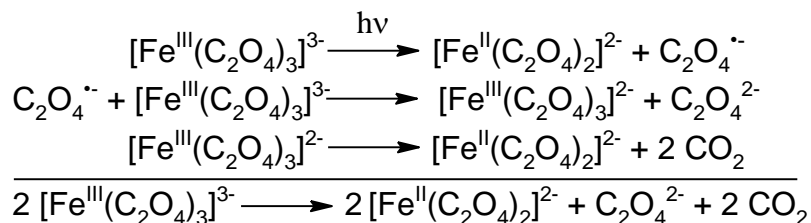


Abbildung 13: Reaktionsschema der photochemischen Reduktion des Eisen(III)-oxalat-Komplexes zum Eisen(II)-Oxalat-Komplex.

Für die Detektion von Eisen(II) wurde die Komplexbildung mit 1,10-Phenanthrolin genutzt. Der hierbei entstehende orange-rote Ferriin-Komplex kann mittels UV-Vis-

Spektroskopie ( $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ ) quantifiziert werden. Die Kalibrierung erfolgte mittels Eisen(II)-Sulfat Heptahydrat (siehe Abbildung 82, Anhang).

Die Belichtungsreaktionen wurden unter Rotlicht und somit unter Ausschluss sämtlicher für die Photoreaktion aktiver Lichtquellen durchgeführt. Die extern beleuchteten Reaktoren wurden mit 14 ml einer 6 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -Lösung (frisch hergestellt durch Mischen von Kaliumoxalat- und Eisen(III)chlorid-Lösung und Umkristallisation aus Wasser) in 50 mM Schwefelsäure unter Stickstoffatmosphäre befüllt und jeweils mit den LEDs unter definierten Einstellungen bestrahlt. Für die WLE wurde jeweils die Menge der Lichtquellen und das Volumen der Ferrioxalat-Lösung variiert, um einen Bereich bis 27 % des Füllfaktors abzudecken. Nach definierten zeitlichen Intervallen wurden 25  $\mu\text{l}$  Probe mit 20  $\mu\text{l}$  einer 0,1 % wässrigen 1,10-Phenanthrolin-Lösung, 75  $\mu\text{l}$  einer 50 mM Schwefelsäure, 50  $\mu\text{l}$  eines 1 M Acetatpuffers und 30  $\mu\text{l}$  Wasser versetzt und die Absorption bei 513 nm in einem Multiplattenleser (PowerWave HT, BioTek) bestimmt. Durch die so ermittelten Eisen(II)-Konzentrationen konnte eine Bildungsrate mittels linearer Regression bestimmt werden, welche nach Gleichung (2) in die Photonenflussdichte umgerechnet werden konnte.

$$q_P = \frac{k_{\text{Fe(II)}}}{\varphi} \quad (2)$$

mit  $q_P$ : Photonenflussdichte,  $k_{\text{Fe(II)}}$ : Eisen(II)-Bildungsrate,  $\varphi$ : Quantenausbeute (1,21 für die hier verwendete Bestrahlungswellenlänge von 365 nm).

### 3.1.4 Bestimmung der Photoneneffizienz

Nach Empfehlung von Kisch und Bahnemann<sup>[185]</sup> für Reaktionen mit Photokatalysator-Suspensionen und Reaktanden gelöst in einer Flüssigphase, welche mit einer monochromatischen Lichtquelle bestrahlt werden, wurden in der vorliegenden Arbeit sowohl die Bildungsraten der gewünschten Produkte, als auch die Photoneneffizienzen ( $\xi$ ) nach Gleichung (3) bestimmt und verglichen.

$$\xi = n_e \times \frac{k_B}{q_P} \quad (3)$$

mit  $\xi$ : Photoneneffizienz,  $n_e$ : Anzahl der transferierten Elektronen (= 2 für  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $k_B$ : Bildungsrate des untersuchten Produkts,  $q_P$ : eingestrahelter Photonenfluss.

Die Photoneneffizienz beschreibt wie viel Prozent der eingestrahelten Photonen tatsächlich in das gewünschte Produkt überführt werden. Eine andere häufig verwendete Kenngröße ist die Quantenausbeute, welche beschreibt wie viele der vom Photokatalysator

absorbierten Photonen einer bestimmten Wellenlänge bzw. eines bestimmten Wellenlängenbereichs in das gewünschte Produkt übergehen. Bei heterogenen Systemen ist die absorbierte Photonenmenge durch Reflexion und Streuung vermindert, wodurch in der Regel die Quantenausbeute größer als die Photoneneffizienz ist. Somit eignet sich die Photoneneffizienz für die Beschreibung eines Gesamtsystems aus Beleuchtungsquelle, Reaktor und Reaktion, jedoch nicht so gut für einen reaktorunabhängigen Materialvergleich. Da in dieser Arbeit mit TiO<sub>2</sub> (*Aeroxide* P25, Evonik) stets nur ein Material verwendet wurde, wurden keine Quantenausbeuten bestimmt. Außerdem können Reflexions- und Streuungseffekte bei den untersuchten Parametern unterschiedlich stark ausgeprägt sein, was lediglich mit der Photoneneffizienz direkt abgebildet wird.

## 3.2 Photokatalytisch gebildete reaktive Sauerstoffspezies

Bei photokatalysierten Reaktionen in wässrigen, sauerstoffhaltigen Medien treten durch Eielektronen Übertragungen bei der Oxidation von Wasser und der Reduktion von Sauerstoff verschiedene Reaktive Sauerstoffspezies auf. (vgl. Kapitel 2.2.1 Photokatalytische Erzeugung von Wasserstoffperoxid). Neben dem herzustellenden Wasserstoffperoxid, welches für die enzymatische Reaktion benötigt wird, wurde ebenfalls die Bildung von Hydroxyl- und Superoxidradikalen untersucht.

### 3.2.1 Allgemeine Reaktionsbedingungen

Für die extern beleuchteten Reaktionen wurde der Reaktor mit jeweils 14 ml einer TiO<sub>2</sub> Suspension (0,01 bis 10 g l<sup>-1</sup> *Aeroxide* P25, Evonik) befüllt, für 20 Minuten mit der entsprechenden Gasmischung unter Rühren vorgesättigt und anschließend mit den in Kapitel 3.1.1 beschriebenen LEDs bestrahlt. Die Suspensionen wurden mittels eines Ultraschall-Glasfingers (UP200 St, Hielscher) durch zweimaliges Sonifizieren, jeweils 5 s bei 20 % der Amplitude, in destilliertem Wasser oder dem jeweiligen Phosphatpuffer (0,1 M, pH 2 bis pH 10) mit verschiedenen Gehalten an Elektronendonoren (0 bis 50 Vol.-%) hergestellt. Bei den Reaktionen mit variierendem Sauerstoffgehalt wurde durch definierte Mischung von Stickstoff und Sauerstoff mit Massendurchflussreglern (MFC, *mass flow controller*, F-201CV, Bronkhorst) der Sauerstoffgehalt im Begasungsstrom eingestellt. Ansonsten wurde stets mit reinem Sauerstoff (2 ml min<sup>-1</sup>) begast.

Bei den mittels WLE beleuchteten Reaktionen wurden sowohl unbeschichtete WLE in einer TiO<sub>2</sub> Suspension als auch mit TiO<sub>2</sub> beschichtete WLE in Phosphatpuffer eingesetzt. Zunächst wurde die benötigte Menge an WLE auf dem Reaktorboden verteilt und die entsprechende Lösung bzw. Suspension mit Sauerstoff vorgesättigt bevor der Verstärker und somit die WLE eingeschaltet wurden. Der Sauerstoffstrom wurde mit 60 ml min<sup>-1</sup> so eingestellt, dass die WLE am Boden des Reaktors verblieben (vergleichbar zu einem Festbett).

### 3.2.2 Wasserstoffperoxid

#### 3.2.2.1 Quantitative Analyse

Die Konzentration an Wasserstoffperoxid in den Suspensionen wurde mittels der Meerrettich-Peroxidase-katalysierten stöchiometrischen Dimerisierung von *p*-Hydroxyphenylessigsäure mit Wasserstoffperoxid zu 5,5'-Dicarboxymethyl-2,2'-dihydroxybiphenyl bestimmt (siehe Abbildung 14).<sup>[186]</sup> Das fluoreszierende Dimer kann anschließend durch eine Fluoreszenzmessung ( $\lambda_{\text{ex}} = 315 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{em}} = 406 \text{ nm}$ ) quantifiziert werden; das entsprechende Anregungs- und Emissionsspektrum ist in Abbildung 87 (Anhang) dargestellt.

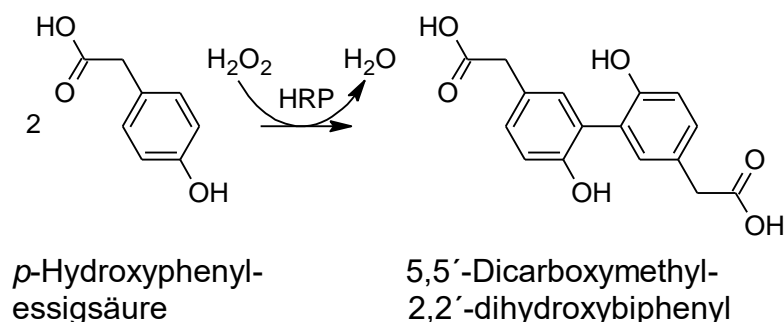


Abbildung 14: Meerrettich-Peroxidase-katalysierte Dimerisierung von *p*-Hydroxyphenylessigsäure mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zum fluoreszierenden Produkt 5,5'-Dicarboxymethyl-2,2'-dihydroxybiphenyl und Wasser.

Im Verlauf der Reaktion wurden vom Reaktionsgemisch Proben entnommen und gegebenenfalls mithilfe eines Spritzenfilters (0,2  $\mu\text{m}$ , PVDF, Carl Roth) die suspendierten TiO<sub>2</sub>-Partikel entfernt. In einer schwarzen Mikrotiterplatte mit 96 Kavitäten wurden 100  $\mu\text{l}$  der Probe mit jeweils 12,5  $\mu\text{l}$  einer *p*-Hydroxyphenylessigsäure-Lösung (4 mg frisch umkristallisiert in 12,5 ml 1 M TRIS-Puffer pH 8,8) und 12,5  $\mu\text{l}$  einer Meerrettich-Peroxidase-Lösung (1 mg in 12,5 ml 1 M TRIS-Puffer pH 8,8) versetzt und nach 30 Minuten die Fluoreszenz in einem Plattenleser (SynergyMx, BioTek) bestimmt. Die Kalibrierung erfolgte mithilfe einer Verdünnungsreihe eines H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Standards (siehe Anhang, Abbildung 86).

#### 3.2.2.2 Kinetische Auswertung der Wasserstoffperoxid Bildung

Zur Auswertung der einzelnen Messpunkte wurde das kinetische Modell von Kormann *et al.* herangezogen.<sup>[31]</sup> Hierbei wird angenommen, dass die photokatalytische Bildung von Wasserstoffperoxid einer pseudo Nullten Reaktionsordnung folgt (Gleichung (4)) wohingegen der Abbau nach Erster Ordnung verläuft (Gleichung (5)), beide jedoch linear vom absorbierten Photonenfluss ( $q_{P_{\text{abs}}}$ ) abhängig sind.

$$k_B = \Phi_B \times q_{P_{abs}} \quad (4)$$

mit  $k_B$ : Bildungskonstante,  $\Phi_B$ : Quantenausbeute der  $H_2O_2$  Bildung und  $q_{P_{abs}}$ : absorbierter Photonenfluss.

$$k_D \times c(H_2O_2) = \Phi_D \times q_{P_{abs}} \times c(H_2O_2) \quad (5)$$

mit  $k_D$ : Abbaukonstante,  $c(H_2O_2)$ : Konzentration an  $H_2O_2$ ,  $\Phi_D$ : Quantenausbeute des  $H_2O_2$  Abbaus und  $q_{P_{abs}}$ : absorbierter Photonenfluss.

Die zeitliche Änderung der Wasserstoffperoxid-Konzentration ergibt sich durch Kombination von Bildung und Abbau nach Gleichung (6).

$$\frac{dc(H_2O_2)}{dt} = k_B - k_D \times c(H_2O_2) \quad (6)$$

Durch Integration Gleichung (6) von  $t = 0$  bis  $t$  mit der Randbedingung  $c(t = 0)$  entspricht  $c_0$  erhält man die zeitabhängige  $H_2O_2$ -Konzentration nach Gleichung (7). Diese wurde als Fit-Funktion verwendet um aus den gemessenen Konzentrations-Zeit-Profilen die Wasserstoffperoxid-Bildungs- und Abbaukonstanten zu bestimmen.

$$c(H_2O_2) = \frac{k_B}{k_D} \times (1 - e^{-k_D t}) + c_0(H_2O_2) \times e^{-k_D t} \quad (7)$$

mit  $k_B$ : Bildungskonstante,  $k_D$ : Abbaukonstante,  $t$ : Zeit,  $c(H_2O_2)$ : Konzentration an  $H_2O_2$ ,  $c_0(H_2O_2)$ : Konzentration an  $H_2O_2$  zum Zeitpunkt  $t = 0$ .

### 3.2.3 Detektion von Hydroxylradikalen

Die Menge an gebildeten Hydroxylradikalen wurde durch die Reaktion von Coumarin mit einem Hydroxylradikal zum fluoreszierenden Produkt 7-Hydroxycoumarin ( $\lambda_{ex} = 332$  nm,  $\lambda_{em} = 455$  nm) verfolgt (siehe Abbildung 15). Die Quantifizierung der Radikale erfolgte über eine Verdünnungsreihe eines 7-Hydroxycoumarin Standards, wobei die Annahme der bekannten Ausbeute der Reaktion zu 7-Hydroxycoumarin von 6,1 % vorausgesetzt wurde.<sup>[187]</sup>

Neben der Reaktion mit Hydroxylradikalen ist prinzipiell die Bildung von Hydroxycoumarin auch über eine Reaktion mit einem Loch möglich. Hierbei würde ein auf der  $TiO_2$ -Oberfläche adsorbiertes Coumarin-Molekül mit einem  $h^+$  zu einem Coumarin-Radikal-Kation und anschließend mit Wasser zu Hydroxycoumarin reagieren. Eine Adsorption von Coumarin auf  $TiO_2$  ist jedoch verstärkt erst im Konzentrationsbereich zwischen 10

und 100 mM zu beobachten.<sup>[188]</sup> Bei der hier verwendeten Konzentration von 0,1 mM sollte somit der bevorzugte Reaktionsweg über die Reaktion von Coumarin mit Hydroxylradikalen ablaufen.<sup>[189]</sup>

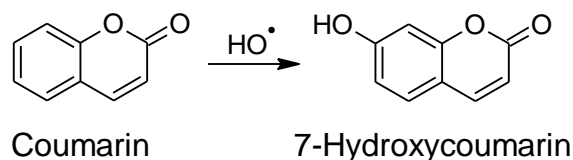


Abbildung 15: Reaktion von Coumarin mit Hydroxylradikalen zum fluoreszierenden Produkt 7-Hydroxycoumarin.

Im Verlauf der Reaktion wurden vom Reaktionsgemisch, welches zusätzlich 0,1 mM Coumarin enthielt, Proben entnommen und durch Zentrifugation (1 min,  $600 \text{ min}^{-1}$ , ca.  $2000 \times g$ ) Titandioxid abgetrennt. In einer schwarzen Mikrotiterplatte mit 96 Kavitäten wurde die Fluoreszenz von 100  $\mu\text{l}$  des Überstands in einem Plattenleser (SynergyMx, BioTek) bestimmt.

### 3.2.4 Detektion von Superoxidradikalen

Die Quantifizierung der gebildeten Superoxidradikale erfolgte durch die Reaktion von Nitroblautetrazoliumchlorid (NBT) mit Superoxid zum blauen di-Formazan Farbstoff (Formazan),<sup>[190]</sup> wie in Abbildung 16 gezeigt. Hierbei wurde die Abnahme der Absorption von NBT ( $\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$ ) über die Zeit verfolgt.

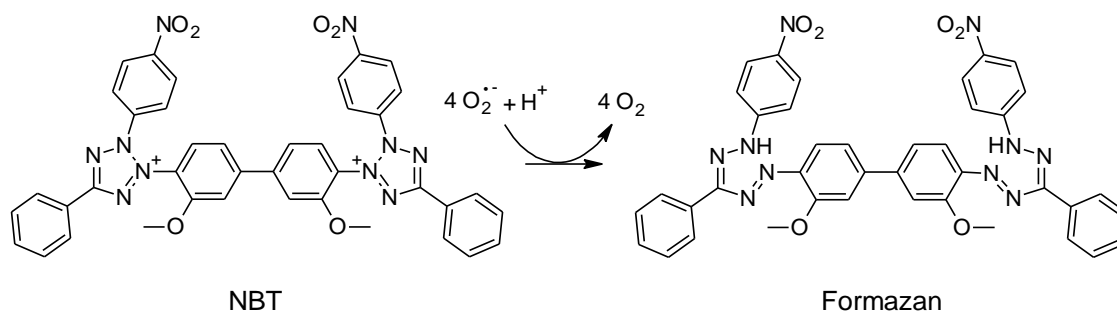


Abbildung 16: Reaktion von NBT mit Superoxidradikalen zum korrespondierenden di-Formazan.

Im Verlauf der Reaktion wurden vom Reaktionsgemisch, welches zusätzlich 0,5 mM NBT enthielt, Proben entnommen und durch Zentrifugation (1 min,  $600 \text{ min}^{-1}$ , ca.  $2000 \times g$ ) von  $\text{TiO}_2$  und dem ausgefallenen Formazan befreit. Anschließend wurde die Absorption von 100  $\mu\text{l}$  des Überstands in einem Mikroplattenleser (PowerWave HT, BioTek) bestimmt.

### 3.3 Photokatalytische Oxidation von Alkoholen

Für die Synthese von Wasserstoffperoxid wurden in der vorliegenden Arbeit neben Wasser ebenfalls häufig Opferreagenzien, wie Alkohole, als Elektronendonoren oxidiert. Hierbei wurden für die Alkohole Methanol, Ethanol, Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol und deren Folgeprodukte die Kinetiken der vollständigen Oxidation analysiert.

#### 3.3.1 Allgemeine Reaktionsvorschrift

Es wurden jeweils 14 ml einer  $\text{TiO}_2$ -Suspension ( $1 \text{ g l}^{-1}$ ) in Kaliumphosphatpuffer (0,1 M, pH 7), die 10 mM des jeweiligen Alkohols enthielten, unter Rühren und Sauerstoffbegasung ( $2 \text{ ml min}^{-1}$ ) mit einer Photonenflussdichte von  $5802 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  für 10 h extern bestrahlt. Hierbei wurde in definierten zeitlichen Intervallen Proben entnommen und  $\text{TiO}_2$  mittels Zentrifugation ( $2 \text{ min}$ ,  $600 \text{ min}^{-1}$ , ca.  $2000 \times g$ ) entfernt. Der Überstand wurde dann jeweils mit den nachfolgend erläuterten Methoden untersucht.

#### 3.3.2 Analyse der Reaktanden

##### 3.3.2.1 Gaschromatographie

Die Quantifizierung von Methanol, Ethanol, Propan-2-ol, 2-Methylpropan-2-ol, Acetaldehyd, Aceton und Methyl-1,2-propandiol erfolgte mittels GC-FID (Focus, Thermo Fischer), wobei eine Chirasil-DEX-CB Säule ( $25 \text{ m}$ ,  $0.25 \text{ mm}$ ,  $0.25 \mu\text{m}$ , Agilent) und Stickstoff als Trägergas genutzt wurde. Zur Trennung der Signale wurde folgendes Temperaturprogramm benutzt: heizen von  $41 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $43 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Heiz-Rate von  $0,5 \text{ K min}^{-1}$ , anschließend von  $43 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $80 \text{ K min}^{-1}$  und 9 min Haltezeit bei  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Konzentrationen wurden durch Kalibrierung mit authentischen Standards berechnet.

Aus Mangel an einem Standard konnte 2-Hydroxy-2-methylpropanal nicht wie beschrieben quantifiziert werden. Stattdessen wurde die Konzentration mittels der Kalibrierung von Methyl-1,2-propandiol berechnet. Dies führt dazu, dass die Konzentration des Aldehyds leicht unterschätzt wird, da das FID-Signal eines Alkohols im Allgemeinen etwas stärker ist als das des korrespondierenden Aldehyds. In Abbildung 89 (Anhang) sind beispielhaft zwei Chromatogramme der Auftrennungen dargestellt.

##### 3.3.2.2 Ionenchromatographie

Die Quantifizierung von Formiat, Acetat und  $\alpha$ -Hydroxyisobutyrat erfolgte mittels Ionenchromatographie (Dionex, Thermo Fischer) mit einem Leitfähigkeitsdetektor. Als Laufmittel wurde ein Gradient einer wässrigen NaOH-Lösung mit einer Flussrate von  $0,2 \text{ ml min}^{-1}$  bei  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  und eine Anionensäule (Dionex IonPac AS11-HC- $4 \mu\text{m}$ ) zur Auftrennung verwendet. Hierbei wurde folgendes NaOH-Gradientenprogramm benutzt:

0,5 mM bis 7 mM in 15 min, dann bis 35 mM in 5 min mit einer anschließenden Haltezeit von 5 min und wieder auf 0,5 mM innerhalb von 1 min. In Abbildung 90 (Anhang) sind beispielhaft zwei Chromatogramme der Auftrennungen dargestellt.

### 3.3.2.3 UV-Vis-Spektroskopie

Die Konzentration an Formaldehyd bei der Oxidation von Methanol wurde mittels optischer Absorption nach Derivatisierung mit Dinitrophenylhydrazin (DNPH) bei 360 nm bestimmt. Die entsprechende Reaktion von DNPH mit Formaldehyd ist schematisch in Abbildung 17 dargestellt. Hierfür wurden 200  $\mu\text{l}$  der Probe mit 50  $\mu\text{l}$  einer DNPH-Lösung ( $0,1 \text{ g l}^{-1}$ ) in 2 M HCl versetzt und für 10 min geschüttelt. Anschließend wurde die Probe in einem Mikroplattenleser (PowerWave HT, BioTek) vermessen.

### 3.3.2.4 Hochleistungsflüssigchromatographie

Um Formaldehyd in Anwesenheit von Acetaldehyd und Aceton, welche ebenfalls mit DNPH reagieren (siehe Abbildung 17) und dann ein ähnliches Absorptionsspektrum aufweisen, zu analysieren, wurden die Derivate mittels HPLC (Nexera X2, Shimadzu) aufgetrennt.

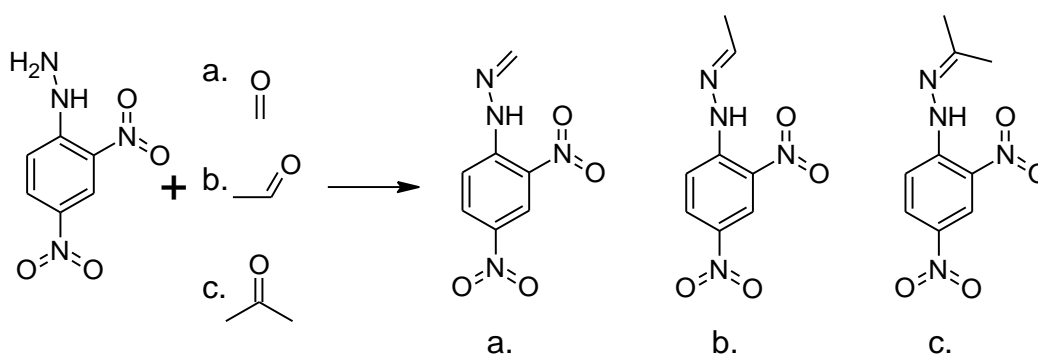


Abbildung 17: Reaktion von DNPH mit Formaldehyd (a), Acetaldehyd (b) und Aceton (c) zum entsprechenden Hydrazonerivat.

Hierfür wurden 100  $\mu\text{l}$  der Probe mit 25  $\mu\text{l}$  DNPH-Lösung für 10 min geschüttelt und anschließend über eine Umkehrphasensäule (*reversed phase*, Luna 5  $\mu\text{ C18(2)$  100 A (12 $\times$ 4 mm), Phenomenex), mit einer Acetonitril-Wasser-Gradienten als Laufmittel bei 25 °C mit einer Flussrate von  $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ , aufgetrennt und mit einem Diodenarraydetektor analysiert. Acetonitril-Gradient: Start mit 50 % für 2 min, dann bis 70 % in 6 min, mit anschließender Haltezeit von 2 min, dann bis 80 % in 1 min und halten für 1 min und rückspülen auf 50 % innerhalb 1 min mit einer folgenden Haltezeit von 2 min. Abbildung 91 (Anhang) zeigt beispielhafte Chromatogramme.

Zur Analyse des zunächst unbekanntes Signals während der 2-Methylpropan-2-ol-Oxidation (2-Hydroxy-2-methylpropanal) wurde ein Massenspektrometrie-Detektor (MS,



LCMS-8040, Shimadzu) mit einer negativen chemischen Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI, Shimadzu) verwendet. Die APCI Parameter wurden wie folgt eingestellt: Verneblungs-Gasfluss  $3 \text{ l min}^{-1}$ , Trocknungs-Gasfluss  $5 \text{ l min}^{-1}$ , Interfacetemperatur  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , Desolvatisierungs-Vorlauf-temperatur  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , Heizblocktemperatur  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  and Interfacespannung  $-4,5 \text{ kV}$ . Die MS wurde im Multiple Reaction Monitoring (MRM) Modus mit dem Vorläuferion jeweils korrespondierend zum  $m/z$  Signal ohne Fragmentierung (DNPH-Formaldehyd:  $m/z$  209, DNPH-Aceton:  $m/z$  237, DNPH-2-Hydroxy-2-methylpropanal:  $m/z$  267 und  $m/z$  249) und einer Kollisionsenergie von  $15 \text{ V}$  betrieben.

### 3.3.3 Kinetische Simulation der Messpunkte und Bestimmung der Faraday'schen Effizienz

Als Basis des kinetischen Modells für die Simulation der Datenpunkte wurde ein von der Langmuir-Hinshelwood-Theorie abgeleiteter Ansatz verwendet.<sup>[191]</sup> Hierbei wurde ein Reaktionsgeschwindigkeitsterm ( $R_i$ ) mit einer Geschwindigkeitskonstanten nullter Ordnung ( $k_i^0$ ), einer Adsorptionskonstanten ( $K_i$ ) und einer Konzentration ( $c_i$ ) für jede Reaktion angenommen, wodurch ein kompetitiver Adsorptionsterm (Gleichung (8)) entsteht. Eine vollständige Übersicht aller verwendeten Reaktionsgleichungen und die daraus resultierenden Terme sind in Tabelle 7 (Anhang) aufgeführt.

$$R_i = \frac{k_i^0 \cdot K_i \times c_i}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \times c_i} \quad (8)$$

Bei hohen Konzentrationen, bei denen die Katalysatoroberfläche mit Substratmolekülen gesättigt ist, kann eine Reaktion nullter Ordnung angenommen werden. Bei geringen Konzentrationen ändert sich die Reaktionsordnung allmählich zu einer pseudo-ersten Ordnung. Die Reaktionskonstante pseudo-erster Ordnung ( $k_i^1$ ) kann durch das Produkt der Adsorptionskonstanten und der Reaktionskonstanten nullter Ordnung bestimmt werden (Gleichung (9)). Daraus folgt, dass eine Bestimmung beider Konstanten nur jeweils dann möglich ist, wenn genügend Datenpunkte in beiden Konzentrationsregimen vorhanden sind. Dies ist lediglich für die Ausgangssubstrate (Alkohole) der Fall. Bei den Folgeprodukten wurden somit nur die Reaktionskonstanten erster Ordnung korrekt ermittelt, die nullter Ordnung sowie die Adsorptionskonstante sind jeweils unbestimmt.

$$k_i^1 = k_i^0 \times K_i \quad (9)$$

Für die numerische Simulation wurden allen Einzelreaktionen Differentialgleichungen zugeordnet, welche sich aus den jeweilig angenommenen Reaktionspfaden ergeben, um die Konzentrationsänderung der Substanzen zu beschreiben. Beispielhaft ist in

Gleichung (10) die entsprechende Differentialgleichung für Formiat dargestellt. Eine Übersicht aller verwendeter Differentialgleichungen ist Tabelle 8 (Anhang) zu entnehmen.

$$\frac{dc(\text{HCOOH})}{dt} = R_2 - R_3 = \frac{k_2^0 \times K_2 \times c_2 - k_3^0 \times K_3 \times c_3}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \times c_i} \quad (10)$$

Diese Differentialgleichungen wurden für eine numerische Simulation (Euler-Cauchy Methode, Schrittweite  $\Delta t = 1$  min) der Reaktionen mit den Startbedingungen von  $t = 0$  und  $\sum_{i=0}^n c_i = 0$ , mit Ausnahme des jeweiligen Substrats mit einer Startkonzentration von 10 mM, benutzt. Um negative Konzentrationen zu vermeiden wurde die Randbedingung vorgegeben, dass die Konstante die Konzentration des jeweils verfügbaren Substrats nicht überschreiten darf.

Die Simulation wurde mittels nicht-linearer Optimierung (Levenberg-Marquardt Algorithmus mit Fehlerquadrat-Minimierung) an die Datenpunkte angepasst. Die Optimierung wurde hierbei global durchgeführt, d.h. in allen vier Reaktionen wurde nur ein Wert für einen bestimmten Parameter verwendet.

Die Faraday'sche Effizienz wurde mithilfe der Simulation und der Wasserstoffperoxid-Bildungskonstanten bestimmt. Hierfür wurden das über die ersten 2 Stunden gebildete Wasserstoffperoxid ins Verhältnis zu den aus der Simulation erhaltenen Reduktionsäquivalenten gesetzt. Beispielhaft für Methanol ist dies in Gleichung (11) gezeigt.

$$\text{Faraday'sche Effizienz}_{\text{MeOH}} = \frac{k_B \times t}{\int_0^t R_1 + R_2 + R_3 dt} \quad (11)$$

## 3.4 Photoenzymatische Reaktionen

### 3.4.1 Verwendete Enzyme

#### 3.4.1.1 Chloroperoxidase

Die in dieser Arbeit verwendete CPO aus *Caldariomyces fumago* wurde als Rohextrakt-Suspension in Natriumphosphatpuffer (0,1 M, pH ~4,5, 3000 Units ml<sup>-1</sup>) von Sigma Aldrich erworben und entsprechend verdünnt eingesetzt, sodass die Aktivität im Reaktionsgemisch 0,3 Units ml<sup>-1</sup> betrug. Eine Unit ist hierbei definiert als Menge welche die Konversion von 1  $\mu\text{mol}$  Monochlorodimedon zu Dichloromedon pro Minute bei pH 2,75 und 25 °C in Anwesenheit von Kaliumchlorid und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalysiert.

#### 3.4.1.2 Unspezifische Peroxygenase

Die in dieser Arbeit verwendete *AaeUPO* wurde durch heterologe Expression in *Pichia Pastoris*<sup>[192]</sup> im Arbeitskreis von Prof. Dr. Frank Hollmann produziert. Eingesetzt wurde das Enzym durch Verdünnung des Rohextrakts mit einer Konzentration von 50,8  $\mu\text{M}$ , welche mittels CO-Differenzmethode bestimmt wurde.<sup>[7]</sup>

#### 3.4.2 Allgemeine Reaktionsvorschrift

Die extern beleuchteten Reaktionen wurden in 14 ml einer  $\text{TiO}_2$ -Suspension (0,05 bis 2  $\text{g l}^{-1}$ ) in Phosphatpuffer (0,1 M, pH 7 bei *AaeUPO* bzw. pH 4 bei CPO) mit einem Zusatz an Alkohol (0-10 Vol.-%) durchgeführt. Die Reaktionen mit  $\text{TiO}_2$ -beschichteten WLE wurden in 20 ml Phosphatpuffer (0,1 M, pH 7) mit jeweils 5 vol.-% Methanol durchgeführt. Vor der Zugabe des Enzyms (5-500 nM) und des Substrats (10 mM; Ethylbenzol oder 4-Ethylbenzoesäure bei *AaeUPO* und Thioanisol bei CPO) wurde die Suspension mit Sauerstoff vorgesättigt. Anschließend wurde durch Verbindung mit einem sauerstoffgefüllten Ballon der Reaktor unter einer Sauerstoffatmosphäre geschlossen. Die Probenentnahme erfolgte über einen PEEK-Schlauch mit Hahn. Somit konnte der Reaktor geschlossen gehalten werden, um eine Evaporation der volatilen Substrate zu verhindern. Die Proben wurden vor der im Folgenden beschriebenen Analyse durch Zentrifugation (1 min, 600  $\text{min}^{-1}$ , ca. 2000  $\times$  g) von  $\text{TiO}_2$  abgetrennt.

#### 3.4.3 Quantifizierung der Reaktanden

##### 3.4.3.1 Gaschromatographie

Ethylbenzol, Acetophenon sowie (*R*)- und (*S*)-Phenylethanol wurden mittels Gaschromatographie quantifiziert. Hierfür wurden 150  $\mu\text{l}$  des Überstands der wässrigen Proben je drei Mal mit 50  $\mu\text{l}$  Ethylacetat, welches 5 mM Dodecan als internen Standard enthielt, extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden dann mit einem Gaschromatographen (Focus, Thermo Fischer) durch eine Chirasil-DEX-CB Säule (25 m, 0.25 mm, 0.25  $\mu\text{m}$ , Agilent) und Stickstoff als Trägergas getrennt und mittels Flammenionisationsdetektor analysiert. Temperaturprogramm: 90  $^\circ\text{C}$  für 5 min Haltezeit, dann mit einer Rate von 20  $^\circ\text{C min}^{-1}$  auf 110  $^\circ\text{C}$  erhitzen und für 10 min halten. Anschließend mit einer Rate von ebenfalls 20  $^\circ\text{C min}^{-1}$  aufheizen auf 200  $^\circ\text{C}$  und 7 min halten. Die Kalibrierung der Substanzen erfolgte ebenfalls durch die beschriebene Extraktionsmethode mit authentischen Standards. Ein beispielhaftes Chromatogramm ist in Abbildung 88 (Anhang) dargestellt.

##### 3.4.3.2 Hochleistungsflüssigchromatographie

4-Ethylbenzoesäure und 4-(1-Hydroxyethyl)-benzoesäure wurden mittels HPLC-PDA (Nexera X2, Shimadzu) analysiert. Hierfür wurde eine Umkehrphasensäule (*reversed phase*, Luna 5  $\mu$  C18(2) 100 A (12 $\times$ 4 mm), Phenomenex) mit einem Acetonitril-Wasser-

Gradienten als Laufmittel bei 25 °C mit einer Flussrate von 0,5 ml min<sup>-1</sup> verwendet. Acetonitril-Gradient: Von 35 % in 7 min auf 80 %, dann innerhalb von 2 min wieder zurück zu 35 % mit einer anschließenden Haltezeit von 1 min. Ein beispielhaftes Chromatogramm ist in Abbildung 92 (Anhang) dargestellt.

### 3.4.4 Bestimmung der Enzymaktivität

Die Enzymaktivität der *Aae*UPO wurde durch die Oxidation von 2,2'-Azino-bis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure) (ABTS) zu seinem grün gefärbten Radikalkation bestimmt (siehe Abbildung 18).<sup>[157]</sup> Hierfür wurde die Veränderung der optischen Dichte bei 405 nm verfolgt und die Steigung des linearen Anfangsbereichs der Aufbaukurve ermittelt. Die relative Aktivität wurde durch den Quotienten der Steigung zum Zeitpunkt der Probenahme und der Steigung der Nullprobe bestimmt. Die Enzym-Inaktivierungsrate ( $k_{\text{Inakt}}$ ) kann durch Multiplikation der relativen Inaktivierungsrate mit der Anfangskonzentration des Enzyms ermittelt werden.

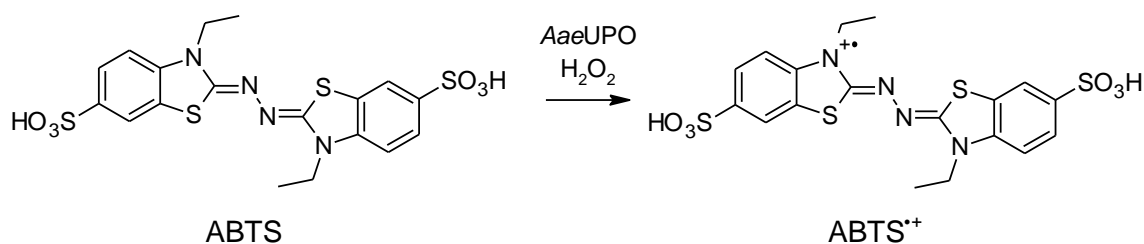


Abbildung 18: *Aae*UPO katalysierte Reaktion von ABTS zu ABTS<sup>+</sup>.

Für den Assay wurde eine Mischung aus 20 µl H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,3 mM) und 200 µl ABTS (2 mM) in Phosphatpuffer (0,1 M, pH 5) zu 20 µl des Überstands der Probe gegeben. Unmittelbar nach der Zugabe wurde die Absorption in einem Multiplattenleser (PowerWave HT, BioTek) alle 5 bzw. 6 s über einen Zeitraum von 5 min bestimmt.

## 3.5 Beschichtungen

### 3.5.1 Beschichtungsprozedur

Die Beschichtungen wurden sowohl auf 1 × 1,5 cm × 0,2 cm<sup>3</sup> großen planen Cycloolefinpolymer Substraten (COP, Zeonex 350R®, Zeon), als auch auf den WLE aufgebracht. Als Basis für die Beschichtungsstrategie und die Tauchbeschichtung dienten die Entwicklungen von Photokatalysator-Dünnschichtbeschichtungen von Fateh *et al.* auf Polycarbonat.<sup>[193–195]</sup>

Zunächst wurde die Kunststoffoberfläche mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und mit trockener Druckluft getrocknet. Anschließend wurde die COP-Oberfläche in einem Sauerstoffplasma (5 min, 5,5 sccm O<sub>2</sub>,  $4 \times 10^{-3}$  mbar, 30 W<sub>RF</sub>) aktiviert. Nachfolgend wurde SiO<sub>2</sub> mittels Radiofrequenz (RF) Magnetron Sputtern abgeschieden, wobei ein SiO<sub>2</sub>-Target (Lesker, 99,995 %) und ein Argon Plasma verwendet wurden (1 h, 9 sccm Ar,  $4 \times 10^{-3}$  mbar, 100 W<sub>RF</sub>; zum Zünden des Plasmas wurde zunächst ein Druck von  $6 \times 10^{-2}$  mbar eingestellt, welcher langsam reduziert wurde). Anschließend wurde die Oberfläche nochmals im Argon Plasma (2 min, 9 sccm Ar,  $5 \times 10^{-3}$  mbar, 30 W<sub>RF</sub>) gereinigt bevor eine dünne Schicht TiO<sub>x</sub> mittels reaktiv Sputtern eines Ti-Targets (Lesker, >99,2 %) aufgebracht wurde. Hierfür wurden O<sub>2</sub> und Ar als Gase unter Gleichstrom Magnetron Sputtern (10 min, 8 sccm Ar, 4 sccm O<sub>2</sub>,  $6 \times 10^{-3}$  mbar, 50 W<sub>DC</sub>) verwendet.

Die photokatalytisch aktive TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel-Schicht wurde durch einen Tauchbeschichtungsprozess (*Dip-coating*, LayerBuilder, KSV) aufgebracht. Hierfür wurde TiO<sub>2</sub> (Aeroxide P25, Evonik) in einem Gemisch aus 19 ml Ethanol und 1 ml verdünnter Salzsäure (2 M) mit einem Ultraschall Glasfinger (UP200St, Hielscher) für 2 Minuten dispergiert. Anschließend wurden 85 µl Tetrabutylorthotitanat hinzugefügt und die Mischung mit Parafilm abgedeckt und bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Die Beschichtung erfolgte durch zweimaliges Eintauchen in diese Suspension mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1 mm s<sup>-1</sup>. Abschließend wurden die beschichteten Substrate/WLE für 12 h bei 80 °C getrocknet.

### 3.5.2 Charakterisierung der Beschichtung

Die Eigenschaften der Beschichtung wurden mit verschiedenen Methoden bestimmt, wobei jeweils die beschichteten COP Plättchen analysiert wurden, wie im Folgenden kurz erläutert.

Die optische Transparenz der Beschichtungen wurde mittels UV-Vis-Spektroskopie bestimmt. Hierfür wurde ein beschichtetes COP Plättchen in den Strahlengang eines Spektrophotometers (Flame S-UV- VIS-ES, Ocean Optics) so eingebaut, dass zunächst durch den Kunststoff und dann die Beschichtung gestrahlt wurde (Rückseitenbelichtung).

Um die Schichtdicke und Homogenität zu untersuchen wurden Querschliffe eines beschichteten Substrats angefertigt und mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) analysiert. Hierfür wurde ein beschichtetes COP Plättchen zunächst mit einer dünnen Schicht Gold durch Sputtern beschichtet. Anschließend wurden die Substrate unter Vakuum in ein Epoxidharz (SpeciFix-40, Struers) eingebettet und bei 50 °C für 12 Stunden ausgehärtet. Die Proben wurden mit ansteigender Körnung (bis zu 2400) geschliffen und mit einer Diamantsuspension, zunächst 3 µm dann 1 µm, poliert. Im Anschluss wurde ein Element-Mapping mittels ESMA-Wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (ESMA-WDS, JXA-8100, Jeol) der präparierten Schliffe durchgeführt.

Die Schichtdicke der SiO<sub>2</sub> Beschichtung wurde zusätzlich mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Hierfür wurde ein COP Plättchen vor der Beschichtung zur Hälfte mit Tesafilm abgeklebt um eine Kante zu erhalten. Nach Entfernen des Tesafilms und Reinigung mit Ethanol wurde die Höhe der Kante im *constant-force* Modus eines AFMs (MultiMode with Nanoscope V, Bruker) durch Abrasterung bestimmt.

## 4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der experimentellen Arbeiten vorgestellt. Hierbei wird zunächst die photokatalytische Wasserstoffperoxid-Bildung getrennt betrachtet, bevor die Daten des photoenzymatischen Systems dargestellt werden. Zum Schluss sind die zur internen Beleuchtung entwickelten WLE beschrieben, wobei sowohl die Beschichtung der einzelnen Geräte, als auch  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung und photoenzymatische Reaktionen mit den WLE vorgestellt werden. Die Interpretation und Diskussion der Ergebnisse ist in diesem Kapitel weitestgehend vermieden und erfolgt im nachfolgenden Kapitel 5.

### 4.1 Photokatalytische Wasserstoffperoxid Darstellung

Die Ergebnisse der photokatalytischen Wasserstoffperoxid-Darstellung durch Reduktion von Sauerstoff sind in diesem Unterkapitel beschrieben. Hierbei ist unterschieden in Reaktionen, bei denen Wasser oxidiert wird und Reaktionen, die einen Elektronendonator, beispielsweise Propan-2-ol, enthalten. Die Ermittlung der Wasserstoffperoxid-Bildungs- ( $k_B$ ) und Abbaukonstanten ( $k_D$ ) erfolgte über Konzentrations-Zeit-Kurven, welche mittels nicht-linearer Regression an die einzelnen Datenpunkte der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration zu bestimmten Zeiten angepasst wurden, wie bereits in Kapitel 3.2.2 genauer erläutert.

Ziel war es, die Einflüsse der Reaktionsparameter auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung zu verstehen und somit optimierte Bedingungen ableiten zu können. Des Weiteren sollten die Einflüsse unterschiedlicher Elektronendonoren und die Bildung freier Radikale während der Reaktionen betrachtet werden.

#### 4.1.1 Wasseroxidation

Die Einflüsse der Parameter pH, Temperatur, Lichtintensität und Katalysatormenge auf die photokatalytische Wasserstoffperoxid-Bildung aus Wasser und Sauerstoff sind im Folgenden dargestellt. Beispielhaft sind in Abbildung 19 je ein Konzentrations-Zeit-Verlauf für die Oxidation von Wasser und die Reduktion von Sauerstoff zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit und ohne Phosphatpuffer dargestellt.

Der zeitliche Verlauf der Wasserstoffperoxid-Konzentration in der Anfangsphase der Belichtung war bei allen Reaktionen vergleichbar. Zunächst war ein steiler, nahezu linearer Anstieg zu beobachten, welcher sich durch eine pseudo Nullte Reaktionsordnung der Bildung ergibt. Im weiteren Verlauf überlagern sich Bildung und Abbau von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wodurch sich nach einer gewissen Zeit eine Gleichgewichtskonzentration einstellte (siehe Gleichung (7)). In Anwesenheit von Phosphat dauerte die Gleichgewichtseinstellung länger und die Bildungskonstante war mit  $1,25 \mu\text{M min}^{-1}$  um etwa 15 % höher als die Bildungskonstante von  $1,09 \mu\text{M min}^{-1}$  in reinem Wasser. Die Abbaukonstante war in Anwesenheit

von Phosphat jedoch um etwa das Vierfache erniedrigt, wodurch insgesamt eine deutlich höhere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration erreicht werden konnte.

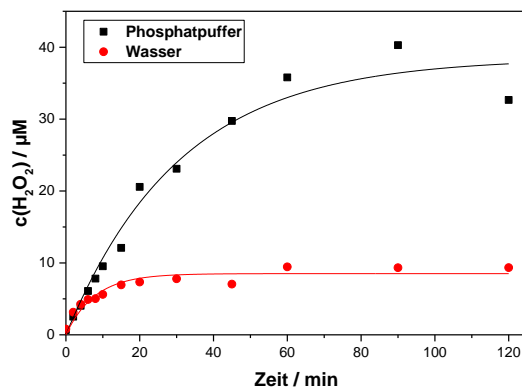


Abbildung 19: Beispielhafter  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentrations-Zeit-Verlauf der UV-Belichtung wässriger  $\text{TiO}_2$  Suspensionen mit (■) und ohne (●) Phosphat. Reaktionsbedingungen: 365 nm,  $204 \mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ ,  $0,05 \text{ g l}^{-1} \text{TiO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{O}_2$ -Begasung und  $0,1 \text{ M}$  Phosphat, pH 4 (■).<sup>[93]</sup>

Die im Folgenden dargestellten Einflüsse der verschiedenen Reaktionsparameter auf die Bildungs- und Abbaukonstanten wurden alle durch vergleichbare Konzentrations-Zeit-Profile in Anwesenheit von Phosphat ermittelt, die jeweiligen Konzentrations-Zeit-Profile sind im Anhang dargestellt. Durch die beiden Konstanten ist ebenfalls die jeweilige Gleichgewichtskonzentration bestimmt, wie Gleichung (7) zu entnehmen ist.

#### 4.1.1.1 pH-Wert

Die Untersuchung einer photokatalytischen Reaktion bei verschiedenen pH-Werten ist generell von Interesse, da sich die Oberflächeneigenschaften der Partikel mit dem pH-Wert ändern und somit deren katalytischen Eigenschaften beeinflusst werden können. Bei der Herstellung von Wasserstoffperoxid ist zusätzlich die Reaktion vom pH-Wert abhängig, da Protonentransfers eine entscheidende Rolle im Mechanismus spielen, wie in Abbildung 3 gezeigt. Die untersuchte Abhängigkeit der Bildungs- und Abbaukonstanten vom pH-Wert in Anwesenheit von Phosphat ist in Abbildung 20 dargestellt.

Über den gesamten untersuchten pH-Bereich von 2 - 10 konnte eine Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  beobachtet werden. Die Bildungskonstante blieb hierbei im pH-Bereich von 2 - 7 mit etwa  $0,5 \mu\text{M min}^{-1}$  unverändert. Bei pH-Werten darüber stieg sie deutlich bis zu einem Wert von  $3,25 \mu\text{M min}^{-1}$  bei pH 10 an. Die Abbaukonstante verhielt sich analog zur Bildungskonstante, im pH-Bereich zwischen 2 und 7 war sie mit etwa  $0,05 \text{ min}^{-1}$  konstant und stieg dann bis zu einem Wert von  $0,98 \text{ min}^{-1}$  bei pH 10 an. Die höchsten Gleichgewichtskonzentrationen konnten somit bei niedrigen pH-Werten erreicht werden (siehe ebenfalls Abbildung 96, Anhang).



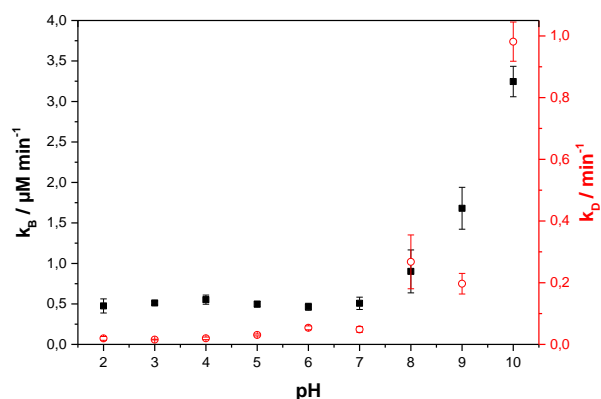


Abbildung 20: pH-Wert-Abhängigkeit von  $k_B$  (■) und  $k_D$  (○). Reaktionsbedingungen: 0,1 M Kaliumphosphat, 0,05 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 25°C, 365 nm, 204  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ , 2 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-Begasung.<sup>[93]</sup>

#### 4.1.1.2 Temperatur

Photokatalytische Reaktionen sind häufig bei Raumtemperatur beschrieben, da die Energiebereitstellung durch Licht, und somit unabhängig von der Temperatur, stattfindet. Bei der Wasserstoffperoxid-Herstellung können jedoch weitere Prozesse eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, wie das Adsorptionsverhalten der Reaktanden, die Sauerstofflöslichkeit, nicht photokatalysierte Folgereaktionen oder die thermische Stabilität von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Auch direkt mit der Photokatalyse in Verbindung stehende Phänomene, wie die spontane Elektronen-Loch-Rekombination oder die Elektrontransfer-Kinetik, weisen eine Abhängigkeit von der Temperatur auf. Deshalb wurde die Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in einem Temperaturbereich von 5 bis 50 °C untersucht. Die entsprechenden Bildungs- und Abbaukonstanten sind in Abbildung 21 gezeigt.

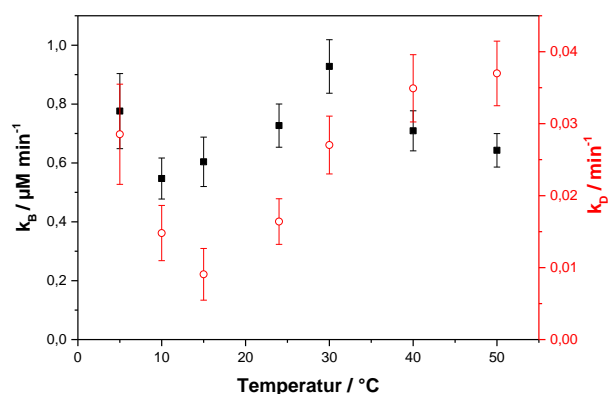


Abbildung 21: Temperatur-Abhängigkeit von  $k_B$  (■) und  $k_D$  (○). Reaktionsbedingungen: 0,1 M Kaliumphosphat, pH 4, 0,05 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 365 nm, 204  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ , 2 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-Begasung.<sup>[93]</sup>

Während die Bildungskonstanten im dargestellten Temperaturbereich nur leicht signifikante Abweichungen voneinander zeigten und somit  $k_B$  nahezu konstant war, wies die Abbaukonstante bei 15 °C ein Minimum auf und stieg dann bis 50 °C leicht an. Die erreichten  $H_2O_2$  Konzentrationen waren dementsprechend bei 15 °C am höchsten, während sie bei 40 °C und mehr deutlich abnahmen, wie in Abbildung 97 im Anhang zu sehen ist.

#### 4.1.1.3 Lichtintensität

Photokatalytische Reaktionen sind durch Licht getrieben, wobei Photonen als direkte Reaktionsäquivalente angesehen werden können (siehe Kapitel 2.2). Daher hat die Menge an eingestrahlt Photonen einen deutlichen Einfluss auf die Reaktion. In Abbildung 22 ist die Abhängigkeit der Bildungs- und Abbaukonstanten von der mittels chemischer Aktinometrie bestimmten Photonenflussdichte gezeigt.

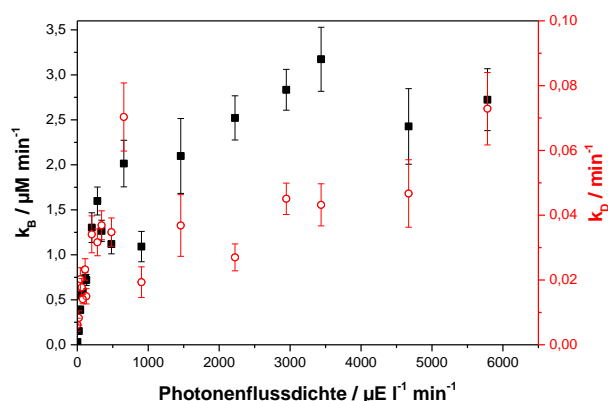


Abbildung 22: Lichtintensitäts-Abhängigkeit von  $k_B$  (■) und  $k_D$  (○). Reaktionsbedingungen: 0,1 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 0,1 M Kaliumphosphat, pH 4, 25°C, 365 nm, 2 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-Begasung.<sup>[93]</sup>

Im Bereich niedriger Lichtintensitäten stieg die Bildungskonstante nahezu linear mit der Lichtintensität an. Ab einer Photonenflussdichte von etwa 200  $\mu E l^{-1} min^{-1}$  war die Zunahme von  $k_B$  mit der Lichtintensität jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt. Die Abbaukonstante stieg zunächst auch nahezu linear mit der Lichtintensität an, blieb oberhalb von etwa 500  $\mu E l^{-1} min^{-1}$  im Rahmen der Genauigkeit jedoch nahezu unverändert.

#### 4.1.1.4 Katalysatormenge

Die Menge des eingesetzten Katalysators hat sowohl Einflüsse auf die optischen Eigenschaften der Suspension als auch auf die zur Verfügung stehende katalytische Oberfläche und ist deswegen bei der photokatalytischen Wasserstoffperoxid Bildung eine der entscheidenden Größen. Abbildung 23 zeigt die Abhängigkeit von  $k_B$  und  $k_D$  von der Massenkonzentration an TiO<sub>2</sub> in den eingesetzten Suspensionen.

Bei niedrigen Katalysatormengen stieg die Bildungskonstante linear an und erreichte ab einer Massenkonzentration von  $0,1 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$  ein Sättigungsniveau. Die Abbaukonstante stieg ebenfalls mit der Katalysatormenge nahezu linear an, erreichte ihr Sättigungsniveau erst ab etwa  $0,25 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$  und war somit über einen größeren Bereich von der Katalysatormenge abhängig.

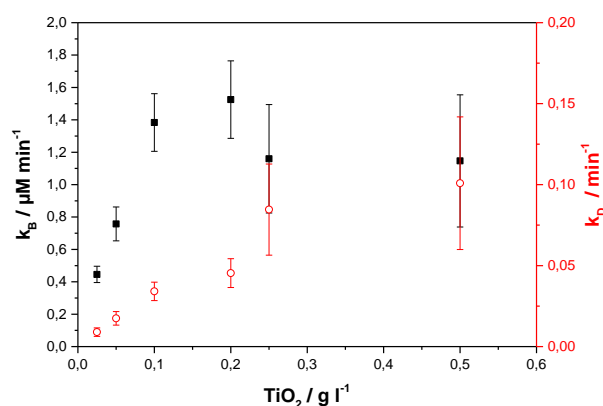


Abbildung 23: Katalysatormengen-Abhängigkeit von  $k_B$  (■) und  $k_D$  (○). Reaktionsbedingungen: 0,1 M Kaliumphosphat, pH 4,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $204 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ -Begasung.<sup>[93]</sup>

#### 4.1.1.5 Langzeitverhalten

Unabhängig von der initial eingesetzten Wasserstoffperoxid-Konzentration sollte sich aufgrund des konkurrierenden photokatalytischen Auf- und Abbaus (vergleiche Kapitel 3.2.2) nach einer gewissen Zeit eine Gleichgewichtskonzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$  einstellen.

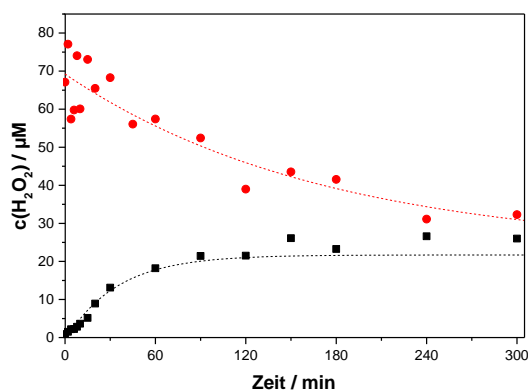


Abbildung 24: Beispielhafter  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrations-Zeit Verlauf der UV-Belichtung von wässrigen  $\text{TiO}_2$  Suspensionen mit unterschiedlichen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen zu Beginn der Reaktion. Reaktionsbedingungen: 0  $\mu\text{M}$  (■) bzw. 80  $\mu\text{M}$  (●)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $0,05 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $204 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $365 \text{ nm}$ , 0,1 M Phosphat, pH 3,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ -Begasung.<sup>[93]</sup>

In Abbildung 24 ist diese Gleichgewichtseinstellung exemplarisch gezeigt. Unter den dargestellten Bedingungen erreichte die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von Null ausgehend nach etwa zwei Stunden eine Gleichgewichtskonzentration von etwa  $30 \mu\text{M}$ . Mit einer Startkonzentration von  $80 \mu\text{M}$  wurde in etwa die gleiche Gleichgewichtskonzentration nach fünf Stunden erreicht.

Wurden die Suspensionen jedoch über einen längeren Zeitraum belichtet, konnte ein plötzlicher Abfall der  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentration beobachten werden, wie er in Abbildung 25 dargestellt ist. Nach dem Konzentrationsabfall erreichte die  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentration nach einer gewissen Zeit ein bestimmtes Konzentrationsniveau, welches dann nur noch sehr langsam über die Zeit hin abnahm und im Folgenden als pseudo Gleichgewicht bezeichnet wird.

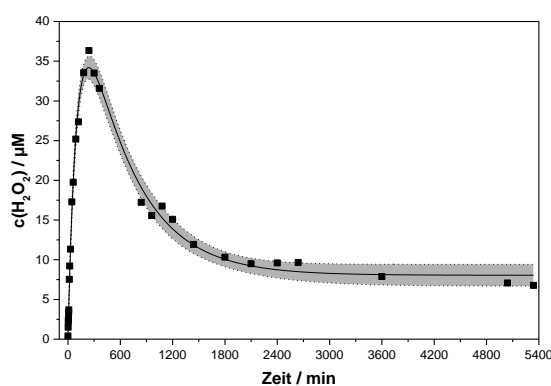


Abbildung 25:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrations-Zeit-Verlauf der UV-Belichtung einer wässrigen  $\text{TiO}_2$  Suspension über einen Zeitraum von vier Tagen. Reaktionsbedingungen:  $0,05 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $204 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $365 \text{ nm}$   $0,1 \text{ M}$  Kaliumphosphat,  $\text{pH } 3$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ -Begasung. Die angepasste Kurve ist mittels Gleichung (12) erstellt, wobei der graue Bereich einem Konfidenzintervall von 95% entspricht.<sup>[93]</sup>

Zur Beschreibung des Konzentration-Zeit-Profiles wurde eine Erweiterung des kinetischen Modells nach Kormann<sup>[31]</sup> um einen exponentiell abfallenden Term (Gleichung (12)) mit den Parametern der Magnitude ( $\gamma$ ) und der Abklingrate ( $\kappa$ ) vorgenommen.<sup>[93]</sup> Hierdurch konnten die Datenpunkte um eine empirische angepasste Kurve ergänzt werden.

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{k_B \gamma}{k_D - \kappa} (e^{-\kappa t} - e^{-k_D t}) + \frac{k_B}{k_D} (1 - e^{-k_D t}) + c_0(\text{H}_2\text{O}_2) e^{-k_D t} \quad (12)$$

Neben der Beobachtung und phänomenologischen Beschreibung durch eine angepasste Kurve, wurde ebenfalls die Abhängigkeit des Effekts von  $\text{pH}$  und Lichtintensität untersucht. In Abbildung 26 sind die Konzentrations-Zeit-Profile bei unterschiedlichen  $\text{pH}$ -Werten dargestellt.

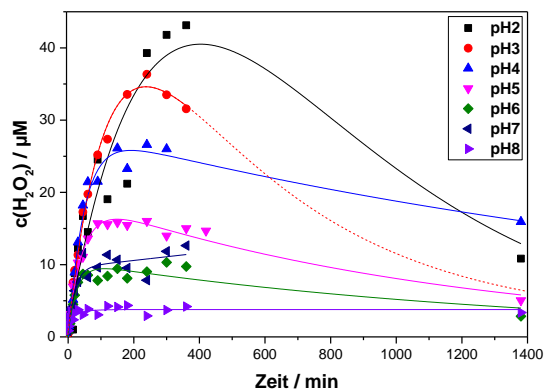


Abbildung 26:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrations-Zeit-Verläufe bei unterschiedlichen pH-Werten. Reaktionsbedingungen:  $0,05 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $0,1 \text{ M Phosphat}$ ,  $204 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ -Begasung.<sup>[93]</sup>

Bei niedrigen pH-Werten wird zunächst eine höhere Konzentration an  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet bevor der abfallende Effekt auftritt, allerdings ist dieser bei niedrigen pH-Werten auch stärker ausgeprägt. Bei pH 8 konnte beobachtet werden, dass die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration schnell ein Gleichgewicht erreichte. Dieses blieb auch nach einem Tag noch konstant, somit wurde bei pH 8 kein Abfall der Konzentration beobachtet. Eine pH-Abhängigkeit der pseudo-Gleichgewichtslage konnte aus den Daten nicht abgeleitet werden.

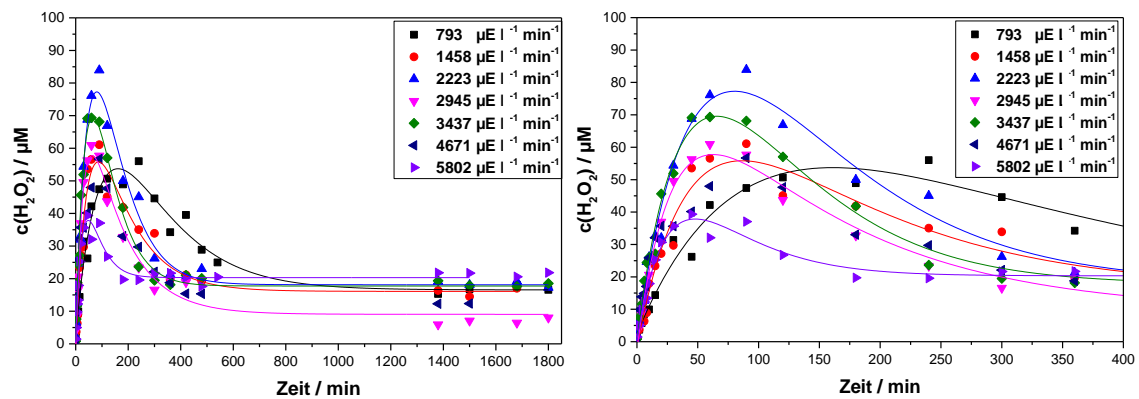


Abbildung 27:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrations-Zeit-Verläufe bei unterschiedlicher Lichtintensität über einen Zeitraum von 30 Stunden (links) und Vergrößerung der ersten 400 Minuten (rechts). Reaktionsbedingungen:  $0,05 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $0,1 \text{ M Phosphat}$ , pH 4,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ -Begasung.<sup>[93]</sup>

In Abbildung 27 sind die Konzentrations-Zeit-Profile unter Variation der Lichtintensität dargestellt. Die jeweiligen vor dem abfallenden Effekt aufgetretenen maximalen  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentrationen stiegen zunächst mit der Lichtintensität an, nahmen oberhalb eines Photonenflusses von  $2223 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  jedoch wieder ab. Wie in Abbildung 27 (rechts) deutlich zu erkennen ist, tritt der Effekt mit steigender Lichtintensität zeitlich früher ein. Die Lage des pseudo Gleichgewichtes, mit Ausnahme der Messung bei  $2945 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , war

mit einer Konzentration von etwa  $20 \mu\text{M}$  scheinbar unabhängig von der eingestrahlten Lichtintensität.

Darüber hinaus wurde ebenfalls untersucht, wie sich eine Zugabe von Wasserstoffperoxid nach Erreichen des pseudo Gleichgewichtes auf das System auswirkt (siehe Abbildung 28). Hierfür wurden dem System nach 89 Stunden  $35 \mu\text{l}$  einer  $10 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzugefügt, wodurch die  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentration auf  $42,2 \mu\text{M}$  anstieg. Innerhalb von zweieinhalb Stunden sank die Konzentration der belichteten Suspension wieder auf  $14 \mu\text{M}$  ab und über Nacht, 26 Stunden nach der Zugabe, war mit einer Konzentration von  $4,5 \mu\text{M}$  in etwa das Niveau des vorherigen pseudo Gleichgewichts erreicht.

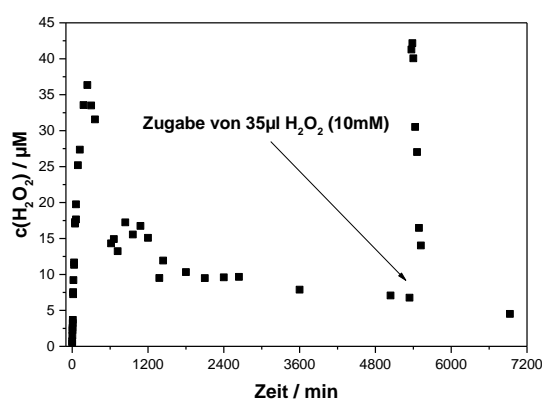


Abbildung 28: Konzentrations-Zeit-Verlauf der Wasserstoffperoxid-Konzentration mit zusätzlicher Zugabe von  $50 \mu\text{M H}_2\text{O}_2$  nach 5340 min. Reaktionsbedingungen:  $0,05 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $204 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $0,1 \text{ M Phosphat}$ ,  $\text{pH } 4$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ -Begasung.<sup>[93]</sup>

Ein weiterer Effekt, der beobachtet werden konnte, war die erneute Bildung von Wasserstoffperoxid nach einer Zugabe von frischer Puffer-Lösung. In Abbildung 29 (links) ist der Konzentrations-Zeit-Verlauf eines solchen Experiments dargestellt. Nach 91 Stunden wurde die Hälfte des noch vorhandenen Reaktionsgemisches entnommen und die äquivalente Menge mit frischer Pufferlösung, welche kein  $\text{TiO}_2$  enthielt, ersetzt. Hierbei konnte sowohl eine erneute Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  bis zu einer Konzentration von  $18 \mu\text{M}$  nach fünf Stunden, als auch ein erneuter Abfall der Konzentration in einem vergleichbar langen Zeitraum beobachtet werden, wobei etwa das vorherige Niveau des pseudo-Gleichgewichts erreicht wurde.

Um auszuschließen, dass der Effekt der abfallenden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration nach längerer Belichtungszeit mit der Anwesenheit von Phosphat zusammenhängt, wurde ein Konzentrations-Zeit Profil einer  $\text{TiO}_2$ -Suspension in destilliertem Wasser aufgenommen (siehe Abbildung 29, rechts). Auch hier ist bereits nach zwei Stunden ein deutlicher Abfall der zuvor gebildeten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration von etwa  $10 \mu\text{M}$  auf  $2 \mu\text{M}$  zu beobachten. Nach 24 h wurde bei dieser Reaktion ebenfalls die Hälfte des Gemischs durch frisches Wasser

ersetzt, wobei auch hier eine erneute Bildung von Wasserstoffperoxid mit anschließender erneuter Abnahme beobachtet wurde.

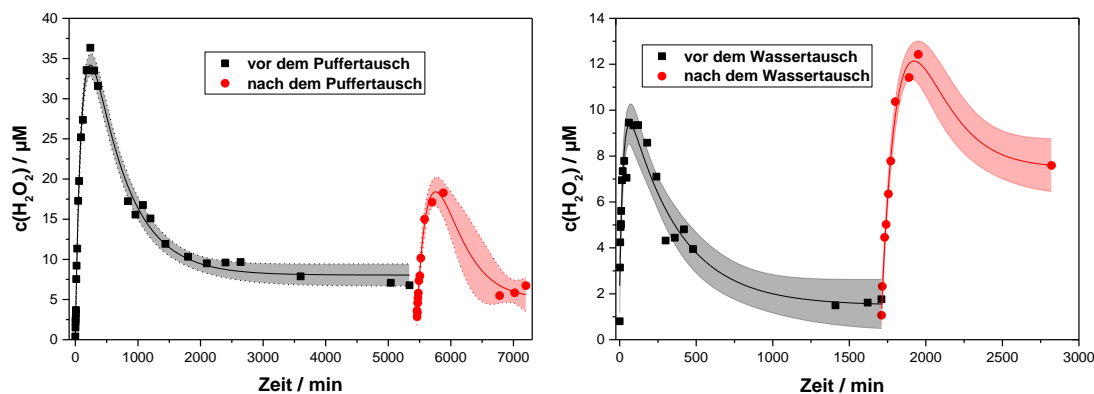


Abbildung 29: Konzentrations-Zeit Verlauf der photokatalytischen Wasserstoffperoxidbildung mit zusätzlichem Tausch der Hälfte des Puffers (links) bzw. Wassers (rechts) nach respektive 91 bzw. 24 Stunden. Reaktionsbedingungen:  $0,05 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $204 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ -Begasung und links zusätzlich  $0,1 \text{ M}$  Phosphat,  $\text{pH } 4$ .<sup>[93]</sup>

#### 4.1.2 Oxidation von Propan-2-ol als Opferreagenz

Die Einflüsse der Propan-2-ol-Konzentration sowie der Parameter pH, Temperatur, Lichtintensität, Katalysatormenge und Sauerstoffgehalt im Begasungsstrom auf die photokatalytische Wasserstoffperoxid Darstellung durch Reduktion von Sauerstoff bei Oxidation von Propan-2-ol als Opferreagenz, sind im Folgenden dargestellt. Beispielhaft für die Ermittlung von  $k_B$  und  $k_D$  ist in Abbildung 30 ein Konzentrations-Zeit Verlauf mit und ohne Phosphatpuffer dargestellt.

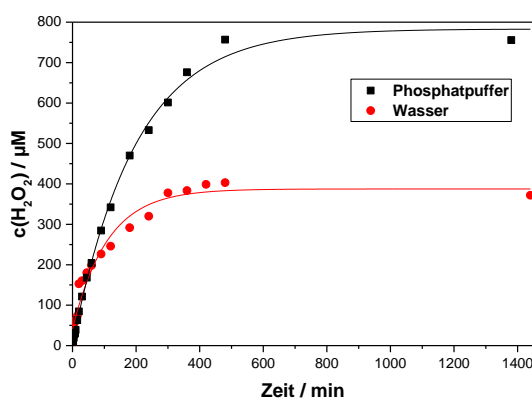


Abbildung 30:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrations-Zeit Verlauf von belichteten wässrigen, Propan-2-ol-haltigen  $\text{TiO}_2$ -Suspensionen mit (■) und ohne (●) Phosphat. Reaktionsbedingungen: 5-Vol.% Propan-2-ol,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $204 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ -Begasung und für (■) zusätzlich  $0,1 \text{ M}$  Phosphat,  $\text{pH } 4$ .<sup>[93]</sup>

Die Konzentrations-Zeit Verläufe verhielten sich im Anfangsbereich analog zu denen der Wasseroxidation. Die Bildungskonstante von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist jedoch deutlich erhöht, wobei der Abbau vermindert ist, wodurch deutlich höhere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen erreicht wurden. Ebenfalls vergleichbar zur Wasseroxidation hatte die Anwesenheit von Phosphat einen positiven Effekt auf das System, indem die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstante erhöht und die Abbaukonstante erniedrigt wurde. Im Folgenden wurden die Reaktionen stets in Phosphatpuffer durchgeführt.

Darüber hinaus ist die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gleichgewichtskonzentration im Gegensatz zur Wasseroxidation auch nach langen Reaktionszeiten noch konstant. Ein Abfall der Konzentration konnte auch bei deutlich längeren Belichtungszeiten (bis zu 48 h) nicht beobachtet werden.

#### 4.1.2.1 Propan-2-ol-Konzentration

Ein Opferreagenz beeinflusst die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion insbesondere durch seine Verfügbarkeit an der Katalysatoroberfläche. Diese wird unter anderem durch die Konzentration in Lösung und das Adsorptionsverhalten am Katalysator bestimmt. Im Fall der Wasserstoffperoxid-Bildung konkurriert die Oxidation des Opferreagenzes außerdem mit der von Wasser, welches im Überschuss vorhanden ist. Um diese Abhängigkeit genauer zu untersuchen wurden den Suspensionen verschiedene Volumenanteile an Propan-2-ol zugegeben. Die zugehörigen Bildungs- und Abbaukonstanten sind in Abbildung 31 dargestellt.

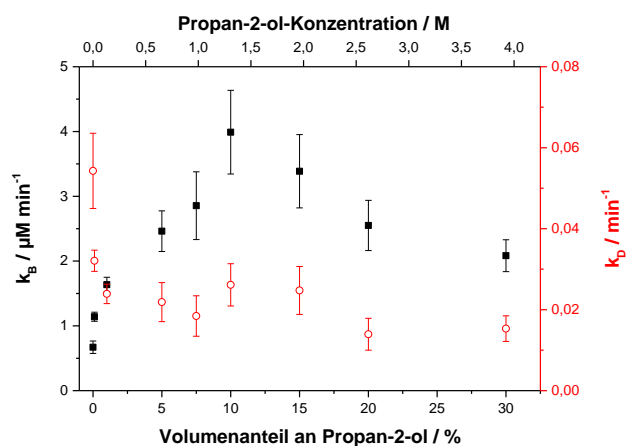


Abbildung 31: Abhängigkeit von der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungs- (■) und Abbaukonstanten (○) von der Propan-2-ol-Konzentration. Reaktionsbedingungen: 0,1 M Phosphat, pH 7,  $0,1 \text{ g l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 365 nm,  $219 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung.<sup>[93]</sup>

Die Bildungskonstante stieg zunächst mit zunehmendem Volumenanteil an Propan-2-ol von  $0,7 \mu\text{M min}^{-1}$  ohne Propan-2-ol, bis zu einem Wert von  $4,0 \mu\text{M min}^{-1}$  bei einem



Volumenanteil von 10% an. Bei einem höheren Alkoholgehalt fällt  $k_B$  bis zu einem Wert von  $2,1 \mu\text{M min}^{-1}$  bei 30% Propan-2-ol-Gehalt langsam ab.

Die Abbaukonstante weist den größten Unterschied zwischen keinem und sehr wenig Propan-2-ol auf. Sie sinkt hierbei um etwa die Hälfte von  $0,05 \text{ min}^{-1}$  ohne, auf  $0,03 \text{ min}^{-1}$  mit 0,1% Propan-2-ol. Bei einem höheren Volumenanteil an Alkohol sinkt die Abbaukonstante nur noch marginal auf bis zu  $0,015 \text{ min}^{-1}$  bei 30% Alkoholgehalt.

#### 4.1.2.2 pH-Wert

Bei der Oxidation von Propan-2-ol ist der pH-Wert ebenfalls ein wichtiger Parameter der die Eigenschaften des Systems, wie bereits bei der Untersuchung des pH-Werts für die Oxidation von Wasser (vergleiche Kapitel 4.1.1.1) beschrieben, beeinflussen kann. Die Abhängigkeit der Bildungs- und Abbaukonstante vom pH-Wert der Suspension im Bereich zwischen pH 2 und 10 ist in Abbildung 32 dargestellt.

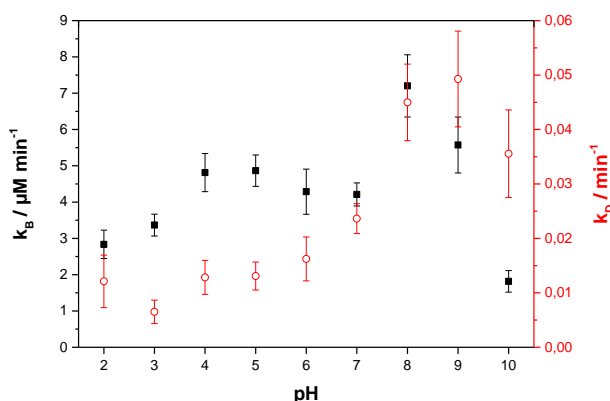


Abbildung 32: pH-Wert-Abhängigkeit von  $k_B$  (■) und  $k_D$  (○) bei der photokatalytischen Bildung von Wasserstoffperoxid. Reaktionsbedingungen: 0,1 M Phosphat,  $0,1 \text{ g l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , 10 Vol.-% Propan-2-ol,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $219 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung.<sup>[93]</sup>

Die Bildungskonstante stieg von pH 2 bis 5 von  $2,8 \mu\text{M min}^{-1}$  auf  $4,9 \mu\text{M min}^{-1}$  an und sank dann bis pH 7 leicht ab auf  $4,2 \mu\text{M min}^{-1}$ . Bei pH 8 erreichte die Bildungskonstante mit  $7,2 \mu\text{M min}^{-1}$  ein Maximum bevor sie dann bis pH 10 deutlich abfiel. Die Abbaukonstante war hingegen im pH Bereich zwischen 2 und 6 mit etwa  $0,015 \text{ min}^{-1}$  nahezu konstant und stieg dann mit dem pH-Wert bis auf  $0,05 \text{ min}^{-1}$  bei pH 9 an, wobei sie bei einem pH-Wert von 10 mit  $0,035 \text{ min}^{-1}$  zwar wieder leicht erniedrigt, im Rahmen der Fehler jedoch konstant war.

#### 4.1.2.3 Temperatur

Die Temperatur kann auch bei photokatalytischen Reaktionen eine große Rolle spielen. Zwar ist der eigentliche Energieübertragungsprozess auf den Photokatalysator

unabhängig von der Temperatur, da es sich jedoch gleichzeitig um eine heterogene Katalyse handelt können weitere temperaturabhängige Teilschritte die Reaktion beeinflussen, wie bereits in Kapitel 4.1.1.2 beschrieben. Daher wurde auch für die Oxidation von Propan-2-ol die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. In Abbildung 33 sind die entsprechenden Bildungs- und Abbaukonstanten in einem Temperaturbereich von 5 °C bis 60 °C dargestellt.

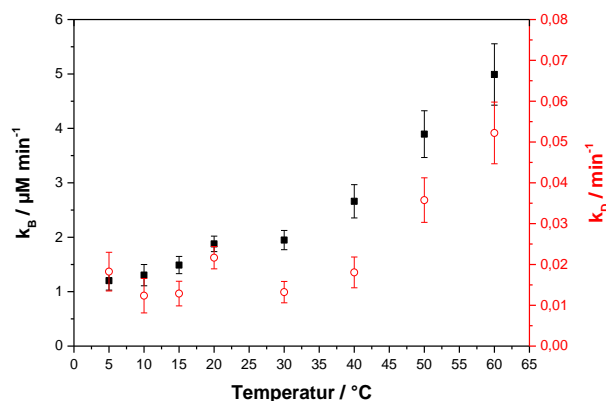


Abbildung 33: Temperatur-Abhängigkeit von  $k_B$  (■) und  $k_D$  (○) bei der photokatalytischen Wasserstoffperoxid-Bildung. Reaktionsbedingungen: 0,1 M Phosphat, pH 7, 0,1 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 10 Vol.-% Propan-2-ol, 365 nm, 204  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ , 2 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-Begasung.<sup>[93]</sup>

Die Wasserstoffperoxid-Bildungskonstante stieg hierbei im untersuchten Bereich exponentiell mit der Temperatur an. Die Abbaukonstante blieb bei Temperaturen zwischen 5 °C und 40 °C nahezu unverändert, stieg bei höheren Temperaturen jedoch deutlich an.

#### 4.1.2.4 Sauerstoffgehalt im Begasungsstrom

Für die Reduktion von Sauerstoff ist die Verfügbarkeit an der Oberfläche ein geschwindigkeitsbestimmender Parameter. Diese wird sowohl von der Diffusion zur Oberfläche als auch von der Konzentration in Lösung bestimmt, welche direkt von der Konzentration im Gasstrom abhängt. Abbildung 34 zeigt die untersuchte Abhängigkeit der Bildungs- und Abbaukonstanten der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Darstellung in Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts des Gasstroms.

Die Wasserstoffperoxid-Bildungskonstante nahm bis zu einem Sauerstoffgehalt von 50 % unter den untersuchten Reaktionsbedingungen nahezu linear zu. Bei einem höheren Sauerstoffgehalt war nur noch ein marginaler Anstieg der Bildungskonstanten zu verzeichnen. Die Abbaukonstante hingegen stieg lediglich bis zu einem Sauerstoffgehalt von 20 % an und blieb darüber konstant bei etwa 0,02 min<sup>-1</sup>.

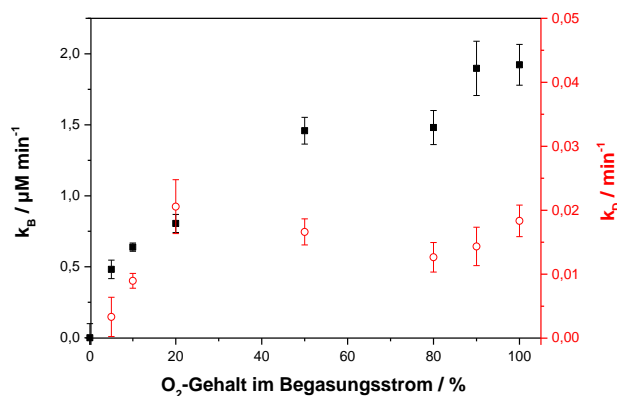


Abbildung 34: Abhängigkeit von  $k_B$  (■) und  $k_D$  (○) vom Sauerstoffgehalt im Begasungsstrom bei der photokatalytischen  $H_2O_2$ -Bildung. Reaktionsbedingungen: 0,1 M Phosphat, pH 7, 0,1 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 10 Vol.-% Propan-2-ol, 25°C, 365 nm, 219 μE l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, 10 ml min<sup>-1</sup> Begasungsstrom.<sup>[93]</sup>

#### 4.1.2.5 Lichtintensität

Licht als Energieträger ist die treibende Kraft einer photokatalysierten Reaktion, somit hat die Menge des eingestrahlt Lichts einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wie bereits für die Oxidation von Wasser beschrieben. In Abbildung 35 sind die Bildungs- und Abbaukonstanten der photokatalytischen Wasserstoffperoxid-Darstellung durch Sauerstoffreduktion bei gleichzeitiger Oxidation von Propan-2-ol als Opferreagenz dargestellt.

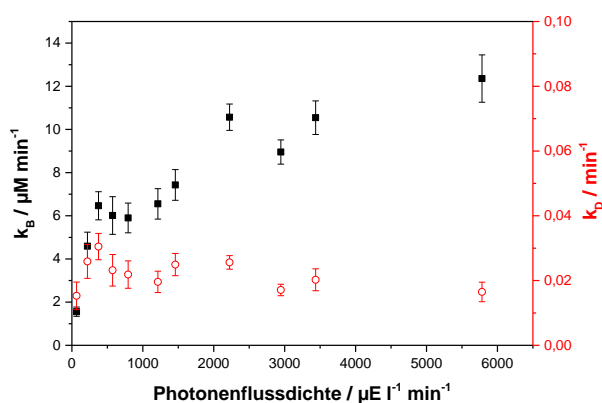


Abbildung 35: Lichtintensitäts-Abhängigkeit von  $k_B$  (■) und  $k_D$  (○) bei der photokatalytischen Bildung von  $H_2O_2$ . Reaktionsbedingungen: 0,1 M Phosphat, pH 7, 0,1 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 10 Vol.-% Propan-2-ol, 25 °C, 365 nm, 2 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-Begasung.

Der Verlauf der  $H_2O_2$ -Bildungskonstanten ist hierbei vergleichbar mit dem der Wasseroxidation (Abbildung 22), wobei die Bildungskonstanten mit Opferreagenz durchgängig höher sind. Zunächst stieg  $k_B$  linear bis zu einer Photonendichte von etwa 500 μE l<sup>-1</sup>

$\text{min}^{-1}$  an, bei einem höheren Photonenfluss war der weitere Anstieg von  $k_B$  jedoch schwächer ausgeprägt. Die Abbaukonstante stieg ebenfalls bis zu einer Photonenflussdichte von etwa  $500 \mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$  leicht an, war darüber hinaus jedoch mit etwa  $0,2 \text{min}^{-1}$  nahezu konstant.

#### 4.1.2.6 Katalysatormenge

Die zur Verfügung stehende katalytische Oberfläche wird durch die Konzentration an Katalysator bestimmt. Die eingesetzte Menge hat außerdem einen Effekt auf die optischen Eigenschaften der Reaktionssuspension und, wie bereits gezeigt, eine große Wirkung auf Bildungs- und Abbaukonstanten bei der photokatalytischen Wasserstoffperoxid-Bildung aus Wasser und Sauerstoff. Abbildung 36 zeigt die Abhängigkeit von  $k_B$  und  $k_D$  von der Massenkonzentration an  $\text{TiO}_2$  bei der photokatalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung mit Propan-2-ol als Opferreagenz.

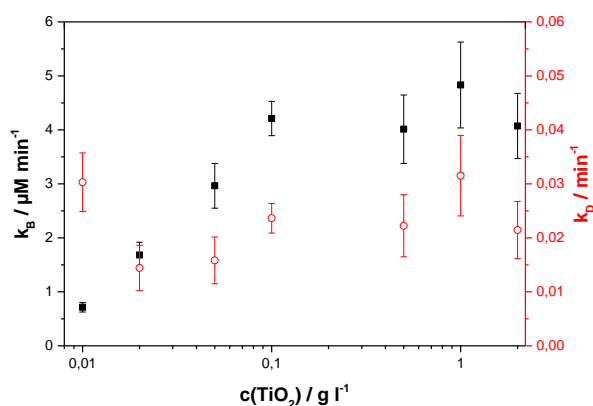


Abbildung 36: Katalysatormengen-Abhängigkeit von  $k_B$  (■) und  $k_D$  (○) bei der photokatalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung. Reaktionsbedingungen: 0,1 M Phosphat, pH 7, 10 Vol.-% Propan-2-ol, 365 nm,  $219 \mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung.

Bei Katalysatormengen bis zu  $0,1 \text{g l}^{-1}$  stieg die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstante linear an, darüber erreichte sie mit etwa  $4,2 \mu\text{M min}^{-1}$  ein Sättigungsniveau. Die Abbaukonstante blieb hingegen über den gesamten untersuchten Bereich der  $\text{TiO}_2$ -Massenkonzentration in etwa konstant bei  $0,02 \text{min}^{-1}$ .

#### 4.1.3 Wechselseitige Abhängigkeit von Lichtintensität und Katalysatormenge

Neben den vorher dargestellten einfachen Abhängigkeiten der Bildungskonstanten von der Katalysatormenge und der Lichtintensität wurde ebenfalls untersucht, ob eine wechselseitige Abhängigkeit vorliegt. Hierfür wurde, wie in Abbildung 37 gezeigt, die Wasserstoffperoxid-Bildungskonstante für verschiedene Lichtintensitäten unter Variation der Katalysatormenge bestimmt.

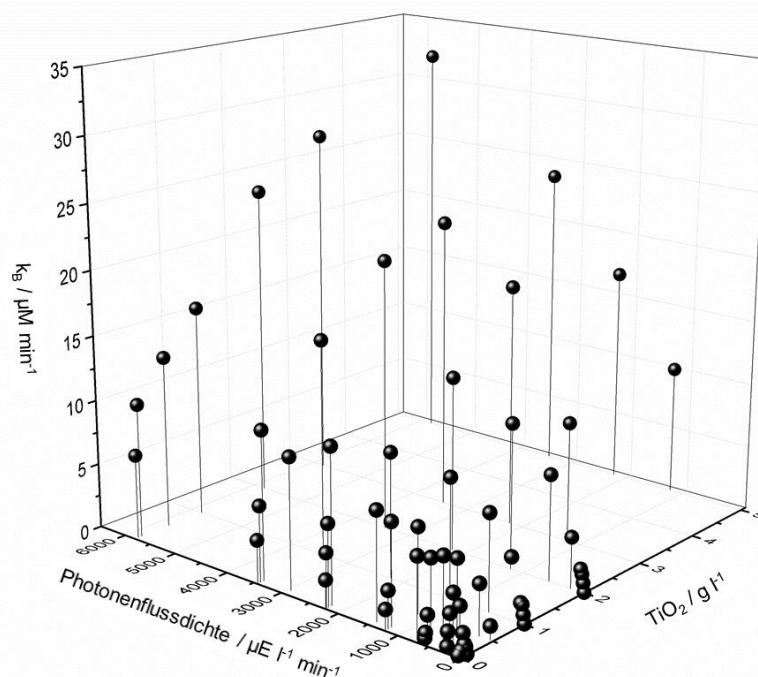


Abbildung 37: Wechselseitige Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten von der Katalysatormenge und der Lichtintensität. Reaktionsbedingungen: 0,1 M Phosphat, pH 7, 10 Vol.-% Propan-2-ol, 365 nm, 25°C,  $2 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung.<sup>[93]</sup>

Obwohl bei einer  $\text{TiO}_2$ -Massenkonzentration von etwa  $0,1 \text{ g l}^{-1}$  bereits das gesamte eingestrahlte Licht im Reaktor absorbiert wird, war nur bei niedrigen Lichtintensitäten  $k_B$  bei einer Katalysatormenge  $> 0,1 \text{ g l}^{-1}$  konstant, wie bereits für  $219 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  beispielhaft in Abbildung 36 gezeigt. Bei höheren Lichtintensitäten ließ sich durch eine höhere Katalysatormenge eine noch größere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstante erreichen, der Sättigungspunkt verschiebt sich somit bei höheren Lichtintensitäten zu höheren Katalysatormengen. Umgekehrt lässt sich ein ähnliches Verhalten beobachten, während bei niedrigen Katalysatormengen der Wechsel von linearem zu nicht-linearem Verhalten bereits bei niedrigen Lichtintensitäten stattfindet (vgl. Abbildung 35), ist dieser bei höheren Katalysatormengen zu größeren Photonentrömen hin verschoben. Somit steigt mit der Katalysatormenge der Lichtintensitätsbereich, in dem  $k_B$  linear vom Photonentröme abhängig ist, an. Die Parameter Lichtintensität und Katalysatormenge sind in Bezug auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstante direkt voneinander abhängig.

#### 4.1.4 Optimierte Bedingungen für $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung

Aus den vorher beschriebenen Untersuchungen der einzelnen Reaktionsbedingungen konnten optimale Bedingungen für die Bildung von Wasserstoffperoxid abgeleitet werden. Hierbei wurden vier verschiedene Ziele definiert: Bedingungen für eine möglichst hohe Bildungskonstante und für eine möglichst hohe Photoneneffizienz jeweils für die

Oxidation von Wasser oder Propan-2-ol. Die Reaktionsdaten der optimierten Bedingungen sind in Tabelle 2 aufgeführt, die jeweiligen Reaktionsverläufe sind in Abbildung 99 (Anhang) dargestellt.

Tabelle 2: Optimierte Reaktionsbedingungen für jeweils möglichst hohe  $\text{H}_2\text{O}_2$  Bildungskonstanten oder hohe Photoneneffizienzen. Reaktionsbedingungen: 365 nm, pH 8, 0,1 M Phosphat, 60 °C, 2 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-Begasung und für die Optimierung von  $k_B$  5 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, bzw.  $\xi$ : 0,1 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>.

	Photonenfluss / $\mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$k_B$ / $\mu\text{M min}^{-1}$	$k_D$ / $\text{min}^{-1}$	$\xi$ / %	$c(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{GGW}}$ / $\mu\text{M}$
Wasser-oxidation	2,4	0,03	0,02	<b>2,4</b>	3,1
	5802	<b>9,3</b>	2,7	0,3	1,5
Propan-2-ol-oxidation	2,4	0,25	0,01	<b>19,8</b>	16,6
	5802	<b>82,9</b>	0,2	2,9	423,2

Eine hohe Photoneneffizienz konnte nur bei niedriger Lichtintensität, eine hohe Bildungskonstante nur bei hoher Intensität erreicht werden, wobei auch eine ausreichend hohe Menge an TiO<sub>2</sub> vorhanden sein musste. Die maximal erreichten Photoneneffizienzen von 19,8 % mit Propan-2-ol und 2,4 % ohne Opferreagenz sind die höchsten bisher beschriebenen Werte für unmodifiziertes TiO<sub>2</sub>.<sup>[93]</sup> Die Gleichgewichtskonzentrationen, welche sich bei den Reaktionen einstellten, waren verhältnismäßig niedrig, wie bereits für die pH-Abhängigkeit beschrieben war dies jedoch bei allen Reaktionen mit einem basischen pH der Fall.

#### 4.1.5 Wasserstoffperoxidbildung mit verschiedenen Opferreagenzien

Neben Propan-2-ol, welches als Modellsubstanz ausgiebig untersucht wurde, wurden weitere Stoffe auf ihre Eigenschaft als Opferreagenzien zur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Darstellung getestet. Hierfür wurden unterschiedliche Opferreagenzien bei einem Volumenanteil von 10 %, dem für Propan-2-ol festgestellten Optimum, untersucht. In Abbildung 38 sind die entsprechenden H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildungskonstanten mit unterschiedlichen Opferreagenzien dargestellt.

Die höchste H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildungskonstante konnte mit Formiat erreicht werden, gefolgt von Formaldehyd, beides Zwischenprodukte der Oxidation von Methanol zu CO<sub>2</sub>. Während die wassermischbaren Alkohole in homologer Reihe Methanol, Ethanol und 1-Propanol eine etwa gleich große Bildungskonstante lieferten, wurde bei den verzweigten Alkoholen Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol eine niedrigere Bildungskonstante bestimmt.

Auch ein Vergleich der einzelnen Alkohole und ihrer Oxidationsprodukte lieferte interessante Ergebnisse.

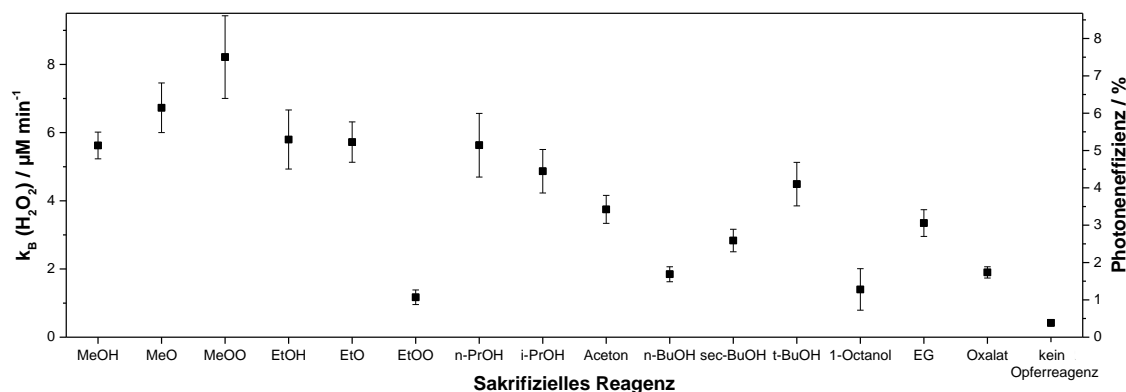


Abbildung 38: Übersicht der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten für verschiedene Opferreagenzien. Reaktionsbedingungen: 10 Vol.-% Opferreagenz,  $0,1 \text{ g l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ ,  $0,1 \text{ M}$  Phosphat, pH 7,  $365 \text{ nm}$ ,  $219 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung. MeOH: Methanol, MeO: Formaldehyd, MeOO: Kaliumformiat, EtOH: Ethanol, EtO: Acetaldehyd, EtOO: Kaliumacetat, n-PrOH: Propan-1-ol, i-PrOH: Propan-2-ol, n-BuOH: Butan-1-ol\*, sec-BuOH: Butan-2-ol\*, t-BuOH: 2-Methylpropan-2-ol, EG: Ethylenglykol, Oxalat: Kaliumoxalat, 1-Octanol\*. \*Bildeten ein Zwei-Phasen-Gemisch.

Während zwischen Ethanol und Acetaldehyd kein Unterschied in der resultierenden  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten beobachtet werden konnte, war die Wasserstoffperoxid-Bildung mit Kaliumacetat deutlich erniedrigt. Bei dem Vergleich von Propan-2-ol und Aceton wies das Keton eine niedrigere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung auf. Auch bei dem Vergleich zwischen Ethylenglykol und Kaliumoxalat konnte mit dem Alkohol eine höhere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung beobachtet werden. Schlecht wasserlösliche Alkohole wie 1-Butanol, 2-Butanol oder 1-Octanol lieferten entsprechend ihrer Wasserlöslichkeit niedrigere  $k_B$ , wobei alle untersuchten Opferreagenzien eine höhere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstante als bei reiner Wasseroxidation hervorbrachten. Somit konnte für die Effektivität bezüglich der erreichten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten der untersuchten Opferreagenzien folgende Reihenfolge abgeleitet werden:

Kein Opferreagenz < EtOO = 1-Octanol < Oxalat = n-BuOH < 2-BuOH < EG < Aceton < t-BuOH < iPrOH < n-PrOH = EtO = EtOH = MeOH < MeO < MeOO.

#### 4.1.6 Oxidationsverhalten von Methanol, Ethanol, Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol

Die Produkte der Oxidation von Opferreagenzien werden häufig vernachlässigt, da von einer vollständigen Mineralisierung zu  $\text{CO}_2$  ausgegangen wird. Die Folgeprodukte können jedoch einen deutlichen Einfluss auf die eigentliche Zielreaktion, in diesem Fall die Reduktion von  $\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , haben. Sie können durch Elektronenabgabe an  $\text{TiO}_2$  ebenfalls

photokatalytisch oxidiert werden und somit für eine verbesserte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung sorgen, wie in Abbildung 38 gezeigt. Zudem ist für die folgende Kombination mit der enzymatischen Katalyse ein Verständnis der Oxidationswege der Alkohole sowie der Akkumulierung von Zwischenprodukten von Interesse. Im Folgenden sind die Konzentrations-Zeit-Profile der Oxidation der Alkohole Methanol, Ethanol, Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol sowie der jeweiligen Folgeprodukte dargestellt.

Die jeweiligen angepassten Kurven wurden durch eine Simulation mit einem globalen Fit aller vier Reaktionen gleichzeitig bestimmt (siehe Kapitel 3.3.3).<sup>[191]</sup>

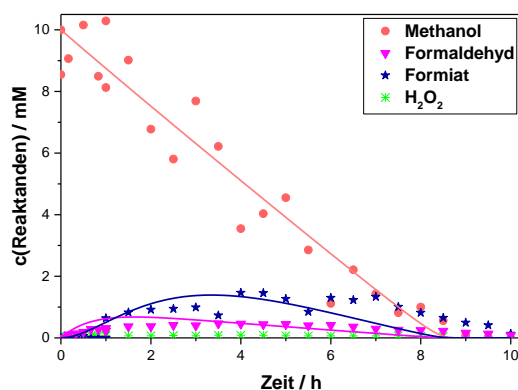


Abbildung 39: Konzentrations-Zeit-Profil der photokatalytischen Oxidation von Methanol. Reaktionsbedingungen: 10 mM Methanol,  $1 \text{ g l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , 0,1 M Phosphat, pH 7,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $5802 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung.<sup>[191]</sup>

Bei der Oxidation von Methanol (Abbildung 39) konnten die entstehenden Zwischenprodukte Formaldehyd und Ameisensäure bzw. Formiat von Beginn der Reaktion an detektiert werden. Formaldehyd und Ameisensäure liegen in wässriger Lösung jeweils im Gleichgewicht vor. Da die Detektion mittels basischer Ionenchromatographie des Formiats stattfand, wird es im Folgenden nur noch als Formiat bezeichnet. Die Konzentration an Methanol nahm über den gesamten Verlauf linear mit einer Rate von  $1,28 \text{ mM h}^{-1}$  ab. Die Konzentrationen von Formaldehyd und Formiat hingegen stiegen über die ersten vier Stunden bis auf  $0,46 \text{ mM}$  und  $1,45 \text{ mM}$  an und nahmen dann jeweils langsam wieder ab, bis nach zehn Stunden eine vollständige Oxidation zu  $\text{CO}_2$  beobachtet wurde.

Als nächster Alkohol der homologen Reihe wurde Ethanol als Opferreagenz für die Wasserstoffperoxid Bildung eingesetzt und die einzelnen Oxidationsprodukte quantifiziert. Hierbei konnten Acetaldehyd, Acetat bzw. Essigsäure, Formaldehyd und Formiat detektiert werden. Vergleichbar zu Formiat liegt auch bei Acetat und Essigsäure ein Gleichgewicht in wässriger Lösung vor. Die Detektion fand ebenfalls mittels Ionenchromatographie von Acetat statt, weshalb es im Folgenden als nur noch als Acetat bezeichnet wird.



Abbildung 40 zeigt die Konzentrations-Zeit Verläufe der einzelnen Substanzen über einen Zeitraum von zehn Stunden.

Die Konzentration an Ethanol nahm über den ganzen untersuchten Zeitraum ab, wobei ein nicht-lineares Verhalten beobachtet wurde. Von Beginn der Reaktion an konnte Acetaldehyd nachgewiesen werden. Die Konzentration stieg über die ersten vier Stunden bis auf einen Wert von 3,73 mM an und wurde anschließend langsam geringer. Acetat hingegen akkumulierte über den gesamten untersuchten Zeitraum von zehn Stunden bis zu einer Konzentration von 5,78 mM. Die Konzentrationen von Formaldehyd und Formiat waren über den gesamten untersuchten Zeitraum sehr gering und erreichten maximal 0,11 mM und 0,34 mM.

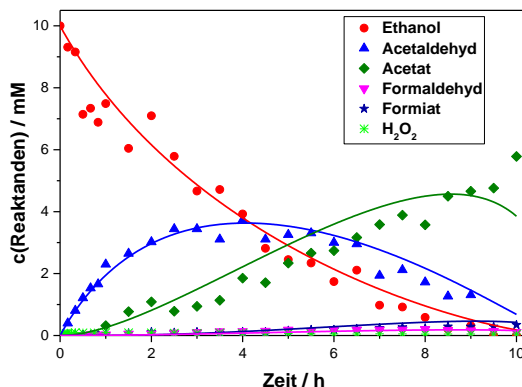


Abbildung 40: Konzentrations-Zeit-Profil der photokatalytischen Oxidation von Ethanol. Reaktionsbedingungen: 10 mM Ethanol,  $1 \text{ g l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , 0,1 M Phosphat, pH 7,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $5802 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung.<sup>[191]</sup>

Als nächstes Opferreagenz wurde Propan-2-ol als sekundärer Alkohol untersucht, um auch den Einfluss struktureller Änderungen des Alkohols zu berücksichtigen. In Abbildung 41 ist das entsprechende Konzentrations-Zeit-Profil der Reaktanden Propan-2-ol, Aceton, Acetaldehyd, Acetat, Formaldehyd und Formiat dargestellt.

Die Propan-2-ol-Konzentration nahm über den gesamten untersuchten Zeitraum ab, wobei anfangs eine eher lineare Abnahme stattfand, welche über den Reaktionsverlauf immer langsamer wurde, wodurch der gewählte Langmuir-Hinshelwood ähnliche Ansatz zu einer guten Beschreibung der Datenpunkte führte. Aceton wurde direkt zu Beginn der Reaktion gebildet, wobei die maximale Konzentration mit 5,6 mM nach sechs Stunden erreicht wurde, und die Konzentration anschließend langsam wieder abnahm. Die anderen Oxidationsprodukte waren alle nur in sehr geringen Konzentrationen ( $<1 \text{ mM}$ ) detektierbar. Auffällig war jedoch, vergleichbar mit der Oxidation von Ethanol, dass Acetat über die gesamte Reaktionszeit hin bis zu einer Konzentration von 1,1 mM akkumulierte.

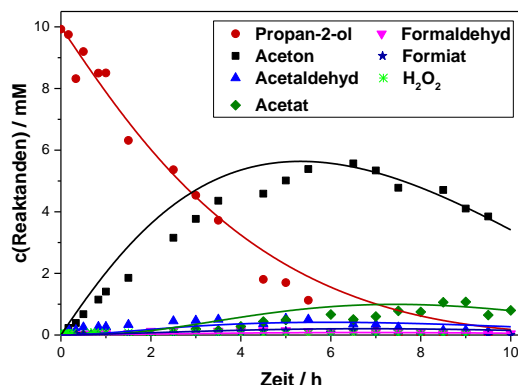


Abbildung 41: Konzentrations-Zeit-Profil der photokatalytischen Oxidation von Propan-2-ol. Reaktionsbedingungen: 10 mM Propan-2-ol, 1 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 0,1 M Phosphat, pH 7, 25°C, 365 nm, 5802 μE l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, 2 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-Begasung.<sup>[191]</sup>

Als tertiärer Alkohol wurde schließlich noch die Oxidation von 2-Methylpropan-2-ol untersucht (siehe Abbildung 42). Hierbei wurden die Oxidationsprodukte Aceton, Acetat, Formaldehyd und Formiat sowie 2-Methylpropan-1,2-diol, 2-Hydroxy-2-methylpropanal und 2-Hydroxy-2-methylpropionsäure detektiert. Während alle Reaktanden, wie vorher beschrieben, mittels authentischer Standards identifiziert und quantifiziert wurden, wurde 2-Hydroxy-2-methylpropanal nach Derivatisierung mit DNPH durch LCMS-Analyse identifiziert (siehe ebenfalls Abbildung 93, Anhang). Die Quantifizierung dieser Substanz fand anschließend mittels GC statt, wobei die Kalibrierung des 2-Methylpropan-1,2-diol Signals herangezogen wurde. Somit ist die angegebene Konzentration leicht unterschätzt, da Aldehyde im FID in der Regel ein leicht höheres Signal liefern als ihre korrespondierenden Alkohole.

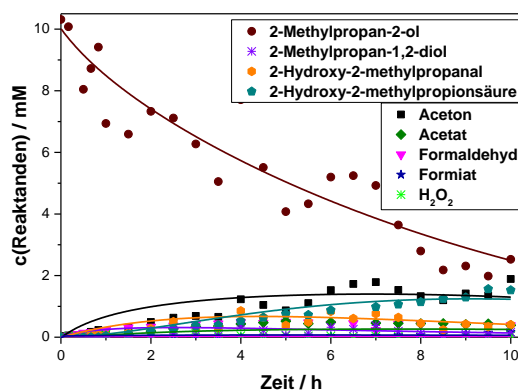


Abbildung 42: Konzentrations-Zeit-Profil der photokatalytischen Oxidation von 2-Methylpropan-2-ol. Reaktionsbedingungen: 10 mM 2-Methylpropan-2-ol, 1 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 0,1 M Phosphat, pH 7, 25°C, 365 nm, 5802 μE l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, 2 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-Begasung.<sup>[191]</sup>

Über die gesamte untersuchte Belichtungszeit nahm die 2-Methylpropan-2-ol Konzentration mit sinkender Geschwindigkeit ab. Von Beginn der Reaktion an konnte die Bildung von Aceton und Formaldehyd nachgewiesen werden. Mit einer Verzögerung von etwa 40 Minuten konnten ebenfalls 2-Methylpropan-1,2-diol und 2-Hydroxy-2-methylpropanal sowie nach einer Stunde auch 2-Hydroxy-2-methylpropionsäure detektiert werden. Während die Formaldehydkonzentration nur über die ersten vier Stunden bis auf einen Wert von 0,49 mM zunahm, konnte bei Aceton ein stetiger Anstieg über den gesamten Reaktionszeitraum bis zu 1,89 mM beobachtet werden. Die Konzentrationen von 2-Methylpropan-1,2-diol und 2-Hydroxy-2-methylpropanal stiegen bis zu sechs Stunden Reaktionszeit bis auf Werte von respektive 0,38 mM and 0,84 mM an, während 2-Hydroxy-2-methylpropionsäure über den ganzen Zeitraum bis zu einer Konzentration von 1,56 mM akkumulierte. Die Verbindungen Acetat und Formiat wurden mit maximalen Konzentrationen von 0,52 mM und 0,16 mM nachgewiesen. Außer den beschriebenen Substanzen konnten auch Spuren von Acetaldehyd im GC-Chromatogramm beobachtet werden, jedoch in einer nicht quantifizierbaren Menge kleiner als das Quantifizierungslimit der GC von 0,1 mM.

Eine Übersicht über die kinetischen Daten der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung der zuvor vorgestellten vier Reaktionen (Abbildung 39 bis Abbildung 42) ist in Tabelle 3 dargestellt. Hierbei sind sowohl die aus den ersten zwei Stunden der Reaktion ermittelten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungs- und Abbaukonstanten, sowie die sich daraus ergebenden Photoneneffizienzen dargestellt. Ein Vergleich der entsprechenden Konzentrations-Zeit-Profile der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung der vier Reaktionen ist in Abbildung 101 (Anhang) dargestellt. Darüber hinaus wurde aus den Daten der Oxidation der Alkohole die Menge an Reduktionsäquivalenten (Elektronen) bestimmt (siehe Kapitel 3.3.3). Aus dem Quotienten der Wasserstoffperoxid-Bildungskonstanten und der Reduktionsäquivalente ergibt sich die Faraday'sche Effizienz, die beschreibt, wie viele der durch die Oxidation der Alkohole und weiteren Oxidation der Oxidationsprodukte abgegebenen Elektronen tatsächlich für die Sauerstoffreduktion zu Wasserstoffperoxid verwendet wurden (vergleiche Kapitel 3.3.3).

Methanol, Ethanol und Propan-2-ol unterschieden sich nur marginal, wobei mit Methanol sowohl die höchste  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstante und somit auch die höchste Photoneneffizienz, als auch die höchste Faraday'sche Effizienz erreicht werden konnte. Die mit 2-Methylpropan-2-ol erreichte Wasserstoffperoxid-Bildungskonstante war im Vergleich um das 2,6-fache niedriger, da jedoch fast die doppelte Menge an Reduktionsäquivalenten freigesetzt wurde, war die Faraday'sche Effizienz sogar um den Faktor 4,5 niedriger.

Tabelle 3: Übersicht der kinetischen Daten der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung aus den in Abbildung 39 bis Abbildung 42 dargestellten Reaktionen.<sup>[191]</sup>

Opfer- reagenz	k <sub>B</sub> / μM min <sup>-1</sup>	k <sub>D</sub> / min <sup>-1</sup>	ξ / %	Reduktionsäquivalente / μM min <sup>-1</sup>	Faraday'sche Effizienz / %
Methanol	12,0	0,17	0,41	41,6	28,9
Ethanol	11,1	0,12	0,38	40,1	27,7
Propan-2-ol	10,5	0,15	0,36	43,8	24,0
2-Methyl- propan-2-ol	4,6	0,05	0,16	72,4	6,4

#### 4.1.7 Hydroxyl- und Superoxid-Radikalbildung

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, kann die Bildung von Wasserstoffperoxid über radikalische Spezies erfolgen, welche sowohl einen Einfluss auf den Photokatalysator selbst als auch auf die Enzyme in photoenzymatischen Reaktionen haben können, weshalb deren Bildung ebenfalls untersucht wurde.

##### 4.1.7.1 Hydroxylradikalbildung

Die Bildung von Hydroxylradikalen wurde durch die Reaktion von Cumarin zu 7-Hydroxycumarin untersucht. Die Berechnung der Bildungsraten erfolgte, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben, mittels des bekannten Anteils an 7-Hydroxycumarin an den Produkten.

Zunächst wurden die <sup>•</sup>OH-Bildungsraten in Abhängigkeit von der Lichtintensität in Gegenwart von Methanol und für die Oxidation von Wasser bestimmt. Diese sind in Abbildung 43 dargestellt.

In Anwesenheit von Methanol war die Hydroxylradikal-Bildungsrate um mehr als das 1000-fache geringer verglichen mit der Bildungsrate bei der Oxidation von Wasser. In beiden Fällen stieg die <sup>•</sup>OH-Bildungsrate über den gesamten untersuchten Lichtintensitätsbereich an. Ohne Methanol konnte ein linearer Anstieg beobachtet werden. Mit Methanol ist aufgrund der geringeren 7-Hydroxycumarin-Konzentrationen (vgl. Abbildung 103, Anhang) der Fehler auf die Bestimmung der Bildungsraten größer. Dennoch ist auch hier ein annähernd linearer Trend der Bildungsrate mit der Anzahl an eingestrahlenen Photonen erkennbar.

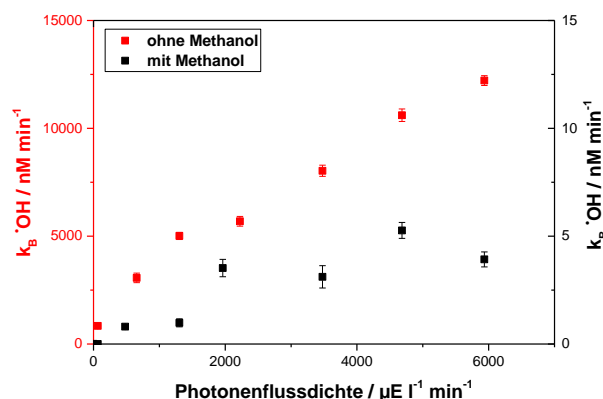


Abbildung 43: Hydroxylradikal-Bildungsraten in Abhängigkeit von der Lichtintensität mit (■) und ohne (●) Methanol. Reaktionsbedingungen: 0,1 mM Cumarin, 2 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 0,1 M Phosphat, pH 7, 25°C und (●) 5 Vol.-% Methanol.

Des Weiteren wurden Hydroxylradikal-Bildungsraten mit verschiedenen Opferreagenzien untersucht, wie in Tabelle 4 gezeigt. In Anwesenheit von Methanol und Propan-2-ol wurden in etwa gleich viele <sup>•</sup>OH bestimmt, während in Anwesenheit von 2-Methylpropan-2-ol eine etwa doppelt so hohe Bildungsrate bestimmt wurde. Wie bereits gezeigt ist die Bildung von Hydroxylradikalen bei der Oxidation von Wasser um mehr als das 1000-fache erhöht.

Tabelle 4: Übersicht der <sup>•</sup>OH-Bildungsraten mit verschiedenen Opferreagenzien. Reaktionsbedingungen: 0,1 mM Cumarin, 5934 μE l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, 2 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 0,1 M Phosphat, pH 7, 25 °C.

Opferreagenz	k <sub>B</sub> ( <sup>•</sup> OH) / nM min <sup>-1</sup>
ohne	12,2 x 10 <sup>3</sup>
Methanol	4,0
Propan-2-ol	3,7
2-Methylpropan-2-ol	8,8

#### 4.1.7.2 Superoxidradikalbildung

Die Bildung von Superoxidradikalen wurde durch die Reaktion von NBT zum entsprechenden Formazan untersucht. In Abbildung 44 ist die Abhängigkeit der Superoxid-Bildungsraten von der Lichtintensität in Anwesenheit von Methanol dargestellt.

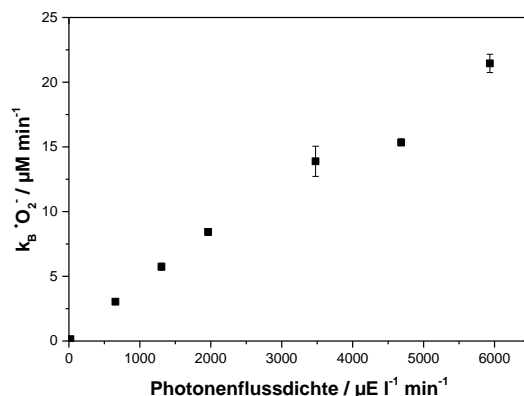


Abbildung 44: Superoxidradikal-Bildungsraten in Abhängigkeit von der Lichtintensität mit Methanol. Reaktionsbedingungen: 0,5 mM NBT, 5 Vol.-% Methanol, 2 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 0,1 M Phosphat, pH 7, 25°C.

Die O<sub>2</sub><sup>·-</sup>-Bildungsrate stieg über den gesamten untersuchten Bereich linear mit dem Photonfluss an. Ebenfalls wurde ein Vergleichsexperiment in Abwesenheit von Methanol durchgeführt. Hierbei wurden deutlich weniger Superoxidradikale gebildet, bei einem Photonfluss von 5802  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$  wurde ohne Methanol eine Superoxid-Bildungsrate von 4,7  $\mu\text{M min}^{-1}$  bestimmt, wohingegen in Anwesenheit von Methanol die Bildungsrate 19,0  $\mu\text{M min}^{-1}$  betrug.

## 4.2 Photoenzymatische Reaktionen

In diesem Unterkapitel sind die Ergebnisse der Kaskadenreaktionen aus photokatalytischer H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Darstellung und enzymatisch katalysierten Oxidationen dargestellt. Hierbei wurden zwei unterschiedliche Enzyme untersucht, die Chloroperoxidase aus *Caldariomyces fumago* (CPO) für die Sulfoxidation von Thioanisol und die Unspezifische Peroxygenase aus *Agrocybe Aegerita* (AaeUPO) für die Hydroxylierung von Ethylbenzolderivaten.

Ziel war es zu zeigen, dass diese photoenzymatischen Reaktionen grundsätzlich möglich sind (*proof-of-principle*). Im Vordergrund sollte insbesondere die Aufklärung möglicher Wechselwirkungen zwischen dem photokatalytischen System und der Enzymreaktion stehen. Hierbei wurde sowohl die Stabilität des Enzyms selbst als auch die der jeweiligen Reaktanden untersucht. Darüber hinaus sollte eine Optimierung des Modellsystems bezüglich Produktbildung, katalytischer Produktivität des Enzyms (TON, *engl. turnover number*) und Photoneneffizienz stattfinden. Als Grundlage für eine Optimierung sollten die Erkenntnisse der vorher beschriebenen photokatalytischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung dienen.

### 4.2.1 Sulfoxidation von Thioanisol katalysiert durch CPO

Zunächst wurde die Sulfoxidation von Thioanisol katalysiert durch die CPO mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Cosubstrat, welche bekanntermaßen (*R*)-Methylphenylsulfoxid als Produkt liefert,<sup>[196]</sup> mit  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator getestet. Ein Vergleich der Produktbildung über einen Belichtungszeitraum von jeweils 30 Stunden mit und ohne CPO ist in Abbildung 45 gezeigt.

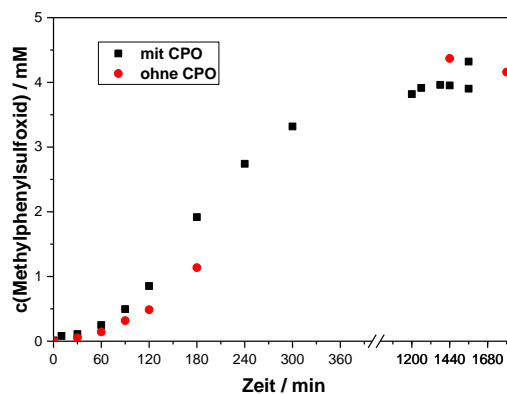


Abbildung 45: Vergleich der Sulfoxidation von Thioanisol zu Methylphenylsulfoxid mit (■) und ohne (●) CPO. Reaktionsbedingungen: 10 mM Thioanisol, 5 Vol.-% Propan-2-ol,  $0,05 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$ , 0,1 M Phosphat, pH 4,  $365 \text{ nm}$ ,  $5802 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und  $0,3 \text{ U ml}^{-1}$  CPO (■).

Sowohl mit als auch ohne Enzym wurde Methylphenylsulfoxid als racemisches Gemisch gebildet. Im Anfangsbereich der Reaktion wurde in Anwesenheit des Enzyms etwas mehr Produkt gebildet, insgesamt konnte jedoch in beiden Fällen nach einem Tag etwa gleich viel Produkt detektiert werden.

### 4.2.2 Hydroxylierungen katalysiert durch AaeUPO

Die photoenzymatische Hydroxylierung von Ethylbenzol zu (*R*)-1-Phenylethanol mit der AaeUPO wurde unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Hierfür wurde ein geschlossenes System mit einem Sauerstoff gefüllten Ballon verwendet, um die Verdampfung von Ethylbenzol zu minimieren. Anschließend wurde mit 4-Ethylbenzoesäure ein besser wasserlösliches Substrat mit kontinuierlicher Sauerstoffbegasung getestet. Im Fokus der Untersuchungen lagen insbesondere die Produktbildung sowie die Enzyminaktivierung.

Mit  $\text{TiO}_2$  wurde keine direkte photokatalytische Oxidation von Ethylbenzol und 4-Ethylbenzoesäure beobachtet, sodass die gebildeten Hydroxylierungsprodukte rein enzymatisch gebildet wurden. Die weitere Oxidation zu Acetophenonderivaten kann sowohl photokatalytisch als auch enzymatisch erfolgen und weshalb diese Reaktion nicht zur enzymatischen TON hinzugerechnet wurde (siehe Abbildung 46). Allerdings wurde für die

Berechnung der katalytischen Produktivität der *AaeUPO* die Menge an Acetophenonderivaten als ein Äquivalent zu den gebildeten Hydroxylierungsprodukten ebenfalls einfach berücksichtigt.

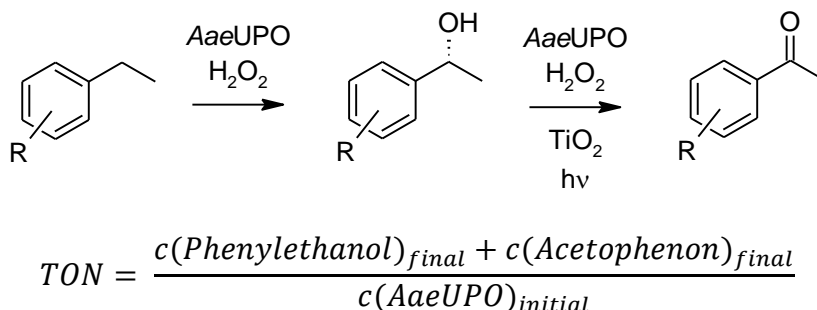


Abbildung 46: Reaktionsschema der photoenzymatischen Hydroxylierung von Ethylbenzol mit anschließend möglicher photokatalytischer oder enzymatischer Überoxidation zu Acetophenon und die daraus resultierenden Berechnung der TON.

In Abbildung 47 ist ein beispielhafter Reaktionsverlauf der mittels Gaschromatographie verfolgten Oxidation von Ethylbenzol zu (*R*)-1-Phenylethanol und dem möglichen Überoxidationsprodukt Acetophenon dargestellt. Da das entsprechende (*S*)-Enantiomer bei der dargestellten Reaktion entweder gar nicht oder maximal in Spuren detektiert wurde, ist die Bildung von (*S*)-1-Phenylethanol im Folgenden nicht mehr dargestellt. Der Enantiomerenüberschuss (*ee*, engl. *enantiomeric excess*) an (*R*)-1-Phenylethanol war bei allen Reaktionen stets größer als 98 %. Neben den Reaktanden wurde ebenfalls die enzymatische Aktivität gegenüber ABTS über den zeitlichen Verlauf der Reaktion untersucht, wobei die Restaktivität den relativen Anteil der Aktivität im Vergleich zur Aktivität zu Beginn der Reaktion darstellt. Der Verlauf der Restaktivität sowie die Ermittlung der relativen Inaktivierungsrate ist ebenfalls beispielhaft für eine photoenzymatische Reaktion in Abbildung 47 dargestellt.

Die Produktbildung und Enzyminaktivierung konnten wie dargestellt durch lineare Anpassung des initialen Bereichs ermittelt werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Ethylbenzol von etwa 2 mM im Reaktionsgemisch (0,1 M Phosphatpuffer mit 5 Vol.-% Methanol) konnte hier keine verlässliche Konzentration der ursprünglich eingesetzten 10 mM ermittelt werden und somit auch keine Massenbilanz aufgestellt werden. Die Bildung von Acetophenon fand stets zu einem späteren Zeitpunkt der Reaktion statt, meist wenn die enzymatische Restaktivität nahe oder gleich Null war. Somit war die Bildung von Acetophenon nicht durch Ermittlung einer Bildungsrate beschreibbar und wird deswegen im Folgenden nicht weiter berücksichtigt. Eine Übersicht der am jeweiligen Ende der Reaktionen gebildeten Mengen an Acetophenon sind Tabelle 9 und Tabelle 10 im Anhang zu entnehmen.



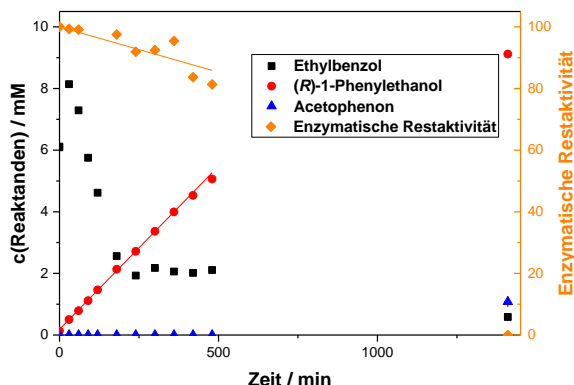


Abbildung 47: Beispielhafter Reaktionsverlauf der photoenzymatischen Hydroxylierung von Ethylbenzol mit Bestimmung der Bildungsrate und relativen Aktivität sowie Acetophenon Bildung. Reaktionsbedingungen: 365 nm, 656  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ , 2 g  $\text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , 5 Vol.-% Methanol, 0,1 M Phosphat, pH 7, 30°C, 10 mM Ethylbenzol, 200 nM *AaeUPO*.

#### 4.2.2.1 Enzymstabilität unter verschiedenen Bedingungen des Systems

Um herauszufinden welche Parameter entscheidend für die Inaktivierung des Enzyms sind, wurde die Stabilität des Enzyms unter verschiedenen Teilbedingungen des photoenzymatischen Systems untersucht. Abbildung 48 zeigt die entsprechenden zeitlichen Verläufe der relativen Enzymaktivität.

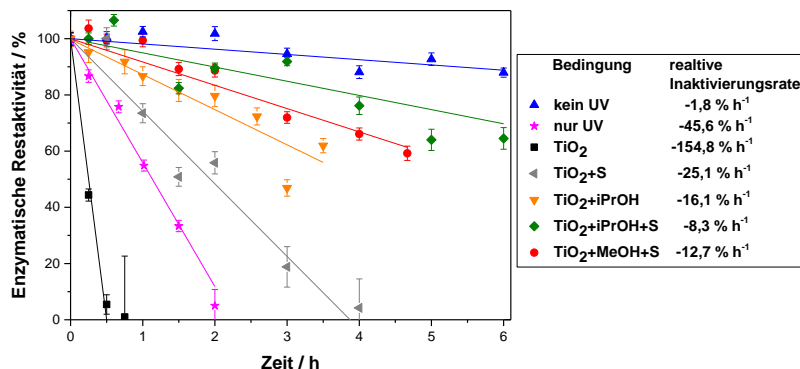


Abbildung 48: Zeitliche Verläufe der relativen Enzymaktivitäten der *AaeUPO* gegenüber ABTS unter verschiedenen Teilbedingungen des photoenzymatischen Systems. Reaktionsbedingungen: 0,1 M Phosphat, pH 7, 100 nM *AaeUPO*, im dunkeln gerührt (▲); alle weiteren Experimente wurden belichtet (365 nm, 656  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), kein  $\text{TiO}_2$  (★); 0,1 g  $\text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  (■); 10 vol.-% Propan-2-ol, 0,1 g  $\text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  (▼); 10 vol.-% Propan-2-ol, 0,1 g  $\text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , 10 mM Ethylbenzol (◆); 10 Vol.-% Methanol, 0,1 g  $\text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  (●) and 200 nM *AaeUPO*, 2 g  $\text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , 10 mM Ethylbenzol (◄). (UV: UV-Licht, S: Substrat = Ethylbenzol, iPrOH: Propan-2-ol, MeOH: Methanol).<sup>[171]</sup>

Am stabilsten verhielt sich das Enzym, wenn es im Dunkeln in Phosphatpuffer gerührt wurde, wobei auch hier bereits ein Aktivitätsabfall von etwa 2 % pro Stunde bestimmt

wurde. Die Bestrahlung mit UVA-Licht führte zu einer schnellen vollständigen Deaktivierung des Enzyms nach etwas mehr als zwei Stunden. Die Zugabe von Titandioxid unter Bestrahlung führte zu einer weiteren, dreifach schnelleren Inaktivierung. Wurde Ethylbenzol als Substrat hinzugefügt, so konnte die Stabilität wieder deutlich erhöht werden, wobei auch hier das Enzym nach vier Stunden vollständig inaktiviert wurde. Die deutlichste Stabilitätserhöhung brachte der Zusatz eines Alkohols, wie Propan-2-ol oder Methanol, als Opferreagenz, wobei auch hier die zusätzliche Anwesenheit eines Substrats zu einer Halbierung der Inaktivierungsrate führte.

#### 4.2.2.2 Einfluss des Opferreagenzes

Aufgrund des zuvor ermittelten starken Einflusses der Menge und Art des Opferreagenzes auf die Wasserstoffperoxid-Bildung wurde der Einfluss auf das photoenzymatische System ebenfalls beispielhaft für Methanol, Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol untersucht. Abbildung 49 zeigt die Produktbildungsrate bzw. äquivalente Photoneneffizienzen sowie die *AaeUPO*-Inaktivierungsraten in Abhängigkeit von der Art und Menge der erwähnten Opferreagenzes.

In Abwesenheit eines Elektronendonors wurde mit  $0,21 \text{ mM h}^{-1}$  die niedrigste Produktbildungsrate und gleichzeitig mit  $52 \text{ nM h}^{-1}$  die höchste Inaktivierungsrate ermittelt. Im Fall von Propan-2-ol sank die Produktbildungsrate mit steigendem Volumenanteil deutlich ab, wohingegen sie bei Methanol und 2-Methylpropan-2-ol leicht anstieg. Die Inaktivierungsrate blieb bei Methanol zwischen 1 Vol.-% und 10 Vol.-% in etwa gleich, während sie bei Propan-2-ol leicht absank und bei 2-Methylpropan-2-ol leicht anstieg. Da Methanol mitunter die niedrigste Inaktivierungsrate ( $9 \text{ nM h}^{-1}$ ) bei gleichzeitig hoher Produktbildungsrate ( $0,46 \text{ mM h}^{-1}$ ) zeigte, wurden alle weiteren Versuche mit 5 Vol.-% Methanol als Opferreagenz durchgeführt.

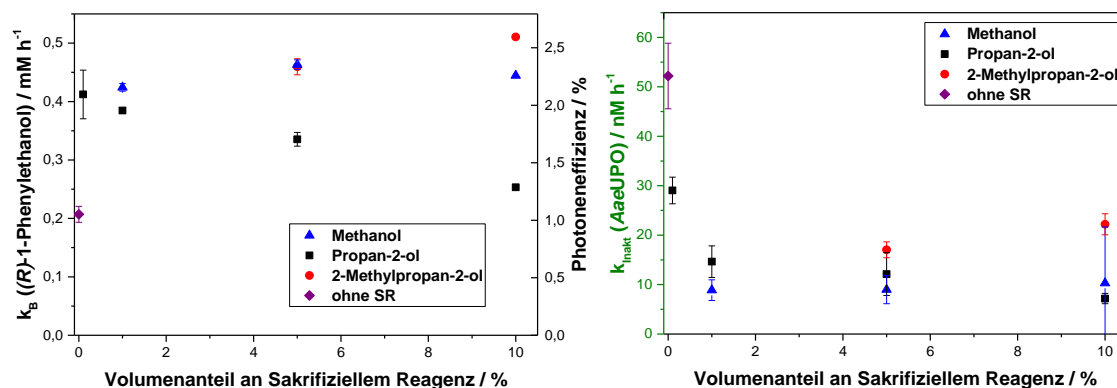


Abbildung 49: Einfluss des Opferreagenzes auf die Produktbildungsrate und Photoneneffizienz (links) und Enzym-Inaktivierungsrate (rechts). Reaktionsbedingungen: 200 nM *AaeUPO*, 10 mM Ethylbenzol,  $656 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$ , 0,1 M Phosphat, pH 7,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[171]</sup>

## 4.2.2.3 Einfluss der Lichtintensität

Die Abhängigkeit der photokatalytischen Wasserstoffperoxidbildung von der eingestrahlten Photonenflussdichte wurde bereits in Kapitel 4.1.2.5 gezeigt. Ebenso wurde bereits festgestellt, dass UVA-Licht sich negativ auf die Stabilität des Enzyms auswirkt (Abbildung 48). Somit wurde auch die Abhängigkeit des photoenzymatischen Systems von der Lichtintensität untersucht, wie in Abbildung 50 dargestellt.

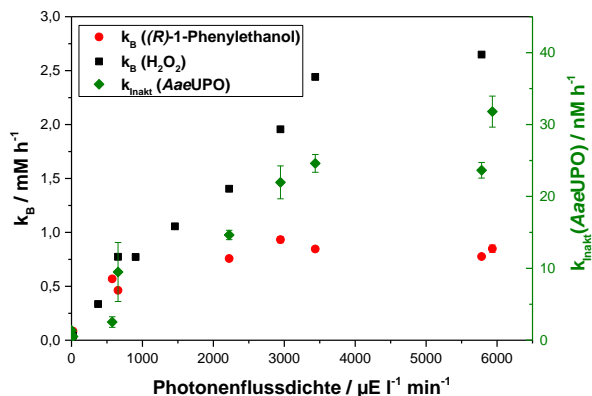


Abbildung 50: Einfluss der Lichtintensität auf die Produktbildungs- und Enzym-Inaktivierungsraten sowie auf die zugehörigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten. Reaktionsbedingungen: 365 nm, 2 g  $\text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , 5 Vol.-% Methanol, 0,1 M Phosphat, pH 7, 25°C, bei enzymatischen Reaktionen zusätzlich: 10 mM Ethylbenzol, 200 nM AaeUPO.<sup>[171]</sup>

Die Produkt-Bildungsraten und  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten stiegen im Bereich niedriger Lichtintensität linear an. Ab einem Photonenfluss von 2223  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$  blieb die Produktbildungsrate jedoch konstant bei etwa 0,9  $\text{mM h}^{-1}$ , während die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstante bis zu einem Wert von 2,6  $\text{mM h}^{-1}$  bei der höchsten untersuchten Lichtintensität von 5802  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$  weiter anstieg. Die Enzyminaktivierungsrate stieg hingegen im gesamten untersuchten Bereich nahezu linear mit der Lichtintensität an.

## 4.2.2.4 Einfluss der Enzymmenge

Der Einfluss der eingesetzten Enzymmenge in drei unterschiedlichen Lichtintensitätsregimen auf die Produktbildungs- und Enzyminaktivierungsraten ist in Abbildung 51 dargestellt. Es wurden eine niedrige (22  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) Photonenflussdichte, welche im linearen Abhängigkeitsbereich der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung lag, eine mittlere (2223  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) im Übergangsbereich, und eine hohe Photonenflussdichte (5802  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ ), welche im nicht-linearen Bereich der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung lag, gewählt.

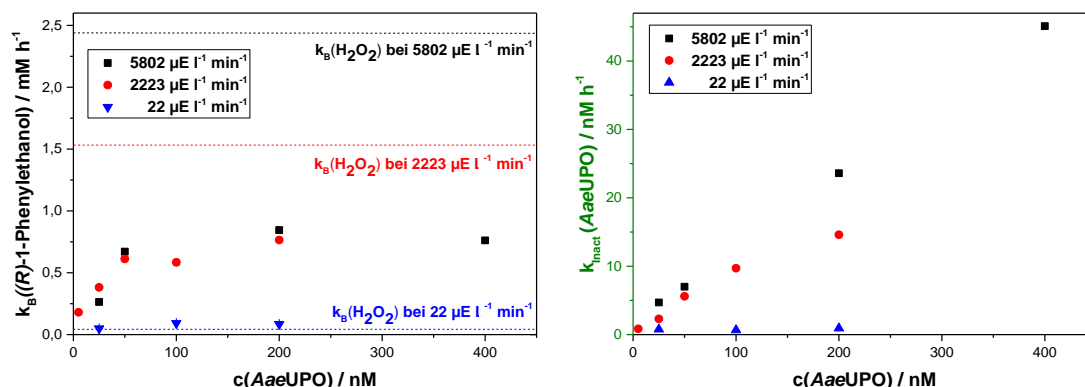


Abbildung 51: Abhängigkeit der (*R*)-1-Phenylethanol-Bildungsrate (links) und der Enzym-Inaktivierungsrate (rechts) in Abhängigkeit der Enzymmenge bei drei verschiedenen Lichtintensitäten. Reaktionsbedingungen 10 mM Ethylbenzol, 365 nm, 2 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 5 Vol.-% Methanol, 0,1 M Phosphat, pH 7, 25°C.<sup>[171]</sup>

Bei geringer Lichtintensität korrespondierte die Produktbildungsrate im gesamten untersuchten Enzymkonzentrationsbereich mit der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildungskonstanten. Bei den beiden höheren Lichtintensitäten stieg die Produktbildungsrate bis 50 nM mit der Enzymkonzentration an und stagnierte dann in beiden Fällen bei etwa 0,8 mM h<sup>-1</sup>. Sie erreichte somit nicht die jeweilige Wasserstoffperoxid-Bildungskonstante, wobei, wie schon bei der Lichtintensitätsabhängigkeit gezeigt, die Diskrepanz zwischen der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildungskonstanten und der Produktbildungsrate bei hoher Lichtintensität größer war als bei niedriger. Die Inaktivierungsrate des Enzyms stieg hingegen bei allen drei Lichtintensitäten im untersuchten Konzentrationsbereich linear mit der Enzymmenge an.

#### 4.2.2.5 Einfluss der Temperatur

Ein weiterer wichtiger Parameter bei photoenzymatischen Reaktionen ist die Temperatur. Wie bereits gezeigt hat eine Erhöhung der Temperatur bei der photokatalytischen Wasserstoffperoxidbildung in Anwesenheit eines Opferreagenzes einen exponentiell positiven Effekt auf die Bildungskonstante. In Abbildung 52 ist der Einfluss der Temperatur auf die Produktbildungs- und Enzyminaktivierungsrate sowie die zugehörigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildungskonstanten dargestellt.

Die Produktbildungsrate stieg mit der Temperatur ebenfalls an, sogar etwas mehr als die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildungskonstante. Im Vergleich zwischen den niedrigsten Temperaturen von 5 °C bzw. 15 °C bei denen eine Produktbildungsrate von etwa 0,4 mM h<sup>-1</sup> bestimmt wurden, verdoppelte sich die Bildungsrate bei einer Temperatur von 50 °C auf 0,8 mM h<sup>-1</sup>. Die Enzym-Inaktivierungsrate stieg hingegen zwischen 5 °C und 40 °C nur leicht mit der Temperatur an, bei 50 °C war die Rate jedoch sprunghaft um etwa das fünffache erhöht.

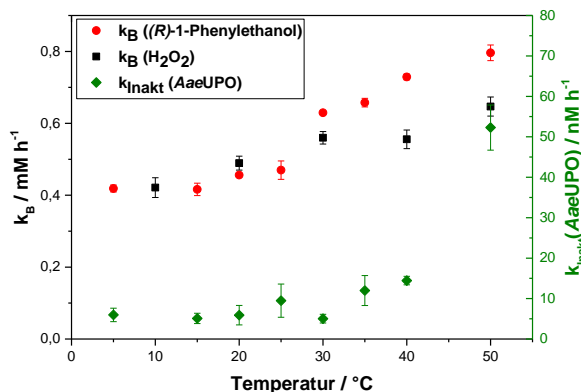


Abbildung 52: Vergleich der Wasserstoffperoxid- und (*R*)-1-Phenylethanol-Bildungsraten sowie der Enzym-Inaktivierungsraten in Abhängigkeit von der Temperatur. Reaktionsbedingungen: 10 mM Ethylbenzol, 200 nM *AaeUPO*, 365 nm, 656  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ , 2 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 5 Vol.-% Methanol, 0,1 M Phosphat, pH 7.<sup>[171]</sup>

#### 4.2.2.6 Hydroxylierung von 4-Ethylbenzoesäure

Neben dem schlecht wasserlöslichen Ethylbenzol wurde 4-Ethylbenzoesäure als weiteres, besser wasserlösliches Substrat für die *AaeUPO* getestet. Hierbei konnte die Startkonzentration von 10 mM im Reaktionslösungsmittel, bestehend aus 0,1 M Phosphatpuffer mit einem Volumenanteil von 5% Methanol, gelöst werden. In Abbildung 53 ist das Konzentrations-Zeit-Profil der photoenzymatischen Hydroxylierung von 4-Ethylbenzoesäure zu 4-(1-Hydroxyethyl)-benzoesäure dargestellt. Die Detektion der Reaktanden erfolgte hierbei ohne einen Extraktionsschritt direkt aus der Reaktionslösung mittels HPLC-PDA, die enzymatische Restaktivität wurde wie zuvor gegenüber ABTS bestimmt.

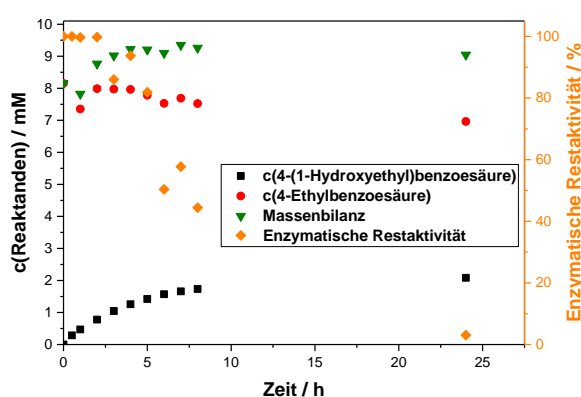


Abbildung 53: Konzentrations-Zeit-Verlauf der *AaeUPO* katalysierten Hydroxylierung von 4-Ethylbenzoesäure zu 4-(1-Hydroxyethyl)-benzoesäure. Reaktionsbedingungen: 10 mM 4-Ethylbenzoesäure, 10 nM *AaeUPO*, 1 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 5 Vol.-% Methanol, 0,1 M Phosphat, pH 7, 365 nm, 1458  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ , 25°C, 1 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-Begasung.

In den ersten vier Stunden der Reaktion war ein linearer Anstieg der Produktkonzentration zu beobachten, danach verlangsamte sich die Produktbildung. Die Enzym-Inaktivierung verlief zu Beginn ebenfalls nahezu linear, nach acht Stunden waren lediglich 44 % Restaktivität vorhanden. Im Gegensatz zu Ethylbenzol konnte die Konzentration von 4-Ethylbenzoesäure verlässlich über den gesamten Reaktionsverlauf bestimmt werden. Die berechnete Massenbilanz verhielt sich, bis auf in der ersten Stunde, wo sie bei etwa 8 mM lag, konstant bei etwa 9 mM.

### **4.3 Wireless Light Emitter**

In diesem Unterkapitel sind die Ergebnisse mit den zur internen Beleuchtung eines Reaktors entwickelten Wireless Light Emitter vorgestellt. Hierbei wird zunächst die Charakterisierung der Beschichtung der Oberfläche der einzelnen Geräte beschrieben. Anschließend wird die Anwendung der beschichteten WLE zur photokatalytischen Wasserstoffperoxid Bildung und für das photoenzymatische System gezeigt.

Das Ziel war hierbei die Entwicklung eines mobilen, komplett integrierten Photokatalysatorsystems (Lichtquelle und Photokatalysator gemeinsam in einer Vorrichtung) und der Grundsatzbeweis, dass dieses System für eine photoenzymatische Kaskadenreaktion eingesetzt werden kann. Die Charakterisierung des WLE-Systems soll als Grundlage für eine zukünftige Maßstabsvergrößerung dienen.

#### **4.3.1 Beschichtung**

Die Elektronik der Wireless Light Emitter, bestehend aus einer Empfängerspule, einem Kondensator und der LED, ist in eine dichte Kunststoffhülle eingelassen (siehe Abbildung 54). Die beiden Halbschalen der Kunststoffhülle wurden in einem Spritzgussverfahren hergestellt und anschließend ultraschallverschweißt. Um eine hohe Transmission des UVA-Lichts zu gewährleisten wurde hierfür ein Cycloolefinpolymer (COP, Zeonex 350R®, Zeon) ausgewählt. Zum Schutz der Kunststoffhülle vor einem photokatalytischen Abbau und um die Haftung des Photokatalysators zu erhöhen, sollte eine optisch transparente SiO<sub>2</sub>-Zwischenschicht aufgebracht werden, bevor TiO<sub>2</sub> als Photokatalysator beschichtet werden sollte. In Abbildung 54 ist dieses Konzept der Beschichtung sowie ein Foto einer unbeschichteten und einer beschichteten WLE im Vergleich zu einer Euro-Cent-Münze gezeigt.

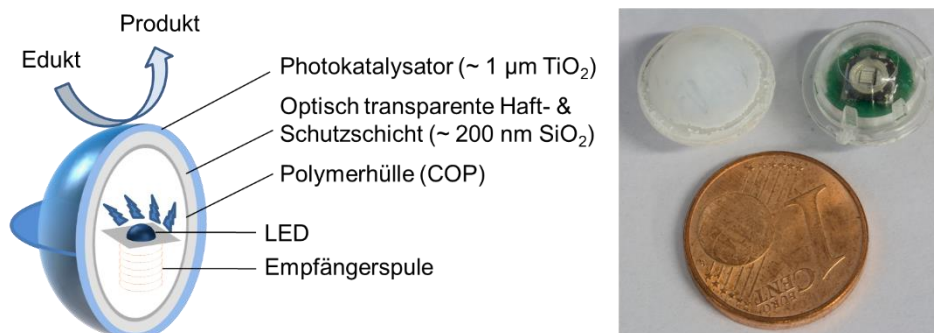


Abbildung 54: Schematischer Aufbau und Beschichtungskonzept der WLE (links) und Foto des Vergleichs einer unbeschichteten und einer beschichteten WLE mit einer Ein-Euro-Cent Münze (rechts).

Die einzelnen Prozessschritte der Beschichtung sind in Abbildung 55 dargestellt. Für die Beschichtung des COP war es zunächst nötig dieses zu „aktivieren“, da es keine funktionellen Gruppen besitzt und somit eine Anhaftung von SiO<sub>2</sub> nicht möglich war. Dies wurde durch eine Behandlung im Sauerstoffplasma (O<sub>2</sub> Plasma) erreicht, wodurch die Oberfläche des Kunststoffes deutlich hydrophiler wurde. Anschließend konnte durch einen Radiofrequenz-Sputterprozess (RF-Sputtern) SiO<sub>2</sub> als dünne Schicht abgeschieden werden. Durch das Aufbringen einer sehr dünnen reaktiv gesputterten TiO<sub>x</sub>-Schicht konnte die Anhaftung der anschließend tauchbeschichteten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel-Beschichtung deutlich verbessert werden. Ein Foto einer so beschichteten WLE ist in Abbildung 54 zu sehen.



Abbildung 55: Schema der einzelnen Prozessschritte der Beschichtungsprozedur.

Von einem mit der beschriebenen Methode beschichteten COP-Plättchen wurde anschließend ein Querschliff angefertigt und dieser mittels Elektronenstrahlmikroanalyse mit wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie analysiert. Wie in Abbildung 56 zu sehen ist, konnte eine homogene und vollständig deckende SiO<sub>2</sub>-Schicht mit einer Schichtdicke von 200 nm (siehe ebenfalls AFM Messung in Abbildung 107, Anhang) erreicht werden. Die tauchbeschichtete TiO<sub>2</sub>-Beschichtung war zwar ebenfalls vollständig deckend, wies jedoch Inhomogenitäten bezüglich Schichtdicke und Partikelverteilung auf, wobei die Dicke zwischen einem und vier Mikrometer variierte.

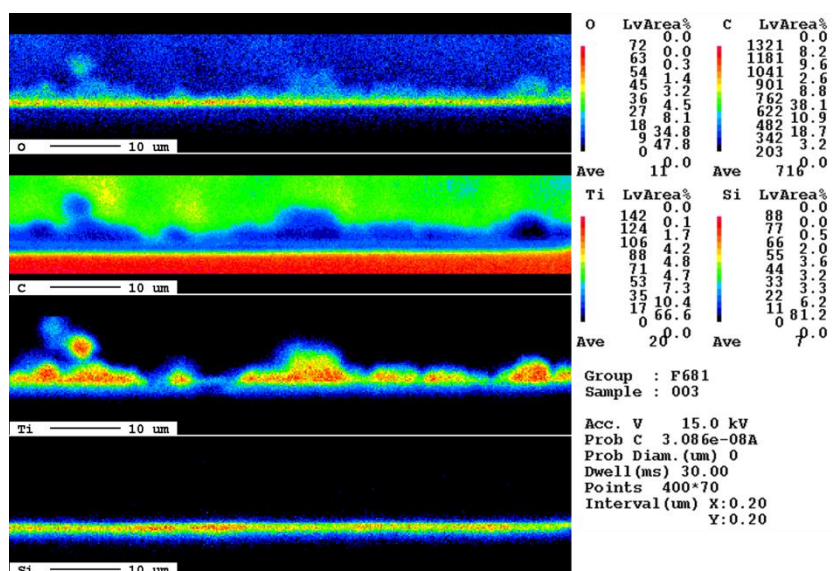


Abbildung 56: Elementanalyse des Querschliffs der Beschichtung mittels Elektronenstrahlmikroanalyse und wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (ESMA/WDS).

Die optischen Eigenschaften der einzelnen Beschichtungsschritte wurden, wie in Abbildung 57 dargestellt, mittels Transmissionsspektren ermittelt. Hierbei war insbesondere die Transmission bei 365 nm von Interesse, da die verwendeten LEDs hier ihre maximale Emission besaßen, wie ebenfalls in Abbildung 57 in grau gezeigt.

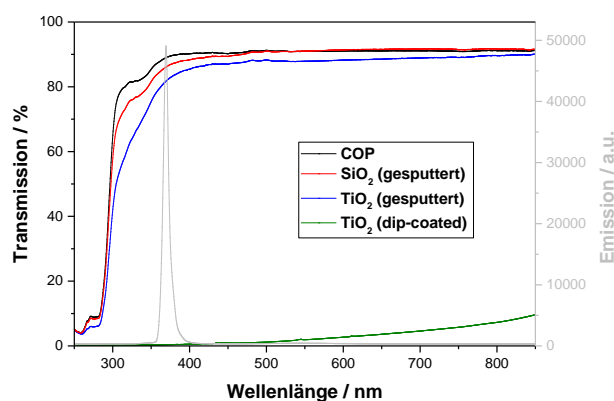


Abbildung 57: Transmissionsspektren der einzelnen Beschichtungsstufen mit übergelegtem Emissionsspektrum der verwendeten LED.

Das COP wies bei 365 nm eine hohe Transmission von etwa 90 % auf, welche auch durch Beschichtung mit  $\text{SiO}_2$  kaum beeinträchtigt wurde, da die Transmission rein durch die  $\text{SiO}_2$  Schicht 96,5 % betrug. Die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel-Beschichtung absorbierte nahezu das gesamte Licht bei 365 nm (Transmission < 0,2 %), wobei bereits die  $\text{TiO}_x$ -Zwischenschicht 5,5 % des eingestrahnten Lichts bei 365 nm absorbierte. Somit gelangte kein UVA-Licht mehr in das Reaktionsmedium.



### 4.3.2 Wasserstoffperoxid-Bildung

Zunächst wurde ein Vergleich zwischen  $\text{TiO}_2$ -beschichteten und unbeschichteten WLE in einer  $\text{TiO}_2$ -Suspension hinsichtlich der Wasserstoffperoxid-Bildung ohne Opferreakanz durchgeführt. Hierfür wurde jeweils sowohl eine als auch fünf WLE am Boden des Reaktors als sogenanntes Festbett genutzt. In Abbildung 58 sind die entsprechenden Konzentrations-Zeit-Profile dargestellt.

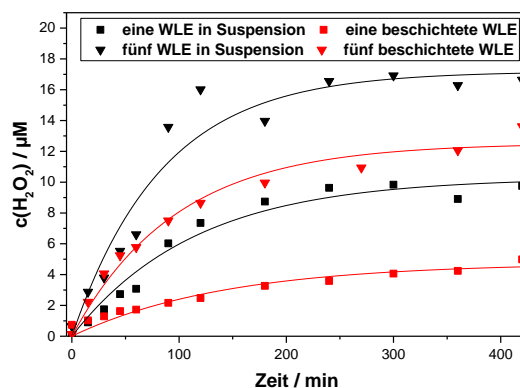


Abbildung 58: Vergleich der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung mit  $\text{TiO}_2$ -beschichteten (rot) und unbeschichteten WLE in einer  $\text{TiO}_2$ -Suspension (schwarz), jeweils für eine (■) oder fünf (▼) WLE. Reaktionsbedingungen: 30 ml 0,1 M Kaliumphosphatpuffer, pH 3,  $60 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung und (nur bei schwarz)  $0,05 \text{ g l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ .<sup>[197]</sup>

Die beschichteten WLE lieferten sowohl niedrigere Bildungskonstanten, respektive  $0,03 \text{ µM min}^{-1}$  im Vergleich zu  $0,09 \text{ µM min}^{-1}$  mit je einer WLE und  $0,13 \text{ µM min}^{-1}$  zu  $0,20 \text{ µM min}^{-1}$  mit je fünf WLE, als auch niedrigere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gleichgewichtskonzentrationen, respektive  $5,0 \text{ µM}$  im Vergleich zu  $9,8 \text{ µM}$  mit je einer WLE und  $12,4 \text{ µM}$  im Vergleich zu  $16,6 \text{ µM}$  mit je fünf WLE. Die Differenz von  $k_B$  und der Gleichgewichtskonzentration zwischen beschichteten WLE und WLE in Suspension war bei fünf WLE jedoch deutlich geringer als bei einer.

Des Weiteren wurde die Menge an beschichteten WLE in der Reaktionslösung variiert. Abbildung 59 zeigt die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung in Abhängigkeit des sogenannten Füllfaktors (FF), welcher den prozentualen Anteil der WLE am Gesamtreaktionsvolumen beschreibt (siehe Gleichung (1) auf Seite 23).

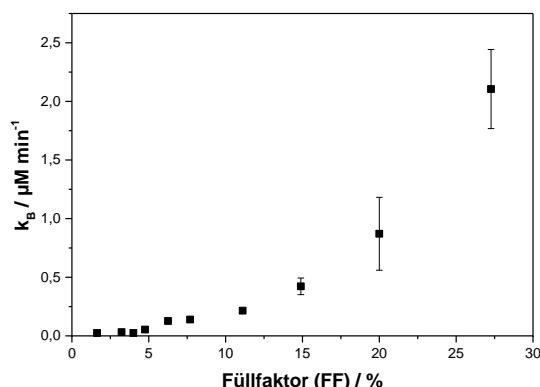


Abbildung 59:  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten in Abhängigkeit des Füllfaktors für die Oxidation von Wasser mit  $\text{TiO}_2$ -beschichteten WLE. Reaktionsbedingungen: 1-15 beschichtete WLE in unterschiedlichen Volumina, 0,1 M Kaliumphosphatpuffer,  $\text{pH} = 3$ ,  $60 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung.

Mit steigendem Füllfaktor konnte ein exponentieller Anstieg der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten beobachtet werden, wobei insgesamt eine etwa 100-fache Steigerung der Bildungskonstanten durch Erhöhung des Füllfaktors (von  $0,025 \mu\text{M min}^{-1}$  bei 1,7 % FF auf  $2,11 \mu\text{M min}^{-1}$  bei 27,2 % FF) erreicht werden konnte.

Da für die photoenzymatischen Reaktionen ein Alkohol gebraucht wird, um die Stabilität des Enzyms zu erhöhen, wurde mit den WLE zunächst der Effekt von Propan-2-ol als Opferreagenz untersucht. In Abbildung 60 sind Konzentrations-Zeit-Profile der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung mit und ohne Propan-2-ol als Opferreagenz dargestellt.

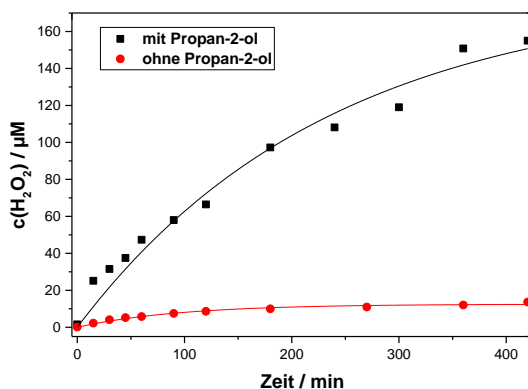


Abbildung 60: Vergleich der Konzentrations-Zeit-Profile der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung mit (■) und ohne (●) Propan-2-ol als Opferreagenz. Reaktionsbedingungen: 5 beschichtete WLE, 30 ml 0,1 M Phosphatpuffer,  $\text{pH} = 3$ ,  $60 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung und 5 Vol.-% Propan-2-ol (■).

Der Einsatz von fünf Volumenprozent Propan-2-ol führte zu einer etwa sechs-fachen Erhöhung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten, von  $0,13 \mu\text{M min}^{-1}$  auf  $0,77 \mu\text{M min}^{-1}$ , und einer mehr als Verzehnfachung der Gleichgewichtskonzentration, von  $12,4 \mu\text{M}$  auf  $150,7 \mu\text{M}$ .

### 4.3.3 Photoenzymatische Reaktionen

Mit den TiO<sub>2</sub>-beschichteten WLE wurden ebenfalls photoenzymatische Reaktionen als *proof-of-principle* durchgeführt. Hierbei wurde zunächst auch Ethylbenzol als Substrat verwendet. Wie in Abbildung 61 zu sehen ist, konnte zwar über acht Stunden ein linearer Anstieg der Produktkonzentration gemessen werden, jedoch war die maximale Produktkonzentration mit etwa 1 mM nach 23 h erreicht. Während der Reaktion wurde in den 80 ml der Gasphase des verwendeten Reaktors eine Ablagerung von Ethylbenzol beobachtet. Dies ist sowohl auf die hohe Volatilität von Ethylbenzol bei gleichzeitig geringer Wasserlöslichkeit, als auch auf die erhöhte Temperatur durch die WLE selbst zu erklären. Zwar wurde der Reaktor von außen gekühlt, sodass die Temperatur des Lösemittels 25°C betrug, dennoch war durch das Erwärmen der WLE selbst ein Temperatureintrag zur Verdampfung von Ethylbenzol gegeben. Da bereits nach drei Stunden kein Ethylbenzol mehr in der wässrigen Phase detektiert wurde, was auch an der kurzzeitigen Stagnation der Produktbildung zwischen drei und vier Stunden zu erkennen ist, wurden der Reaktion nochmals 10 mM Ethylbenzol hinzugefügt. Nach acht Stunden wurde nochmals Ethylbenzol als zweite Phase hinzugefügt, um eine Substratlimitierung über Nacht zu vermeiden. Dies führte jedoch dazu, dass sich die Kunststoffhülle der WLE über Nacht teilweise auflöste.

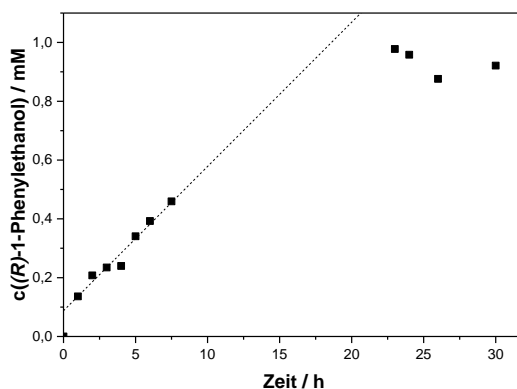


Abbildung 61: Hydroxylierung von Ethylbenzol mit der Kaskade aus TiO<sub>2</sub>-beschichteten WLE und *AaeUPO*. Reaktionsbedingungen: 15 beschichtete WLE in 20 ml 0,1 M Phosphatpuffer mit 5 Vol.-% Methanol und 10 mM Ethylbenzol, 50 nM *AaeUPO*, 25°C unter O<sub>2</sub>-Atmosphäre. Zusätzliche Ethylbenzolzugaben: nach 4 h 10 mM und nach 8 h 100 mM.

Ethylbenzol war somit als Modellsubstanz in dem verwendeten WLE-Reaktionsaufbau nicht geeignet. Deswegen wurde ein weiterer *proof-of-principle* Versuch mit 4-Ethylbenzoesäure durchgeführt, siehe Abbildung 62. Hierbei wurden vergleichbare Bedingungen zu der in Abbildung 53 dargestellten extern beleuchteten Reaktion gewählt, wobei für die TiO<sub>2</sub>-Beschichtung eine durchschnittliche Schichtdicke von 2 µm angenommen wurde

und sich somit eine  $\text{TiO}_2$ -Menge von etwa  $1 \text{ g l}^{-1}$  in der Reaktion ergab. Die eingestellte Photonenflussdichte betrug mit den WLE  $1438 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$  und war somit auch sehr ähnlich zu den extern eingestrahlt  $1458 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ . Die restlichen Reaktionsparameter der beiden Reaktionen waren identisch, um einen Vergleich zu ermöglichen. Ein direkter Vergleich der dargestellten Hydroxylierung von Ethylbenzol und 4-Ethylbenzoesäure ist jedoch nicht möglich, da die Enzymmengen nicht identisch waren.

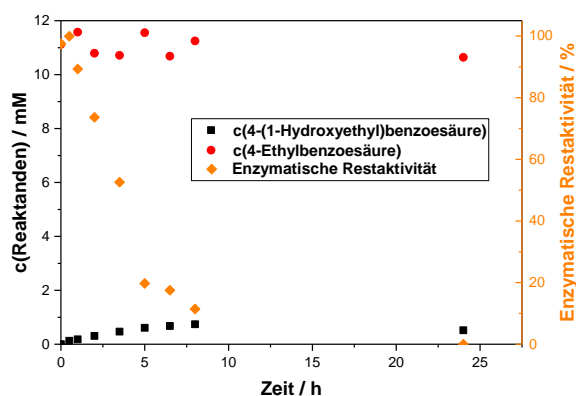


Abbildung 62: Hydroxylierung von 4-Ethylbenzoesäure mit der Kaskade aus  $\text{TiO}_2$ -beschichteten WLE und *AaeUPO*. Reaktionsbedingungen: 15 beschichtete WLE in 20 ml 0,1 M Phosphatpuffer mit 5 Vol.-% Methanol und 10 mM 4-Ethylbenzoesäure, 10 nM *AaeUPO*,  $25^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung.

In den ersten fünf Stunden der Reaktion konnte eine nahezu lineare Produktbildung beobachtet werden, welche dann langsam abflachte und in eine maximale Produktkonzentration von 0,74 mM nach acht Stunden mündete. Zu diesem Zeitpunkt betrug die enzymatische Restaktivität nur noch 11 %, wodurch auch keine nennenswerte weitere Produktbildung erwartet werden konnte.

## 5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die vorher vorgestellten Ergebnisse interpretiert und diskutiert, wobei sich der Aufbau an der Gliederung des Ergebnisteils orientiert. Zunächst werden verschiedenen Einflüsse der Reaktionsparameter auf die photokatalytische Wasserstoffperoxid-Darstellung erörtert. Anschließend werden diese mit den photoenzymatischen Reaktionen in einen Zusammenhang gebracht. Zum Schluss wird das neu entwickelte WLE-System in Bezug auf photokatalytische Wasserstoffperoxid-Herstellung und photoenzymatische Reaktionen kritisch betrachtet.

### 5.1 Photokatalytische Wasserstoffperoxid-Darstellung

Die photokatalytische Reduktion von Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid ist zwar schon lange bekannt, um diese jedoch an eine enzymatische Reaktion anpassen zu können, ist ein genaues Verständnis des Parameterraums hilfreich. Für einige der untersuchten Parameter sind zwar bereits die Effekte in der Literatur beschrieben, jedoch sind diese meist aufgrund der unterschiedlichen Reaktionsaufbauten nicht direkt miteinander vergleichbar. Deswegen wurde zunächst für die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Propan-2-ol und ohne Opferreagenz ein detaillierter Vergleich der Einflüsse von pH, Temperatur, Lichtintensität, Katalysatormenge, Sauerstoffverfügbarkeit und Propan-2-ol-Konzentration in dem gleichen Reaktor untersucht. Hierbei sind die Unterschiede zwischen der Wasser- und der Propan-2-oloxidation identifiziert und jeweils optimale Bedingungen festgelegt worden. Bei der Oxidation von Wasser wurde zudem eine Inaktivierung von  $\text{TiO}_2$  festgestellt, welche anschließend diskutiert wird. Ebenfalls wurde noch die Oxidation der Alkohole Methanol, Ethanol, Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol untersucht, um ein geeignetes Opferreagenz für die photoenzymatischen Reaktionen zu identifizieren und mögliche Kreuzeinflüsse festzustellen.

#### 5.1.1 Einflüsse der Reaktionsparameter auf die Bildung von $\text{H}_2\text{O}_2$

Die stabilisierenden Einflüsse von Phosphat konnten sowohl mit als auch ohne Opferreagenz, wie bereits von Moon *et al.* beschrieben, beobachtet werden.<sup>[97]</sup> Hierbei kann man davon ausgehen, dass Phosphat als Stabilisator für das bereits gebildete  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Lösung fungiert. Ebenso kann Phosphat auf der Oberfläche des  $\text{TiO}_2$  adsorbieren und dadurch die photokatalytischen Eigenschaften beeinflussen. So könnte es über die Bildung von Peroxidphosphat als Mediator für die Desorption von gebildeten  $\text{H}_2\text{O}_2$  wirken und die Reaktion beschleunigen. Zudem könnte oberflächengebundenes Phosphat die Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}_2$  auf  $\text{TiO}_2$  minimieren und dadurch ebenfalls den photokatalytischen Abbau.<sup>[97]</sup> Zudem wird angenommen, dass Phosphatanionen als Lochmediator fungieren können, somit die Elektron-Loch-Rekombination vermindern,<sup>[198]</sup> und die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung

beschleunigen.<sup>[199]</sup> Zudem sollte die negative Ladung des Phosphats die Deprotonierung von Wasser erleichtern (siehe Abbildung 63), was zu einer verstärkten Hydroxylradikal-Bildung führen kann.<sup>[200]</sup>

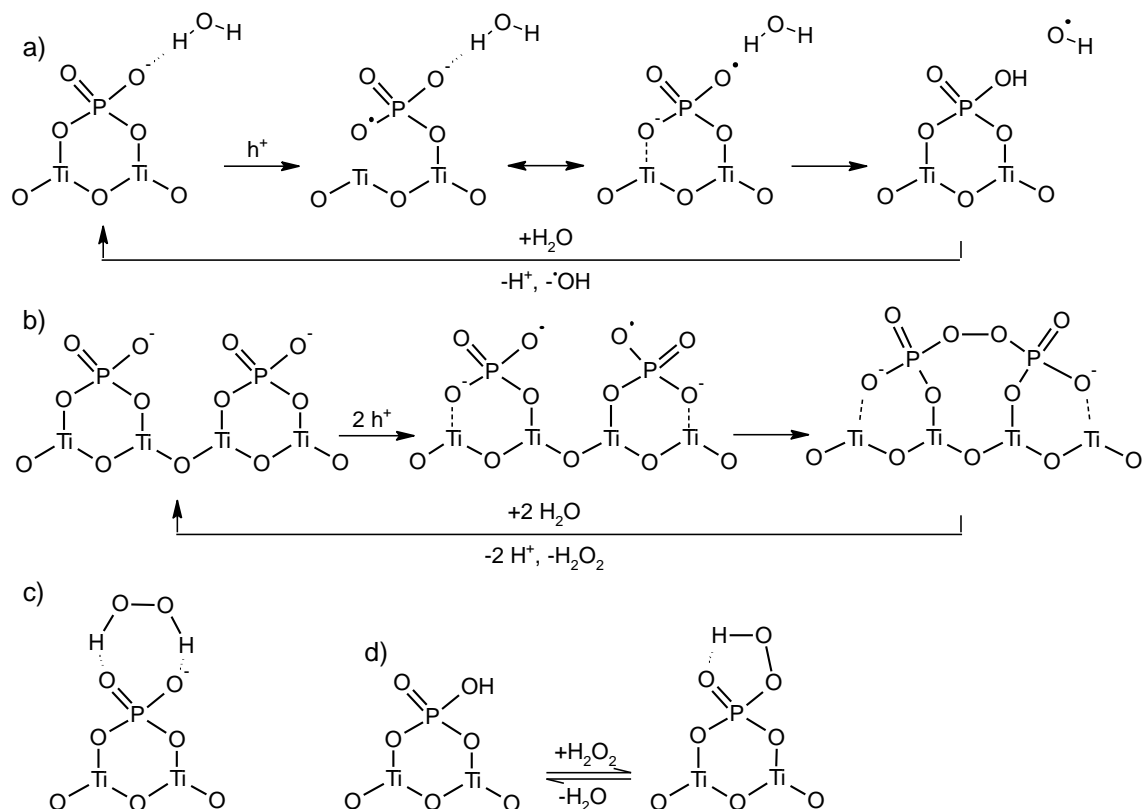


Abbildung 63: Schematische Darstellung möglicher Prozesse mit  $\text{TiO}_2$ -oberflächengebundenem Phosphat während der Oxidation von Wasser bzw. in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}_2$ : a) mögliche Lochmediation von Phosphatanionen, b) mögliche Bildung von Peroxidphosphat-Spezies, c) Stabilisierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  an Phosphat über die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, d) mögliche Reaktion von Phosphat mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Peroxophosphat, welches zusätzlich durch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung stabilisiert ist.

Auch das als Opferreagenz eingesetzte Propan-2-ol hat verschiedene Einflüsse bei der photokatalytischen Wasserstoffperoxid-Bildung. Es wurde als Modellalkohol gewählt, da die gelieferten Elektronen hauptsächlich aus der Oxidation zu Aceton stammen, da Propan-2-ol gegenüber Aceton bevorzugt oxidiert wird.<sup>[201]</sup> Dennoch können die Folgeprodukte der Oxidation einen Einfluss auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung haben, wie später in Kapitel 5.1.3 noch ausführlich diskutiert wird. Bereits geringe Mengen an Propan-2-ol bewirken eine deutliche Verminderung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Abbaukonstanten, da der Alkohol bevorzugt oxidiert wird und somit die photokatalytische Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}_2$  verringert. Die Bildungskonstante kann hingegen bis zu einem Volumenanteil von 10 % Propan-2-ol um den Faktor sechs gesteigert werden, sinkt jedoch bei höheren Propan-2-ol-Anteilen wieder ab (vgl. Abbildung 31). Ebenfalls ist auch nach längeren Reaktionszeiten, im Gegensatz zur Wasseroxidation, eine stabile  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Gleichgewichtskonzentration zu beobachten, worauf

nachfolgend in Kapitel 5.1.2 genauer eingegangen wird. Die Erhöhung der Wasserstoffperoxid-Bildung ist auf die schnellere Oxidation des Alkohols im Vergleich zu Wasser, und somit eines verbesserten Elektronentransfers hin zur  $O_2$ -Reduktion zurückzuführen. Durch die erhöhte Propan-2-ol-Verfügbarkeit wird dieser Effekt weiter verstärkt, vermutlich bis Propan-2-ol  $O_2$ -Adsorptionsplätze auf der  $TiO_2$ -Oberfläche blockiert und somit die Reduktion wieder verlangsamt.

Ein weiterer positiver Effekt von Propan-2-ol ist die leichte Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit. Die  $O_2$ -Löslichkeit bei 1 bar beträgt in Propan-2-ol etwa 10 mM,<sup>[202]</sup> in Wasser hingegen nur etwa 2 mM,<sup>[203]</sup> somit löst sich in reinem Propan-2-ol bei Atmosphärendruck etwa 5-mal mehr Sauerstoff im Vergleich zu Wasser. Im vorliegenden System sollte die  $O_2$ -Löslichkeit etwas niedriger sein, da Salze, wie das hier eingesetzte Phosphat, die Löslichkeit leicht verringern.<sup>[204]</sup> Auch wenn die mit dem Propan-2-ol-Gehalt steigende Sauerstofflöslichkeit unter den hier gezeigten Bedingungen keine weitere Erhöhung der Bildungskonstanten zur Folge hat (vgl. Abbildung 34), könnte die Sauerstoffverfügbarkeit unter Bedingungen mit einer noch höheren  $H_2O_2$ -Bildungskonstanten eine Rolle spielen. Dies wird deutlich, wenn man den Sauerstoffgehalt ab dem keine weitere Steigung von  $k_B$  beobachtet werden konnte, hier etwa 50 %, mit dem einer Studie zur  $H_2O_2$ -Bildung über Zinkoxid vergleicht.<sup>[31]</sup> Hier wurde bereits ab einem Sauerstoffgehalt von 20 % keine weitere Steigerung der Bildungskonstanten erreicht, allerdings bei einer geringeren Lichtintensität und somit deutlich geringeren Bildungskonstanten. Vergleichbar wurde dies bereits für den Abbau von Phenol festgestellt.<sup>[205]</sup>

Die durch Propan-2-ol erhöhte  $H_2O_2$ -Bildung ist zudem über den gesamten hier untersuchten Lichtintensitätsbereich zu beobachten. So ist die erreichte Photoneneffizienz um einen nahezu über den gesamten Lichtintensitätsbereich konstanten Faktor von etwa sieben erhöht, wie in Abbildung 64 dargestellt. Generell hat die Lichtintensität einen sehr großen Einfluss auf die  $H_2O_2$ -Bildungskonstante. Wie häufig auch für andere photokatalytische Reaktionen beschrieben, steigt bei geringen Photonenflüssen auch die  $H_2O_2$ -Bildungskonstante linear an, wobei sie bei höheren Lichtintensitäten nur noch ein abgeschwächtes nicht-lineares Verhalten aufweist, welches in der Literatur häufig durch eine Wurzelfunktion beschrieben wird. Dies wird oft mit einer erhöhten Ladungsträgerrekombination erklärt, und somit als Eigenschaft des Photokatalysators interpretiert.<sup>[205–208]</sup> Andere Autoren beschreiben auch, dass bei hohen Lichtintensitäten Multi-Elektronentransferreaktionen bevorzugt stattfinden können.<sup>[209]</sup> Dies zeigt, dass es zur Zeit keine allgemeingültige Erklärung für die Abhängigkeit der Lichtintensität gibt. Für die  $H_2O_2$ -Bildung mit  $TiO_2$  sind Ein-Elektronenübertragungen wahrscheinlicher, wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben. Außerdem wurde in dem gesamten hier untersuchten Lichtintensitätsbereich ein linearer Anstieg der Ein-Elektronen Oxidations- ( $\cdot OH$ , siehe Abbildung 43) und Reduktionsprodukt-Bildungsraten ( $O_2^{\cdot-}$ , siehe Abbildung 44) beobachtet. Für den hier

untersuchten Intensitätsbereich spricht dies gegen eine Änderung des Mechanismus hin zu Multi-Elektronentransfers, auch wenn diese nicht vollständig auszuschließen sind.

Aus dem linearen Verhalten der Wasserstoffbildungskonstanten bei geringer Lichtintensitäten folgt, wie in Abbildung 64 gezeigt, dass die Photoneneffizienz in diesem Bereich nahezu konstant ist. Ab einem Photonenfluss von etwa  $200 \mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$  ist ein nicht-lineares Verhalten zu beobachten, wodurch die Photoneneffizienz exponentiell abnimmt. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits von Liu *et al.* beschrieben.<sup>[210]</sup>

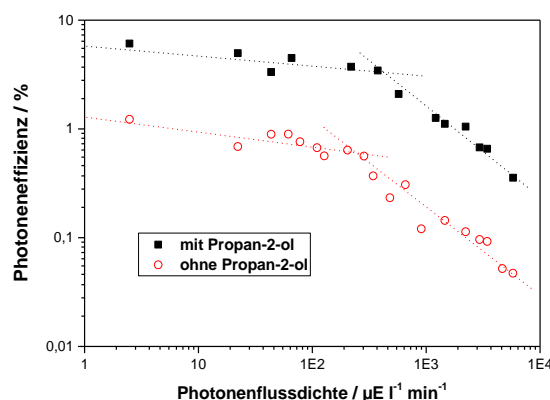


Abbildung 64: Lichtintensitätsabhängigkeit der Photoneneffizienz mit (■) und ohne (○) 10 Vol.-% Propan-2-ol. Reaktionsbedingungen:  $0,1 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$ ,  $0,1 \text{ M}$  Phosphat,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ -Begasung (■) pH 7, 10 Vol.-% Propan-2-ol, (○) pH 4.

Das Verhalten kann ebenfalls durch Ermittlung der Reaktionsordnungen nach Birk<sup>[211]</sup> mittels Auftragung der Bildungskonstanten in Abhängigkeit der Lichtintensität in einem *Log-Log-Plot* beschrieben werden (siehe Abbildung 65). Im Bereich bis  $200 \mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$  wird durch das lineare Verhalten von  $k_B$  eine Reaktionsordnung nahe eins erreicht. Darüber ändert sich die Reaktionsordnung und erreicht, abhängig von der Katalysatormenge, Werte zwischen 0,2 und 0,8. Dies ähnelt zwar der häufig beschriebenen Wurzelabhängigkeit, bei der eine Reaktionsordnung von 0,5 herrschen würde, allerdings konnte in dieser Arbeit erstmals gezeigt werden, dass durch Erhöhung der Katalysatormenge im Bereich hoher Lichtintensitäten auch Reaktionsordnungen größer 0,5 erreicht werden können. Diese Kreuzabhängigkeit der Lichtintensität und Katalysatormenge ist bisher in der Literatur nicht explizit beschrieben.

Bei konstanter Lichtintensität steigt  $k_B$  zunächst mit der Katalysatormenge an bis ein Sättigungsniveau erreicht ist. Dies kann zunächst durch die erhöhte Lichtabsorption bei erhöhter Katalysatormenge erklärt werden. Allerdings steigt  $k_B$  auch über der Katalysatorkonzentration von etwa  $0,03 \text{ g l}^{-1}$ , bei der bereits nahezu das gesamte Licht ( $>99\%$ ) absorbiert wird, weiter an. Hinzu kommt, dass sich der Sättigungspunkt mit erhöhter Lichtintensität zu höheren Katalysatormengen verschiebt.



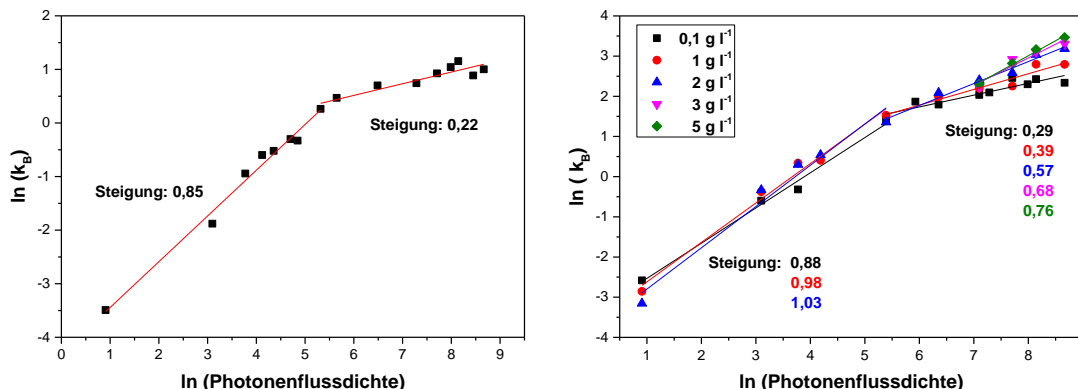


Abbildung 65: *Log-Log-Plot* der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten und Photonendichten zur Bestimmung der Reaktionsordnung nach Birk<sup>[211]</sup> für die Oxidation von Wasser (links) bzw. Propan-2-ol bei verschiedenen  $\text{TiO}_2$ -Mengen (rechts).

Die Abbaukonstante zeigte sich in Anwesenheit von Propan-2-ol unabhängig von der Katalysatormenge und der Lichtintensität (Abbildung 35). Bei der Oxidation von Wasser stieg die Abbaukonstante sowohl mit der Katalysatormenge als auch mit der Lichtintensität leicht an, jedoch deutlich weniger stark im Vergleich zur Bildungskonstanten (Abbildung 22). Dies deutet darauf hin, dass insbesondere in Anwesenheit eines Opferreagenzes hauptsächlich andere Abbauewege, wie thermische Zersetzung, eine Rolle spielen und der photokatalytische Anteil nur sehr schwer zu bestimmen ist. Aus der nahezu konstanten Abbaukonstante in Kombination mit einer steigenden Bildungskonstante folgt jedoch, dass die Gleichgewichtskonzentration abhängig von der Lichtintensität und der Katalysatormenge ist. Dies steht im Gegensatz zum bisher anerkannten Modell von Korermann *et al.*,<sup>[31]</sup> welches davon ausgeht, dass die Gleichgewichtskonzentration unabhängig von der Lichtintensität ist.

Aufgrund der beschriebenen Effekte, welche in den meisten kinetischen Modellen nicht berücksichtigt werden, wurde von Bloh ein erweitertes kinetisches Modell entwickelt, um die Daten zu beschreiben.<sup>[93,212]</sup>

Dem Modell liegt die Überlegung zugrunde, dass sich die globale Bildungsrate aus lokalen Raten, welche sich über den Verlauf des Reaktors mit der lokalen volumetrischen Photonendichte ändern, zusammensetzt. Da die Berechnung dieser, insbesondere bei komplexen Reaktor- und Lichtquellengeometrien, meist sehr aufwändig ist, wird sie in der Literatur nur selten berücksichtigt.<sup>[206,213–215]</sup> Bei einem Reaktor mit einem homogen beleuchteten Sichtfenster und der vereinfachten Annahme, dass sich die Lichtverteilung nach dem Lambert-Beer'schen-Gesetz verhält, nimmt die Lichtintensität im Reaktor mit der Reaktortiefe exponentiell ab (vgl. Abbildung 6). Neben der Limitierung durch das absorbierte Licht ist ebenfalls eine sogenannte kinetische Limitierung möglich. Die kinetisch limitierte Rate setzt sich hierbei aus der Limitierung verschiedener Parameter,

maßgeblich der Katalysatormenge, zusammen. Die Katalysatormenge hat beispielsweise einen Einfluss auf Absorption des Lichts, aber auch die Adsorptionsplätze für die Reaktanden Sauerstoff und Propan-2-ol. Bei ausreichender Durchmischung ist sie, im Gegensatz zur Lichtintensität, über den ganzen Reaktor konstant. Mit zunehmender Katalysatormenge steigt die kinetisch limitierte Rate an, jedoch kann die Katalysatormenge aufgrund von Löslichkeit bzw. Dispergierbarkeit des Katalysators sowie Rührbarkeit der Suspension nicht unendlich erhöht werden. Bei ansonsten konstanten Bedingungen lassen sich drei verschiedene Lichtintensitätsregime unterscheiden. Wie in Abbildung 66 dargestellt ist hat die globale Rate bei niedrigen Lichtintensitäten einen linearen Anstieg. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die lokalen Raten im gesamten Reaktor rein durch die Lichtintensität limitiert sind (A). Eine Erhöhung des Photonenflusses wirkt sich so lange linear auf die globale Reaktionsrate aus, bis der Photonenfluss am Anfang des Reaktors so hoch ist, dass die Reaktion in diesem Teil nicht mehr durch das Licht, sondern durch die Reaktionskinetik limitiert ist. Somit entsteht ein Bereich mit einer Reaktionsordnung kleiner eins, in dem im vorderen Teil des Reaktors eine kinetische Limitierung herrscht und im hinteren eine Photonenlimitierung (B). Im dritten Bereich, bei der eine Erhöhung der Lichtintensität zu keiner weiteren Erhöhung der globalen Reaktionsrate führt, ist im gesamten Reaktor ein Überschuss an Licht vorhanden und die lokalen Reaktionsraten stets kinetisch limitiert (C).

Somit ist das nicht-lineare Verhalten der globalen Reaktionsrate keine reine Katalysatoreigenschaft, beispielsweise aufgrund einer erhöhten Ladungsträgerrekombination, sondern primär eine Folge des Verlustes an Photonen durch den ungenutzten Überschuss im vorderen Teil des Reaktors. Dies erklärt ebenfalls den exponentiellen Abfall der Photoneffizienz mit steigender Lichtintensität.

Auch wenn die kinetische Limitierung reduziert werden kann, beispielsweise durch einen angepassten Katalysator, welcher eine bessere Kinetik für die jeweilige Reaktion besitzt, oder durch Erhöhung der Verfügbarkeit der Reaktanden auf der Katalysatoroberfläche, bei der Sauerstoffreduktion durch Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit mittels Überdruck, verbleibt bei hohen Lichtintensitäten eine Limitierung durch die inhomogene Lichtverteilung. Dies hat zur Folge, dass in Reaktionsaufbauten mit starken Lichtintensitätsgradienten nie gleichzeitig eine hohe Effizienz und hohe Bildungsrate erreicht werden kann, weshalb insbesondere für die Maßstabsvergrößerung von Photoprozessen eine Prozessintensivierung mit neuen Belichtungskonzepten notwendig ist.

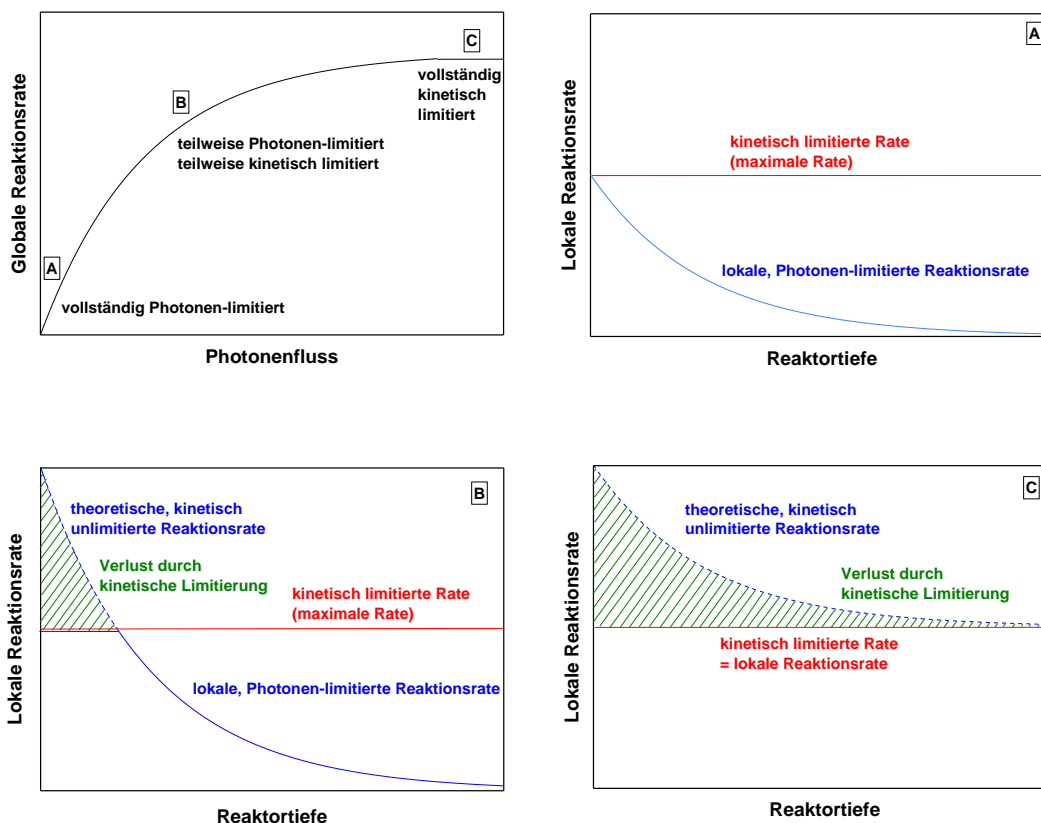


Abbildung 66: Beispielhafte Darstellung der globalen Reaktionsrate in Abhängigkeit der Lichtintensität (oben links) und vereinfachte Darstellung der lokalen Reaktionsraten in Abhängigkeit der Position im Reaktor für drei verschiedene Lichtintensitätsbereiche: (A) im Bereich der linearen Abhängigkeit, in der die Reaktion nach 1. Ordnung hinsichtlich der Lichtintensität verläuft, bei der die lokale Reaktionsrate im gesamten Reaktor Photonen-limitiert ist, (B) im Bereich, bei der die Reaktionsordnung kleiner eins ist, wobei die lokale Reaktionsrate im vorderen Teil des Reaktors kinetisch und im hinteren Photonen-limitiert ist und (C) im Bereich, bei der die globale Reaktionsrate bei weiterer Lichtintensitätserhöhung konstant bleibt, wobei die lokale Reaktionsrate im gesamten Reaktor kinetisch limitiert ist.

In Abbildung 67 ist die Kreuzabhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstante vom Photonenfluss und der  $\text{TiO}_2$ -Menge erneut dargestellt (vgl. Abbildung 37), wobei die in Rot dargestellte angepasste Fläche einem Fit nach dem von Bloh entwickelten kinetischen Modell entspricht.<sup>[93,212]</sup> Die schwarzen Linien zwischen den Datenpunkten und der Fläche indizieren die Abweichung der Datenpunkte vom Fit. Der Graph zeigt, dass die Wasserstoffperoxid-Bildung je nach Lichtintensität und Katalysatormenge die zuvor beschriebenen kinetischen und Lichtlimitierungen aufweist. Somit ist im verwendeten extern bestrahlten Reaktor stets ein Kompromiss zwischen hoher Effizienz und hoher Reaktionsrate nötig.

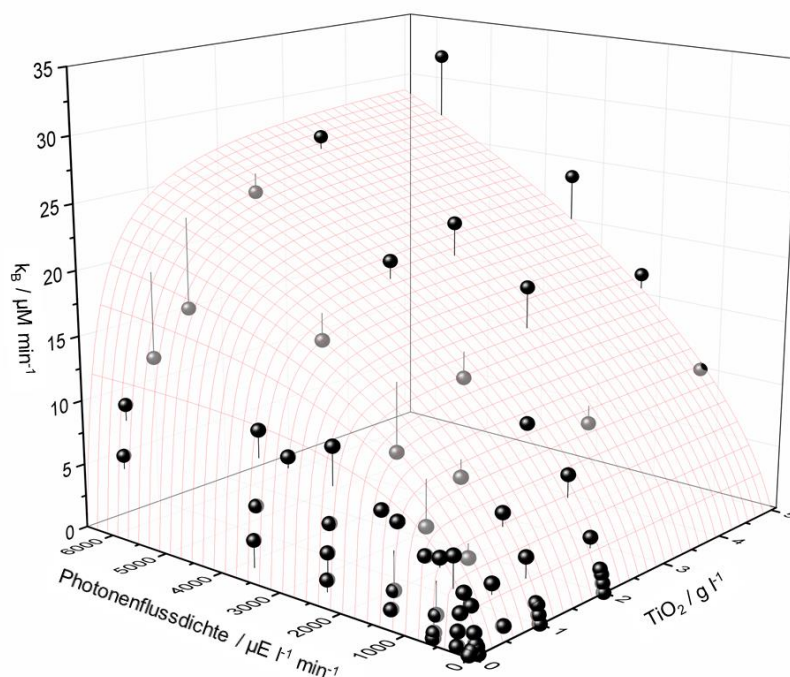


Abbildung 67: Wechselseitige Abhängigkeit der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten von der Katalysatormenge und der Lichtintensität mit Fit nach Bloh.<sup>[93]</sup>

Ein weiterer Parameter, der sowohl für die Wasserstoffperoxid-Bildung als auch die Enzymreaktionen relevant ist, ist der pH-Wert der Suspensionen. Dieser hat Einflüsse auf verschiedene Teile des photokatalytischen Systems, welche Erklärungsansätze für die komplexen pH-Abhängigkeiten der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung (siehe Abbildung 20 und Abbildung 32) darstellen können. Der exponentielle Anstieg der Abbaukonstanten mit steigendem pH-Wert, unabhängig von der Anwesenheit eines Opferreagenzes, muss nicht rein durch einen verstärkten photokatalytischen Abbau entstehen, da die Abbaukonstante zusätzlich noch thermische und nicht-photoinduzierten katalytischen Zerfallsmechanismen enthält, wie bereits bei der Lichtintensitätsabhängigkeit erwähnt. Es ist bekannt, dass  $\text{H}_2\text{O}_2$  in saurem Phosphatpuffer stabilisiert wird, während es in Anwesenheit von Hydroxylionen zu Wasser und Sauerstoff disproportionieren kann. Somit könnte die gesteigerte Abbaukonstante auch rein durch nicht-photokatalytische Prozesse erklärt werden.

Die Bildungskonstanten hingegen weisen ein vollständig anderes Verhalten auf, welches zudem abhängig von der Anwesenheit eines Elektronendonors ist. Mit Propan-2-ol steigt die Bildungskonstante zwischen pH 2 und 5 an, stagniert dann bis pH 7, erreicht anschließend ein Maximum bei pH 8 und sinkt bei einem höheren pH-Wert stark ab. Im Fall der Oxidation von Wasser verhält sich  $k_B$  zwischen pH 2 und 7 im Bereich der Messgenauigkeit konstant und steigt bis zum höchsten untersuchten pH-Wert von 10 exponentiell an.

Eine Änderung des pH-Wertes ist gleichbedeutend mit einer Änderung der Dissoziation von Wasser und somit der Protonen- bzw. Hydroxylionen-Konzentration. Beide Arten von Ionen sind in den Reaktionsmechanismus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung involviert und haben somit auch einen Einfluss auf die Kinetik. Aus dem Mechanismus geht hervor, dass hohe Protonenkonzentrationen die Reduktion von Sauerstoff durch die verbesserte Protonierung von Superoxid beschleunigen. Auf der anderen Seite verlangsamen sie jedoch die Oxidation, da bei der Generierung von Hydroxyl- und Alkoholradikalen Protonen abgespalten werden (vgl. Abbildung 3). Dies deutet darauf hin, dass unter den hier untersuchten Bedingungen das System eher durch die oxidativen Prozesse als durch die Sauerstoffreduktion limitiert ist, da eine Erhöhung des pHs die Reaktionsrate erhöht. Ebenfalls würde dies den Anstieg von  $k_B$  bei der Propan-2-ol-Oxidation bis pH 5 erklären. Die Stagnation der Konstanten zwischen pH 5 und 7 kann durch zwei Effekte bestimmt sein. Bei pH 7 wird das Minimum der Dissoziation von Wasser erreicht. Außerdem hat  $\text{TiO}_2$  bei etwa pH 6,3 seinen isoelektrischen Punkt.<sup>[216]</sup> So wird in diesem pH-Bereich der positive Effekt der reduzierten Protonenkonzentration aufgewogen durch die Änderung der Oberflächenladung. Zusätzlich ist aufgrund des Zeta-Potentials in diesem pH-Bereich die Stabilität der Dispersion am geringsten, wodurch sich Agglomerate bilden können und somit die katalytisch zugängliche Oberfläche verringert wird.<sup>[216]</sup> Bei pH 8 ist ein Maximum an verbrückenden O(H)-Gruppen beschrieben,<sup>[217]</sup> welche direkt in die oxidativen Oberflächenprozesse involviert sind.<sup>[218]</sup> Außerdem ist bei einem pH >5 die Ladungsträgerrekombination vermindert<sup>[219]</sup> und die erhöhte Hydroxylionenkonzentration verbessert die Deprotonierung des Alkohols sowie die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung. Bei pH-Werten größer 9 ist die Alkohol-Oxidation gehemmt, vermutlich bedingt durch die gute Adsorption der Folgeprodukte.<sup>[220]</sup> Ein weiterer Aspekt ist die Verschiebung der Leitungs- und Valenzbands mit dem pH (etwa  $-0,059 \text{ V pH}^{-1}$ ). Hierdurch wird das Leitungsband bei einem höheren pH reduktiver, was die Reduktion von Sauerstoff beschleunigen sollte, da das  $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$  Potential über einem pH von etwa 4,8 konstant bleibt.<sup>[221]</sup>

Betrachtet man die Einflüsse der Temperatur auf die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung, so sind ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen der Wasser- und der Propan-2-ol-oxidation festzustellen. Während bei der Oxidation von Wasser im untersuchten Temperaturbereich von 5 – 60 °C die Bildungskonstante nahezu unabhängig von der Temperatur ist (siehe Abbildung 21), steigt sie bei der Oxidation von Propan-2-ol exponentiell mit der Temperatur an (siehe Abbildung 33). Aus dem entsprechenden Arrheniusgraphen (Abbildung 68) konnte eine pseudo-Aktivierungsenergie von  $19,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt werden. Die Abbaukonstante steigt hingegen unabhängig von der Anwesenheit von Propan-2-ol exponentiell mit der Temperatur an. Wohlmöglich steigt sowohl der thermische als auch der photokatalytische Abbau an.

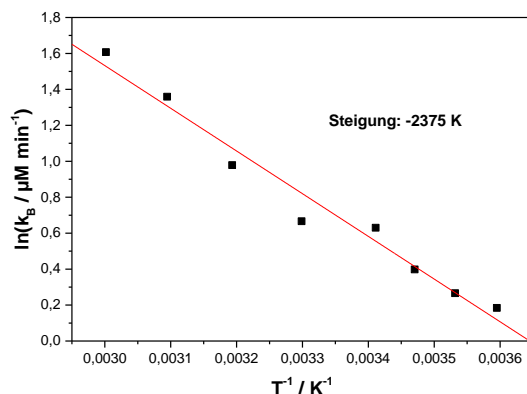


Abbildung 68: Arrheniusgraph der Bildung von  $H_2O_2$  mit Propan-2-ol als Opferreagenz.

Eine höhere Temperatur verbessert den Massentransport und die Adsorptionskinetik, wodurch der Alkohol schneller an die Oberfläche gelangt und somit auch schneller oxidiert wird, was zu einer erhöhten Elektronenverfügbarkeit und somit einer Beschleunigung der Sauerstoffreduktion führt. Ein verbesserter Massentransport führt auch zu einem schnelleren Abbau von  $H_2O_2$ , da dieses ebenfalls schneller an die Oberfläche gelangt und dort (photo-)katalytisch zersetzt werden kann. Da Wasser im Überschuss vorhanden ist und zudem sehr gut auf  $TiO_2$  adsorbiert, sollte hierbei der verbesserte Massentransport mit erhöhter Temperatur keinen Effekt auf die Wasseroxidation haben, was die Unabhängigkeit von  $k_B$  erklären würde. Möglicherweise könnte ein verbesserter Massentransport jedoch bei wesentlich höheren Bildungskonstanten eine Rolle spielen.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen der Einflüsse der untersuchten Parameter konnten optimierte Bedingungen für die Bildung von  $H_2O_2$  abgeleitet werden, wobei wie bereits erwähnt, die Zielgröße entweder eine möglichst hohe Photoneneffizienz oder eine hohe Bildungskonstante sein konnte. Die erreichten Photoneneffizienzen von 19,8 % mit Propan-2-ol bzw. 2,4 % ohne Opferreagenz stellen die höchsten in der Literatur beschriebenen Werte für unmodifiziertes  $TiO_2$  dar. Hierbei liegen typisch berichtete Effizienzen für Wasseroxidation bei 1 %<sup>[31]</sup> und für Propan-2-ol-Oxidation bei 3,5 %<sup>[97]</sup>. Auch im Vergleich mit anderen, teilweise modifizierten Katalysatormaterialien liegen die hier erreichten Werte noch im oberen Bereich der publizierten Effizienzen. Beispielsweise wurden für Kohlenstoffnitride Effizienzen von bis zu 26 % erreicht.<sup>[103,104]</sup> Für  $TiO_2$  basierte Katalysatoren sind die höchsten beschriebenen Werte durch den Zusatz von Co-Katalysatoren, beispielsweise Silber oder Gold, mit bis zu 22 % erreicht worden.<sup>[98,99]</sup>

Man kann annehmen, dass eine vergleichbare Optimierungsstrategie bei diesen verbesserten Katalysatormaterialien ebenfalls zu noch höheren Effizienzen führen kann.

### 5.1.2 Inaktivierung von TiO<sub>2</sub> bei Wasseroxidation

Bei der Oxidation von Wasser konnte ein plötzlicher Abfall der H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration nach einer gewissen Reaktionsdauer beobachtet werden, welcher abhängig von den Reaktionsbedingungen zwischen zwei und sechs Stunden Reaktionszeit auftrat (siehe Kapitel 4.1.1.5). Eine vollständige Inaktivierung des Katalysators kann hierbei als Ursache ausgeschlossen werden, da eine Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> einen erneuten schnellen Abbau bewirkte. Durch die in etwa gleichbleibende Konstante des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Abbaus lässt sich schlussfolgern, dass der Abfall der Konzentration auf eine eingeschränkte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung zurückzuführen ist. Interessanterweise lässt sich das Reaktionssystem durch eine Zugabe von frischem Wasser oder Puffer wieder reaktivieren. Außerdem haben die Parameter Lichtintensität und pH einen großen Einfluss auf die Inaktivierung. Eine höhere Lichtintensität führt zu einer früheren Inaktivierung, was einen möglichen Zusammenhang zu UV-induzierten Oberflächen-Fehlstellen nahelegt. Bei niedrigen pH-Werten war der Effekt stärker ausgeprägt, wobei er bei pH 8, im Rahmen der Messgenauigkeit, erst gar nicht detektiert wurde. Dies korreliert mit einer Erhöhung der Oberflächenrauigkeit des Katalysators bei der Wasseroxidation, insbesondere bei pH-Werten <7.<sup>[219]</sup>

Im Allgemeinen werden heterogene Photokatalysatoren wie TiO<sub>2</sub> als unveränderlich während einer Reaktion angenommen, selten ist eine langsame Inaktivierung beschrieben oder zumindest aus den Daten herauszulesen.<sup>[31,97]</sup> Ein zu dem in dieser Arbeit beobachtetem Verhalten vergleichbarer Effekt wurde jedoch vor kurzem auch für die photokatalytische Bildung von Wasserstoff mit Platin beladenem TiO<sub>2</sub> (ebenfalls Aeroxide P25) beschrieben.<sup>[222]</sup> Eine allgemein gültige Erklärung ist jedoch noch nicht bekannt. Ein Anfangs vermuteter Zusammenhang mit einer möglichen Oxidation von Oberflächengebundenem Phosphat zu Peroxodiphosphat,<sup>[223]</sup> welches dann die Oberfläche blockiert konnte sowohl mittels <sup>31</sup>P-NMR als auch durch die Beobachtung, dass die Inaktivierung auch in destilliertem Wasser stattfindet, ausgeschlossen werden. Ebenfalls wurde eine Blockierung von Adsorptionsstellen durch eine starke Adsorption von Wasserstoffperoxid selbst ausgeschlossen, da dies zu einer starken Färbung von TiO<sub>2</sub> führen würde,<sup>[224]</sup> welche nicht beobachtet wurde. Ebenfalls wurde die Inaktivierung nur in Abwesenheit eines Opferreagenzes beobachtet, weshalb die Ursache sehr wahrscheinlich mit der Oxidation von Wasser zusammenhängt. Es ist auch denkbar, dass Chloridionen oxidiert werden, welche als Verunreinigung des hier verwendeten TiO<sub>2</sub> Aeroxide P25 vorkommen können. Sobald die Cl<sup>-</sup>-Ionen vollständig oxidiert wären, würde die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Konzentration wie beobachtet absinken. Dagegen spricht jedoch, dass eine erneute H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bildung nach Zugabe von Wasser stattfindet (siehe Abbildung 29). Darüber hinaus wäre es möglich, dass organische Verunreinigungen oxidiert werden, welche im Wasser vorhanden sein könnten. Dies erscheint jedoch ebenfalls unwahrscheinlich, da während der Analyse der Alkohol-Oxidationen keine weiteren organischen Verbindungen mittels GC, HPLC und IC gefunden wurden. Um organische Verunreinigungen in Konzentrationen kleiner der

Detektionslimits der verwendeten Methoden auszuschließen, wäre beispielsweise eine Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC, *engl. total organic carbon*) nötig. Ein Aspekt der gegen die Oxidation einer organischen Verunreinigung spricht, ist das Verhalten bei Variation der Lichtintensität. Während in Anwesenheit von Isopropanol mit steigender Lichtintensität die höchste erreichte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration anstieg (siehe Abbildung 98, Anhang), sank sie im Fall der Wasseroxidation ab einer Photonenflussdichte von etwa  $2000 \mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$  ab (siehe Abbildung 27). Würde man annehmen, dass die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung durch Oxidation einer organischen Verunreinigung limitiert wird, so müsste die erreichte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration ebenfalls mit der Lichtintensität ansteigen und dürfte maximal bei einer zur Verunreinigung korrespondierenden Konzentration stagnieren.

Eine mögliche Erklärung für die Inaktivierung kann durch Analyse der bisher bekannten Reaktionsmechanismen der Wasseroxidation gefunden werden.<sup>[218,219,225–227]</sup> Es ist allgemein akzeptiert, dass die Entwicklung von molekularem Sauerstoff durch Ausbildung einer Bindung zwischen zwei verbrückenden Sauerstoffatomen ( $\text{O}_{\text{br}}$ ) des  $\text{TiO}_2$ -Gitters stattfindet. Hierbei kann die Insertion von Wasser vor der  $\text{O}_2$ -Bildung stattfinden,<sup>[219]</sup> oder die Sauerstofffehlstellen, welche nach frei werden von  $\text{O}_2$  entstehen, können im Nachhinein durch Addition von Wasser „geheilt“ werden.<sup>[227]</sup> Äquivalent hierzu kann eine Bindungsbildung zweier verbrückender Hydroxylradikale ( $\text{OH}_{\text{br}}$ ) zu einem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Molekül stattfinden, da deren Abstand gering genug ist ( $<2.5 \text{ \AA}$ ) und sie als einigermaßen mobile Spezies angesehen werden.<sup>[228]</sup> Hierbei verbleiben am  $\text{TiO}_2$  Sauerstofffehlstellen ( $\text{F}(\text{OH})$ ), welche „geheilt“ werden müssen, bevor eine weitere Reaktion stattfinden kann (siehe Abbildung 69).<sup>[226]</sup> Je nach Reaktionsbedingungen ist es möglich, dass dieser Heilungsschritt geschwindigkeitsbestimmend werden kann. Man kann annehmen, dass Sauerstofffehlstellen an Gitterdefekten der Oberfläche energetisch stabilisiert sind, da die abgehenden  $\text{O}_{\text{br}}$  an solchen Fehlstellen eine höhere Energie besitzen als im fehlerfreien Gitter.<sup>[218]</sup> Das „Heilen“ solcher  $\text{O}_{\text{br}}$ -Fehlstellen an Defekten ist somit schwieriger. Da diese Defektstellen UV-induziert auftreten können, würde dies die schnellere Inaktivierung bei höherer Lichtintensität erklären. Darüber hinaus hinterlässt  $\text{H}_2\text{O}_2$  formal zwei positive Oberflächenladungen, da zuvor zwei  $\text{H}^+$  addiert werden müssen, somit sollte ein „Heilen“ der Sauerstofffehlstelle mit Hydroxyl-Ionen bevorzugt sein, was die beobachtete pH-Abhängigkeit erklären würde.

Eine alternative Erklärung für die Inaktivierung kann die Ausbildung von stabilen Ti-O-O-H Oberflächenkomplexen and verbrückenden Sauerstoffatomen sein, welche diese für eine weitere Wasseroxidation blockieren.<sup>[225]</sup> Diese Komplexe können durch Reaktion von  $\text{OH}$  mit  $\text{O}_{\text{br}}$  gebildet werden, wobei  $\text{OH}$  durch Ein-Elektron Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet werden kann (vgl. Abbildung 3). Da die Bildung von  $\text{OH}$  mit der Lichtintensität ansteigt und in Gegenwart eines Opferreagenzes deutlich unterdrückt wird und diese Komplexe außerdem mit  $\text{OH}^-$  unter  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Bildung



reagieren können, würde diese Theorie die Effekte der Lichtintensität, des pH-Werts und eines Opferreagenzes erklären.

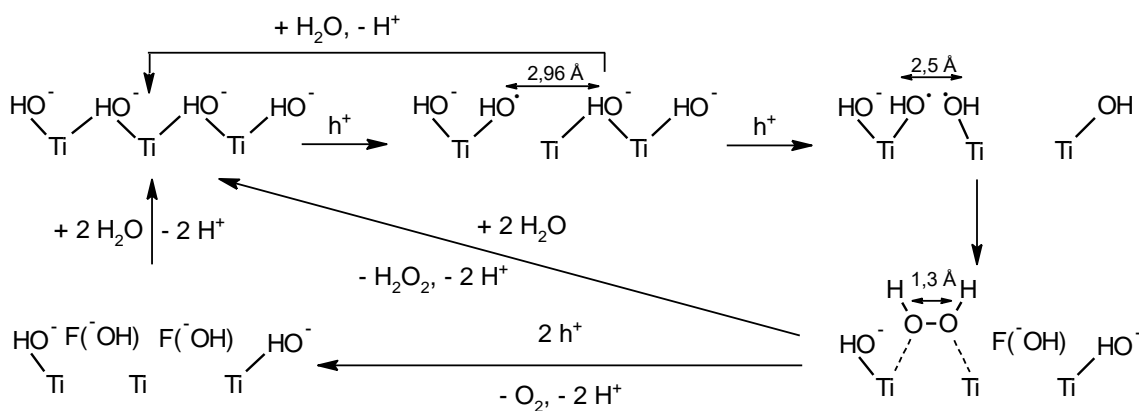


Abbildung 69: Schematische Darstellung möglicher Reaktionsschritte verbrückender Hydroxyl-Gruppen bei der Photooxidation von Wasser an einer belichteten  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche. Mit Genehmigung adaptiert nach Montoya *et al.*<sup>[218]</sup> © Royal Society of Chemistry.

Zu beiden Theorien ist jedoch anzumerken, dass sie beide darauf beruhen, dass verbrückende Sauerstoffatome für eine weitere Reaktion nicht mehr genutzt werden können, entweder weil sie nicht mehr vorhanden oder weil sie blockiert sind. Somit sind sich beide Theorien sehr ähnlich und es ist kaum möglich zu unterscheiden, ob einer von beiden Mechanismen für die Inaktivierung verantwortlich ist oder wohlmöglich sogar beide Reaktionen parallel stattfinden können. Beide Theorien erklären jedoch nicht das spontane „Heilen“ des Katalysators durch die Zugabe von Wasser. Möglicherweise wird durch die Zugabe ein physikalischer Schock ausgeübt, welcher ein spontanes „Schockheilen“ ermöglicht. Nimmt man an, dass sich um die formale positive Ladung der Sauerstofffehlstelle eine Art stabile Doppelschicht ausbildet, so könnte diese dafür sorgen, dass die Fehlstelle nicht geheilt wird. Es ist bekannt, dass eine elektrochemische Doppelschicht beispielsweise Abhängig von der Ionenkonzentration und dem lokalen pH ist und durch Impulse aus ihrem stationären Zustand gebracht werden kann.<sup>[229,230]</sup> Vergleichbar könnte dies auch hier der Fall sein. Durch die Zugabe von Wasser könnte die Doppelschicht kurzzeitig gestört werden, wodurch die Fehlstelle wieder zugänglich wird. Zudem könnte eine durch den Schock erbrachte Potentialänderung die nötige Energie zur Heilung einbringen.

Zwar konnte im Rahmen dieser Arbeit der Mechanismus der Inaktivierung nicht aufgeklärt werden, jedoch ist die Erkenntnis, dass selbst anorganische oxidische Halbleitermaterialien wie  $\text{TiO}_2$  nicht inert sind und sich insbesondere deren Oberfläche während der Reaktion verändern kann, für die zukünftige Photokatalyse-Forschung von großem Interesse.

Eine genauere Untersuchung der Inaktivierung würde eine Reihe von Oberflächenanalytik erfordern, welche jedoch meist nicht auf den in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikeln, sondern auf kristallinen Oberflächen durchgeführt werden müssten. Beispielsweise könnten Atmosphärendruck-Röntgen- (AP-XPS) bzw. Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS), Infrarotspektroskopie (ATR-FTIR), Raman, Elektronenspinresonanz (EPR), Festkörper Kernspinresonanz (MAS-NMR), Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) zum Teil während der Reaktion *in operando* zum Nachweis diverser (radikalischer) Spezies oder als nachträgliche Charakterisierung des Katalysators eingesetzt werden. Ansatzweise wurde dies bereits für die Oxidation von  $\text{H}_2\text{O}$  zu  $\text{O}_2$  mit  $\text{SrTiO}_3$  als Photokatalysator beschrieben. Hierbei konnten während der Reaktion sowohl oberflächengebundenen Sauerstoffradikale ( $\text{Ti-O}^\bullet$ ) als auch verbrückende Sauerstoffradikale ( $\text{Ti-O}^\bullet\text{-Ti}$ ) nachgewiesen werden.<sup>[231,232]</sup> Außerdem konnte festgestellt werden, dass die  $\text{SrTiO}_3$ -Oberfläche nach Belichtung teilweise amorph vorliegt.<sup>[233]</sup> Dies unterstützt die These, dass ein heterogener Photokatalysator, insbesondere dessen Oberfläche, nach einer Reaktion verändert vorliegen kann und diese Veränderungen erhebliche Einflüsse auf die katalytische Aktivität haben können.

### 5.1.3 Oxidation von Alkoholen

Die Oxidationen der unterschiedlichen Alkohole Methanol, Ethanol, Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol als Opferreagenzien für die photokatalytische Reduktion von Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid wurde in dieser Arbeit aus zwei Gründen detailliert untersucht. Erstens sollte ein Opferreagenz gefunden werden, welches für die Wasserstoffperoxidbildung die höchste Photoneneffizienz sowie günstigste Atomökonomie liefert. Außerdem ist ein Opferreagenz für die vorgestellten photoenzymatischen Reaktionen unerlässlich um eine ausreichende Enzymstabilität zu erreichen. Die Art des Elektronendonors kann jedoch erhebliche Auswirkungen auf das Reaktionsverhalten haben, beispielsweise können Aldehyde einen negativen Einfluss auf die Enzymstabilität haben.<sup>[154]</sup>

Im Folgenden sind zunächst die Reaktionsschritte der Oxidationen, welche sich aus den Reaktionsdaten und der Literatur ableiten lassen, dargestellt und die zugehörigen Kinetiken diskutiert. Anschließend ist erläutert warum sich unter den untersuchten Opferreagenzien Methanol als optimal für die photoenzymatischen Reaktionen herausstellte und deswegen auch genutzt wurde.

Abbildung 70 zeigt die in der Literatur beschriebenen Reaktionsschritte der Oxidation von Methanol und Ethanol zu  $\text{CO}_2$  sowie der Oxidation von Propan-2-ol zu Aceton.<sup>[58,201,226,234–240]</sup> Der erste Schritt bei der Oxidation eines primären oder sekundären Alkohols ist die Bildung eines korrespondierenden Radikals. Dies kann einerseits über direkte Übertragung eines Elektrons vom Alkohol in das Leitungsband von  $\text{TiO}_2$  verbunden mit einer Deprotonierung erfolgen. Andererseits ist eine Wasserstoffabstraktion mit





Zwar wird 2-Methylpropan-2-ol auch als Elektronendonator verwendet, häufig wird jedoch angenommen, dass durch Oxidation lediglich ein stabiles Radikal entsteht. Da in dieser Arbeit jedoch einige weitere Oxidationsprodukte detektiert werden konnten, wurde versucht mögliche Abbauwege zu identifizieren. Hierfür wurden ebenfalls die postulierten Mechanismen der radiolytischen Oxidation von 2-Methylpropan-2-ol<sup>[251]</sup> sowie der photokatalytischen MTBE-Oxidation<sup>[252]</sup> als Grundlage herangezogen, um den in Abbildung 73 dargestellten Multi-Reaktionswege-Mechanismus aufzustellen. Für die Reaktionspfade (I) bis (III) ist der initiale Schritt eine  $\beta$ -H-Abstraktion von 2-Methylpropan-2-ol (1), welche entweder durch ein Hydroxylradikal (b) oder durch direkte Reaktion mit einem  $h^+$  des  $TiO_2$ -Valenzbandes und einer Deprotonierung (a) erreicht wird. Das so erzeugte 2-Hydroxyl-2-methylpropylradikal (2) kann auf zwei Wegen weiterreagieren. Entweder auf Reaktionsweg (I) mit einem  $\cdot OH$  direkt zu 2-Methylpropan-1,2-diol (3) oder durch Addition von Sauerstoff zu dem korrespondierenden Peroxoradikal (4), wobei letztere Reaktion als nahezu diffusionskontrolliert beschrieben ist.<sup>[253]</sup> Zwei Äquivalente von Verbindung 4 können auf zwei verschiedenen Wegen und Eliminierung von Sauerstoff disproportionieren, entweder indem 3 und 2-Hydroxy-2-methylpropanal (5) gebildet werden (Reaktionsweg II) oder durch Bildung von 3, Aceton and Formaldehyd (Reaktionsweg III).<sup>[251]</sup> In allen drei Reaktionswegen wird 3 in einem ähnlichen Mechanismus wie die zuvor beschriebenen primären Alkohole über das korrespondierende Aldehyd 5 zur korrespondierenden Carbonsäure 2-Hydroxy-2-methylpropionsäure (6) oxidiert. Diese reagiert wiederum in einer Photo-Kolbe-Reaktion unter Abspaltung von  $CO_2$  zunächst zum Propan-2-ol-Radikal, welches durch Abgabe eines Elektrons zu Aceton oxidiert. Der vierte Reaktionsweg (IV) ist lediglich bei nicht-basischem pH möglich.<sup>[252]</sup> Der erste Schritt erfolgt durch Reaktion von photokatalytisch gebildeten reaktiven Sauerstoff-Spezies wie  $O_2^{\cdot-}$ ,  $HOO^{\cdot}$ ,  $H_2O_2$  oder  $\cdot OH$  mit 1 unter Bildung von *t*-Butylhydroperoxid (7). Das entsprechende Carbokation (8) steht in einem protonenabhängigen Gleichgewicht mit 7. Durch eine Deprotonierung von 8 entsteht Isobuten (9). Betrachtet man die Reaktion von 1 zu 9 so ist dies eine simple Eliminierung von Wasser. Die photokatalytische Dehydratation von 1 ist bekannt unter erhöhten Temperaturen stattzufinden, wenn auch mit einem leicht anderen Intermediatspektrum.<sup>[248]</sup> Nichtsdestotrotz konnten die Verbindungen 7 und 9 bereits von Barreto *et al.* in wässriger Phase nachgewiesen werden.<sup>[252]</sup> Das entstandene Isobuten kann mit Sauerstoff in einer oxidativen Spaltung zu Aceton und Formaldehyd reagieren.<sup>[254]</sup>

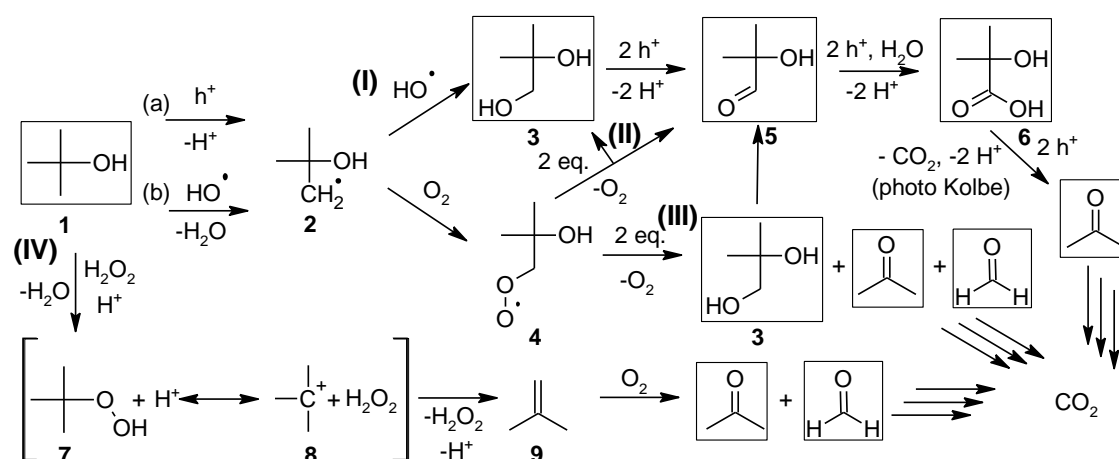


Abbildung 73: Postulierte Multi-Reaktionswege der vollständigen photokatalytischen Oxidation von 2-Methylpropan-2-ol zu  $\text{CO}_2$ . Die mit einem Rahmen markierten Substanzen konnten in dieser Arbeit mittels GC, IC oder HPLC nachgewiesen werden. (I)-(IV) beschreiben die unterschiedlichen Reaktionswege. Die Oxidation von Aceton und Formaldehyd zu  $\text{CO}_2$  sind bereits in Abbildung 70 bis Abbildung 72 beschrieben.<sup>[191]</sup>

Betrachtet man nun die detektierten Intermediate in Zusammenhang mit der Kinetik, so wird klar, dass mehrere Reaktionswege gleichzeitig ablaufen. Wie in Abbildung 42 gezeigt werden Aceton und Formaldehyd zu Beginn der Reaktion in äquimolarer Menge gebildet. Dies deutet auf eine konzertierte Bildung hin, auch wenn ebenfalls zwei sehr schnelle konsekutive Reaktionen möglich wären. Die beiden Intermediate können jedoch nicht ausschließlich aus der Oxidation von **6** kommen, da dieses in einer Photo-Kolbe-Reaktion oxidiert wird, welche, wie bereits diskutiert, langsamer verläuft als die Reaktionen mit einer  $\alpha$ -H-Abstraktion. Somit wäre auf Reaktionswegen **I** und **II** eine verzögerte Aceton-Bildung und dann nochmals verzögert eine Formaldehydbildung zu erwarten. Zudem treten **3**, **5** und **6** erst nach einer Verzögerung auf, wodurch es sehr unwahrscheinlich ist, dass die Reaktion ausschließlich über Weg **III** stattfindet, welcher jedoch alle detektierten Produkte enthält. Da die Verbindungen **3**, **5** und **6** während des Reaktionswegs **IV** gar nicht auftreten, ist dieser ebenfalls als alleiniger Reaktionspfad ausgeschlossen. Insgesamt unterstützt dies die Theorie der parallel verlaufenden Abbauwege.

Die erreichten Faraday'schen Effizienzen mit Methanol, Ethanol und Propan-2-ol liegen im Bereich von 24 bis 29 % nah beieinander (siehe Tabelle 3). Die niedrigen Effizienzen deuten darauf hin, dass ein Großteil der Oxidationen nicht zu einer Wasserstoffperoxid-Bildung führen. Die könnte daran liegen, dass nicht alle Oxidationen photokatalytisch erfolgen. Beispielsweise können die Alkohole durch Autoxidation mit Sauerstoff oder den photokatalytisch gebildeten Superoxidradikalen für ein Elektronendefizit sorgen.<sup>[190]</sup> Ebenfalls könnten die generierten Reduktionsäquivalente für die photokatalytische Reduktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  genutzt werden, wodurch die Faraday'sche Effizienz auch sinken würde. Im Fall von 2-Methylpropan-2-ol ist dies sogar noch verstärkt, da hier die zwar die meisten Reduktionsäquivalente gebildet werden jedoch die niedrigste

Wasserstoffperoxidbildung beobachtet wurde. Somit scheinen die nicht photokatalytischen Oxidationen hier einen noch größeren Anteil zu haben, was im Reaktionsmechanismus durch den nicht photokatalytisch ablaufenden Reaktionsweg **IV** angedeutet ist.

Unter den untersuchten Alkoholen wurde Methanol als optimales Opferreagenz identifiziert, da es die höchste Wasserstoffperoxid-Bildung und somit Photoneneffizienz als auch die höchste Faraday'sche Effizienz aufwies. Zudem akkumulieren bei Methanol keine Folgeprodukte, welche somit auch keinen negativen Einfluss auf die Lösung bzw. die Enzymreaktion haben können. Das einzige Produkt,  $\text{CO}_2$ , verlässt das Reaktionsgemisch gasförmig.

Neben den detailliert untersuchten Alkoholen, wurde auch eine Reihe an weiteren möglichen Opferreagenzien für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung evaluiert und verglichen (siehe Abbildung 38). Die einzigen Substanzen die hierbei eine höhere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung aufwiesen als Methanol waren dessen Oxidationsprodukte Formaldehyd und Formiat. Während Formiat den pH beeinflusst und zudem den Salzgehalt erhöht, ist Formaldehyd dafür bekannt viele unerwünschte Nebenreaktionen einzugehen und kann sogar selbst polymerisieren.

## 5.2 Photoenzymatische Reaktionen

Im Folgenden werden die Ergebnisse des erfolgreich entwickelten photoenzymatischen Systems und die Optimierungsmöglichkeiten durch das Verständnis der einzelnen Reaktionsparameter detailliert diskutiert. Zunächst wird jedoch auf die Limitierungen von photoenzymatischen Systemen am Beispiel von unerwünschten Nebenreaktionen und der Inaktivierung der Enzyme durch den Photokatalysator eingegangen.

Die Kopplung der photokatalytischen Wasserstoffperoxid-Herstellung an eine enzymkatalysierte Oxidation ist davon abhängig, dass der Photokatalysator die gewünschte Oxidation selbst nicht durchführen kann. Insbesondere bei enantioselektiven Enzymkatalysen wäre dies unvorteilhaft, da der Photokatalysator das Produkt als racemisches Gemisch erzeugt. Im Falle einer gleichwertigen Oxidation wäre das Enzym schlichtweg überflüssig. Ein Beispiel für eine solche Limitierung ist die gut beschriebene enantioselektive Sulfoxidation von Thioanisol zu *R*-Methylphenylsulfoxid katalysiert durch die CPO, welche bereits mit diversen *in situ*  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Erzeugungsmethoden gekoppelt werden konnte.<sup>[19,173,175,178]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde mit Titandioxid als Photokatalysator sowohl mit als auch ohne Enzym eine in etwa gleich schnelle Bildung von Methylphenylsulfoxid beobachtet (Abbildung 45). Somit ist mit  $\text{TiO}_2$ , entgegen der Literatur,<sup>[255]</sup> eine Sulfoxidation von Thioanisol erreichbar. Möglich ist beispielsweise eine heterogen  $\text{TiO}_2$ -katalysierte Oxidation durch das hier photokatalytisch gebildete  $\text{H}_2\text{O}_2$ , wie sie für Temperaturen größer  $40^\circ\text{C}$  ohne Belichtung bekannt ist.<sup>[256]</sup> Findet diese Reaktion im vorliegenden Fall bereits bei Raumtemperatur statt, erklärt dies warum beide Reaktionen

etwa gleich schnell ablaufen, da in beiden Fällen die photokatalytische  $\text{H}_2\text{O}_2$  Produktion limitierend ist.

Wohlmöglich lässt sich diese Photoenzymkaskade durch den Einsatz eines anderen Photokatalysators ermöglichen, welcher im Stande ist Sauerstoff zu  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduzieren, jedoch die Sulfoxidation nicht katalysiert. Beispielsweise sind graphitische Kohlenstoffnitride ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) bekannt für die Reduktion von  $\text{O}_2$  zu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , besitzen jedoch im Vergleich zu  $\text{TiO}_2$  ein weniger oxidatives Valenzband und könnten sich somit in diesem Fall eignen.

Als alternative enzymatische Modellreaktion, welche nicht durch  $\text{TiO}_2$  selbst katalysiert wird, wurde die durch die *AaeUPO* katalysierte Hydroxylierung von Ethylbenzol zu (*R*)-1-Phenylethanol gewählt. Auch bei dieser Reaktion traten jedoch Limitierungen des Photoenzymatischen Systems auf. Beispielsweise ist bekannt, dass eine photokatalytische Oxidation von Phenylethanol zu Acetophenon möglich ist.<sup>[257]</sup> Allerdings wurde diese Überoxidation des Produkts kaum beobachtet und kann auch nicht eindeutig dem Photokatalysator zugeschrieben werden, da auch das Enzym in der Lage ist diese Reaktion durchzuführen.<sup>[15]</sup>

Eine weitere Problematik von  $\text{TiO}_2$  als Photokatalysator ist die beobachtete schnelle Enzyminaktivierung. Diese ist im photoenzymatischen System so stark ausgeprägt, dass sie nicht rein durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediiert sein kann, da die zur Verfügung gestellten Mengen an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu gering für eine so schnelle Inaktivierung wären. Eine reine UV-Inaktivierung ist ebenfalls auszuschließen, da der Photokatalysator das Licht sehr stark absorbiert und das Enzym somit kaum bestrahlt wird. Außerdem war die Inaktivierung in Anwesenheit von  $\text{TiO}_2$  stärker ausgeprägt als in dessen Abwesenheit (siehe Abbildung 48). Neben einer direkten photokatalytischen Oxidation können reaktive Radikale, wie die bei der photokatalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung entstehenden Hydroxyl- und Superoxidradikale (Vergleich Abbildung 3), ebenfalls für eine Enzyminaktivierung verantwortlich sein, weshalb deren Bildung genauer untersucht wurde.

In Abbildung 74 ist ein Vergleich der bestimmten von Superoxid- und Hydroxylradikal-Bildungsraten sowie die unter gleichen Bedingungen bestimmten Enzym-Inaktivierungsraten unter Variation der Lichtintensität dargestellt. Alle drei Raten steigen linear mit der Lichtintensität an, allerdings ist die Superoxid-Bildung um mehr als das 1000-fache erhöht gegenüber der Hydroxylradikalbildung welche nur etwa 5-mal größer als die Enzym-Inaktivierungsrate ist. Somit liegt es nahe, dass Hydroxylradikale, welche sowohl für die Oxidation diverser Aminosäuren bekannt,<sup>[164]</sup> als auch an der  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediierten Inaktivierung maßgeblich beteiligt sind (vgl. Abbildung 9),<sup>[168]</sup> den größten Anteil an der Enzyminaktivierung im photoenzymatischen System haben. Ein weiteres Indiz hierfür ist die erhöhte Hydroxylradikalbildung in Abwesenheit eines Opferreagenzes bei dem auch die Inaktivierung deutlich ansteigt, wohingegen die Superoxidbildung unter diesen Bedingungen geringer ist (siehe Tabelle 5). Hinzu kommt, dass eine Unterdrückung der



Superoxid Bildung durch den Einsatz der Superoxid-Dismutase, einem Enzym welches Superoxid zu Wasserstoffperoxid und Sauerstoff umsetzt, nicht zu einer Stabilitätserhöhung führt.<sup>[27]</sup>

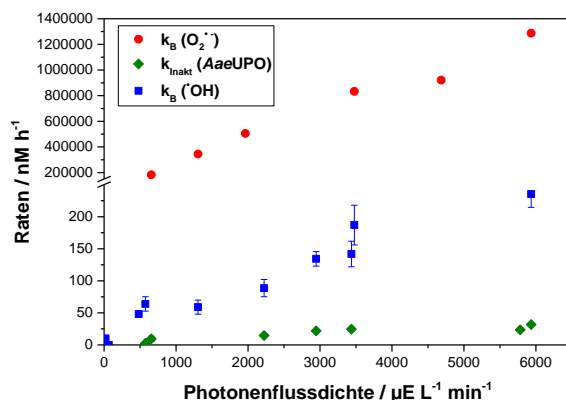


Abbildung 74: Auftragung der Bildungsraten an Hydroxyl- und Superoxidradikalen sowie der Enzym-Inaktivierungsraten in Abhängigkeit der Lichtintensität.<sup>[171]</sup>

Tabelle 5: Vergleich der kinetischen Daten der Photoenzymatischen Reaktionen und der unabhängig bestimmten  $\cdot\text{OH}$ - und  $\cdot\text{O}_2^-$ -Radikalbildungsraten mit unterschiedlichen Opferreagenzien. n. b. = nicht bestimmt.

Opferreagenz	$k_B((R)\text{-1-PE}) / \text{mM h}^{-1}$	TON	$k_{\text{Inakt}} / \text{nM h}^{-1}$	$k_B(\cdot\text{OH}) / \text{nM h}^{-1}$	$k_B(\cdot\text{O}_2^-) / 10^5 \text{nM h}^{-1}$
ohne	0,20	4 000	52	732 000	2,8
Methanol	0,46	40 000	9	240	11,4
Propan-2-ol	0,33	30 000	12	220	n. b.
2-Methylpropan-2-ol	0,46	31 000	17	530	n. b.

Wie in Kapitel 5.1 bereits diskutiert konnten bei der Wasserstoffperoxid-Bildung mit Methanol die höchsten Faraday'schen- und Photoneneffizienzen erreicht werden. Ebenfalls wurde keine Akkumulation von Folgeprodukten beobachtet, welche sich negativ auf das Reaktionssystem auswirken könnten (z. B. pH-Wert Veränderungen durch Carbonsäuren oder Aldehyde welche sich negativ auf die Enzymstabilität auswirken können), da die Oxidation der Folgeprodukte Formaldehyd und Formiat zu  $\text{CO}_2$  deutlich schneller verläuft als die des Methanols. Darüber hinaus wurde auch die niedrigste  $\cdot\text{OH}$ -Bildung und somit auch Enzyminaktivierung sowie die höchste Produktbildung im

photoenzymatischen System erreicht, weshalb nach dem Vergleich mit Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol bei den nachfolgenden Reaktionen stets Methanol als Elektronendonator verwendet wurde. Aus ökonomischer und ökologischer Sicht wäre zwar Wasser der ideale Elektronendonator, dieses eignet sich jedoch aufgrund der geringen Enzymstabilität nicht. Da Methanol theoretisch sechs Reduktionsäquivalente liefert und auch nur  $\text{CO}_2$  als Nebenprodukt bildet, welches das Reaktionsgemisch gasförmig verlässt, ist es der atomökonomischste Elektronendonator.

Im Folgenden wurden insbesondere Faktoren untersucht, welche Auswirkung auf die Enzymreaktion bzw. das gesamte photoenzymatische System haben. Hierbei wurde die Menge des Opferreagenzes, die Lichtintensität, die Temperatur und die Enzymkonzentration variiert. Parameter welche sich mutmaßlich hauptsächlich auf  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung auswirken, z.B. die  $\text{O}_2$ -Menge, wurden nicht erneut untersucht. Der pH-Wert wurde ebenfalls nicht erneut untersucht, da bei dem bekannten Optimum des Enzyms von pH 7 gearbeitet wurde. Trotzdem ist nicht auszuschließen, dass diese nicht untersuchten Parameter einen weiteren Einfluss neben der bereits untersuchten, veränderten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung haben.

In Abbildung 75 sind die mit unterschiedlichen Mengen an Opferreagenzien (Methanol, Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol) erreichten TON im Vergleich zu Wasser (ohne Opferreagenz) dargestellt.

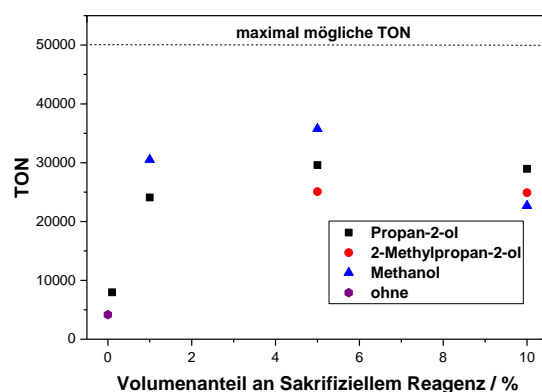


Abbildung 75: Abhängigkeit der katalytischen Produktivität (TON) der *AaeUPO* von der Art und Menge des Opferreagenzes.<sup>[171]</sup>

Die TON stellt ein Zusammenspiel aus Produktbildung und Enzyminaktivierung dar, wie später noch genauer erläutert wird. Im Fall von Propan-2-ol wurde mit zunehmender Konzentration eine Abnahme der Produktbildungsrate festgestellt (siehe Abbildung 49). Diese ist auf eine Oxidation von Propan-2-ol durch das Enzym zurückzuführen (vgl. Abbildung 106, Anhang). Je mehr Propan-2-ol vorhanden ist, desto ausgeprägter ist die enzymatische Oxidation des Alkohols und somit stehen weniger Oxidationsäquivalente ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) für die Oxidation von Ethylbenzol zur Verfügung. Da die Erhöhung der Propan-

2-ol-Menge gleichzeitig einen stabilisierenden Effekt auf das Enzym hat, sinkt die TON nicht ab. Insgesamt zeigte Methanol bei 5 Vol.-% die höchste TON, weshalb diese Konzentration für die weiteren Experimente verwendet wurde.

Wie bereits diskutiert, wurde mit einer Erhöhung der Lichtintensität auch die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung gesteigert. Da eine Erhöhung der Lichtintensität gleichzeitig auch zu einer erhöhten  $\cdot\text{OH}$ -Bildung führt und das Enzym zudem von UV-Licht inaktiviert werden kann, wurden die Lichtintensitätsabhängigkeit auch für das photoenzymatische System untersucht (Abbildung 50). Die sich daraus ableitbaren TON, Photoneneffizienzen, sowie  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Effizienzen sind in Abbildung 76 dargestellt. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Effizienz ergibt sich hierbei aus dem Quotienten der Produktbildungsrate zur  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstante und stellt somit dar, wie viel des photokatalytisch gebildeten Wasserstoffperoxids im Produkt wiederzufinden sind. Der exponentielle Abfall der Photoneneffizienz ist hierbei hauptsächlich äquivalent zur Wasserstoffperoxidbildung zu erklären (siehe Kapitel 5.1.1). Die nahezu lineare Abnahme der TON ergibt sich aus der gesteigerten Inaktivierung mit erhöhter Lichtintensität bei gleichzeitig nicht-linearer Steigerung der Produktbildung. Der Grund für die ebenfalls lineare Abnahme der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Effizienz mit gesteigerter Lichtintensität kann jedoch ebenso wie die stagnierte Produktbildung ab  $2223 \mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$  obwohl die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung weiterhin leicht zunimmt nicht eindeutig aufgeklärt werden. Möglich ist, dass durch den erhöhten oxidativen Stress durch  $\cdot\text{OH}$  das (Co-)Substrat weniger effizient vom Enzym umgesetzt wird.

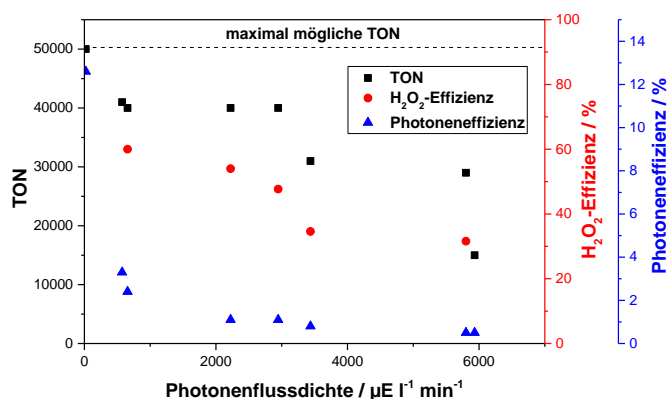


Abbildung 76: Abhängigkeit der katalytischen Produktivität (TON) der *AaeUPO*, der Photonen- sowie der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Effizienz von der Lichtintensität.<sup>[171]</sup>

Um auszuschließen, dass die Enzymmenge bei hohen Lichtintensitäten limitierend ist, wurde bei drei verschiedenen Lichtintensitäten, einer niedrigen, einer mittleren und einer hohen, die Enzymmenge variiert (siehe Abbildung 51). Hierbei wurde ein linearer Anstieg der Inaktivierungsrate mit der Enzymmenge festgestellt. Wohlmöglich liegt eine Inaktivierung 2. Ordnung vor, welche von der Enzymkonzentration und der  $\cdot\text{OH}$ -

Konzentration abhängt. Aufgrund der geringen Konzentrationen beider erscheint eine Abhängigkeit der Konzentration beider auf die Wahrscheinlichkeit einer Zusammenkunft beider Spezies logisch. Auch hier zeigte sich ein gleiches Sättigungsniveau der Produktbildung bei der mittleren und hohen Lichtintensität, die Enzymmenge ist somit bei hohen Lichtintensitäten nicht der limitierende Faktor.

Die in Abbildung 77 dargestellten TON und Photoneneffizienzen zeigen, dass die höchste TON bei niedriger Enzymkonzentration und moderater Lichtintensität erreicht werden kann. Die höchsten Photoneneffizienzen werden hingegen, wie schon bei der Wasserstoffperoxidbildung bedingt durch die inhomogene Beleuchtung des Reaktors, mit den geringsten Photonenströmen erreicht. Dies zeigt, dass eine genaue Abstimmung des Photo- und des Enzymsystems nötig ist, wobei eine gleichzeitige Optimierung von Produktbildungsrate, Photoneneffizienz und TON nicht möglich ist und ein Kompromiss gefunden werden muss.

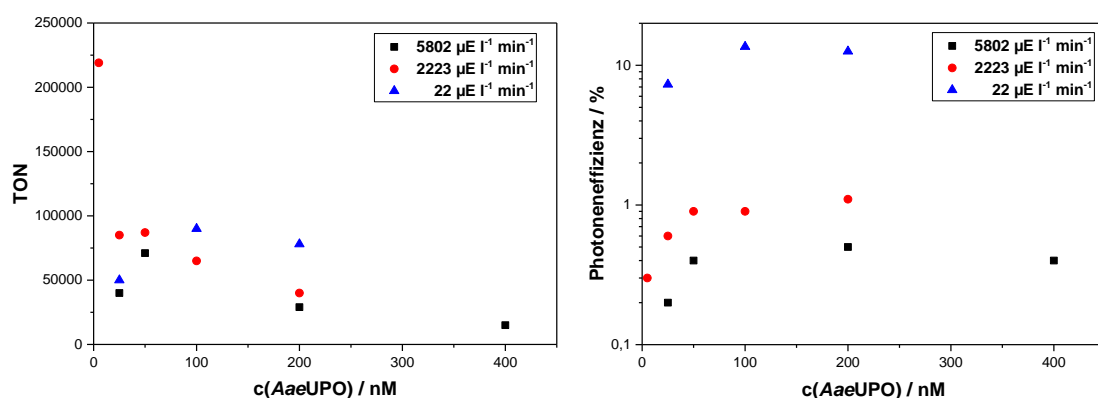


Abbildung 77: Abhängigkeit Photoneneffizienz von der Enzymmenge bei drei verschiedenen Lichtintensitäten. Abhängigkeit der katalytischen Produktivität (TON) der *AaeUPO* von der Enzymmenge bei drei verschiedenen Lichtintensitäten.<sup>[171]</sup>

Durch Erhöhung der Temperatur konnte, wie in Kapitel 5.1.1 ausführlich diskutiert, die photokatalytische Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gesteigert werden. Daher wurde untersucht, inwieweit dies auch im photoenzymatischen genutzt werden kann (siehe Abbildung 52). Mit steigender Temperatur steigt die Produktbildungsrate und somit auch die Photoneneffizienz, wie in Abbildung 78 gezeigt. Auch hier das Zusammenspiel zwischen Produktbildung und Enzyminaktivierung auf die TON deutlich. Die Enzyminaktivierung steigt mit der Temperatur bis  $40^\circ\text{C}$  leicht an, was zu einer verminderten TON führt, da die zwar erhöhte Produktbildung nicht ausreichend ist um dies auszugleichen. Bei  $50^\circ\text{C}$  ist die thermische Enzyminaktivierung<sup>[258]</sup> so stark ausgeprägt, dass es nicht sinnvoll erscheint das Enzym bei dieser Temperatur einzusetzen. Zwar ist die initiale Produktbildung sehr

hoch, jedoch wird nur sehr wenig Produkt pro Enzym gebildet, wodurch große Mengen an Enzym verschwendet werden.

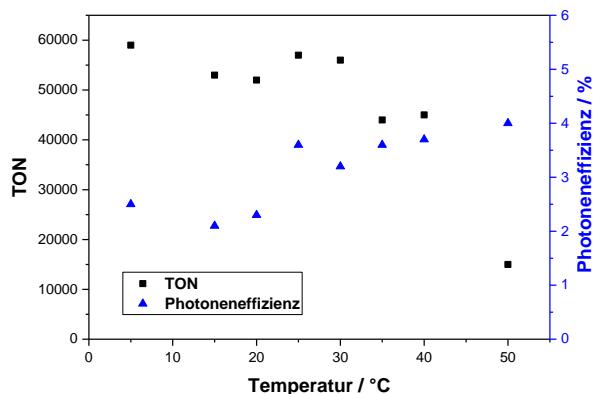


Abbildung 78: Temperaturabhängigkeit der katalytischen Produktivität (TON) der *AaeUPO* und Photoneffizienz bei der photoenzymatischen Hydroxylierung von Ethylbenzol.<sup>[171]</sup>

Um ein deutlicheres Bild des Zusammenspiels der Produktbildung und der Enzyminaktivierung zu erhalten wurde deren Quotient gebildet, was im Folgenden als theoretische TON bezeichnet wird, da es einer Abschätzung der TON entspricht. Zwar entspräche der Quotient nur dann exakt der TON, solange die Produktbildung unabhängig von der aktiven Enzymmenge ist. Dies ist bei geringen Enzymmengen oder einer stark ausgeprägten Inaktivierung nicht mehr der Fall, wie zuvor gezeigt. Dennoch kann auf diesem Weg die TON abgeschätzt werden und ist somit für ein Optimierungsscreening gut geeignet, da die beiden Raten bereits nach etwa drei Stunden bestimmt werden können und somit ein deutlicher Zeitgewinn erreicht werden kann. In Abbildung 79 sind für die zuvor gezeigten Versuche die theoretischen gegen die am Ende der Reaktion ermittelten katalytischen Produktivitäten dargestellt. In den meisten Fällen wird eine gute Korrelation zwischen tatsächlicher TON und theoretischer TON erreicht. Jedoch wird die TON durchgängig leicht überschätzt, da im Verlauf jeder Reaktion die Enzymmenge limitierend wird und die Produktbildung während der Reaktion somit gegen Ende nicht mehr linear verläuft. Die exakte Beschreibung der TON durch den Quotienten gilt somit nur im Bereich der linearen Produktbildung.

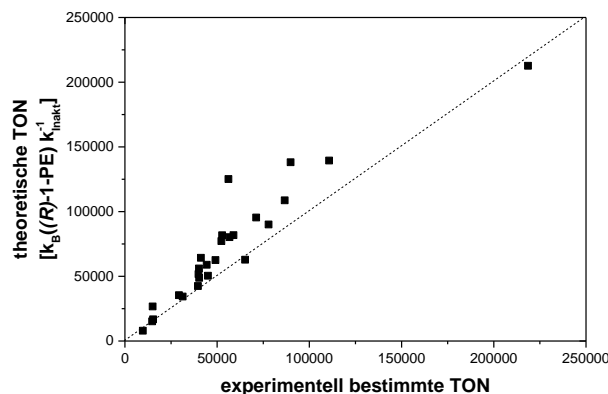


Abbildung 79: Auftragung der theoretischen katalytischen Produktivität (TON) berechnet aus dem Quotienten der Produktbildungsrate zur Inaktivierungsrate gegen die experimentell bestimmte TON. Die gestrichelte Linie markiert die Winkelhalbierende, bei der die berechnete und die bestimmte TON gleich sind.<sup>[171]</sup>

Insgesamt konnten durch das Verständnis der Reaktionsparameter in unabhängigen Versuchen bereits eine TON von bis zu 220.000, eine Produktivität von bis zu  $0,9 \text{ mM h}^{-1}$  (entspricht  $2,6 \text{ g l}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) und eine Photoneneffizienz von 13,6 % erreicht werden. Diese Ergebnisse sind vielversprechend für eine mögliche Anwendungen des photoenzymatischen Systems, bleiben jedoch noch leicht hinter denen der dafür komplexeren enzymatischen und elektrochemischen Methoden zurück (vgl. Tabelle 1). Durch das gewonnene Verständnis der Enzyminaktivierung ist es möglich Konzepte für eine Minimierung der Enzyminaktivierung zu entwickeln. Neben thermischer Inaktivierung des Enzyms, welche jedoch erst bei Temperaturen größer  $40 \text{ °C}$  relevant wird, sind hauptsächlich  $\cdot\text{OH}$  Ursache, weshalb zukünftig Strategien zur Vermeidung photokatalytisch gebildeter  $\cdot\text{OH}$  nötig sind, um Photoenzymreaktionen noch effizienter zu gestalten. Beispielsweise könnten andere Katalysatoren welche eine Zwei-Elektronen-Oxidation von Wasser ermöglichen, wie Bismuthvanadat ( $\text{BiVO}_4$ ),<sup>[87]</sup> evaluiert werden. Außerdem könnte es möglich sein die geringe mittlere freie Weglänge von  $\cdot\text{OH}$  in wässriger Lösung von etwa 9 nm zu nutzen.<sup>[259]</sup> Durch eine räumliche Trennung von Photokatalysator und Enzym, beispielsweise mittels Immobilisierung, könnte eine erhöhte Enzymstabilität erreicht werden.

Darüber hinaus wurde mit 4-Ethylbenzoesäure ein neues Substrat gefunden, welches sich aufgrund seiner gegenüber Ethylbenzol verbesserten Wasserlöslichkeit gut für eine kinetische Modellierung eignet (siehe Abbildung 53). Zusätzlich hat die Benzoesäure als Substrat den Vorteil, dass keine Extraktion stattfinden muss, da das Reaktionsgemisch nach Entfernung von  $\text{TiO}_2$  direkt auf die HPLC aufgegeben werden kann. Hierdurch wird eine weitere potentielle Fehlerquelle eliminiert. Bei der Verwendung von Carbonsäuren als Substrate sollte jedoch noch untersucht werden, wie sich die Adsorption auf  $\text{TiO}_2$  auswirkt. Generell ist die Adsorption von Carbonsäuren<sup>[260]</sup> und speziell Benzoesäuren<sup>[261]</sup> stark ausgeprägt, was das leichte Massenbilanzdefizit zu Beginn der Reaktion erklären

würde. Mit einer TON von 210.000, einer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Effizienz von über 50 %, sowie einer Produktbildungsrate von  $0,3 \text{ mM h}^{-1}$  bei einer Photoneneffizienz von 0,6 % konnten bereits vielversprechende Ergebnisse erzielt werden.

Neben einer möglichst hohen TON sollte auch eine schnelle Produktbildung erreicht werden. Als Vergleich der hier erreichten Werte kann beispielsweise die von Kluge *et al.*<sup>[262]</sup> beschriebene Wechselzahl (*engl. turnoverfrequency*, TOF) für die Hydroxylierung von Ethylbenzol mittels *AaeUPO* von  $409 \text{ s}^{-1}$  herangezogen werden. Für die verwendete Enzymkonzentration von 8,4 nM ergibt sich eine maximale Produktbildungsrate von  $12,4 \text{ mM h}^{-1}$ . Dies zeigt, dass mit den in dieser Arbeit eingesetzten Enzymmengen theoretisch viel höhere Produktbildungsraten möglich wären. Somit müssten die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstanten deutlich erhöht werden, um dieser Limitierung entgegenzuwirken. Dies wird noch deutlicher in Bezug auf die Michaelis-Menten-Konstante ( $K_M$ ) der *AaeUPO* für  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welche mit Benzylalkohol als Substrat mit über 1 mM beschrieben ist.<sup>[157,192]</sup> Diese Konzentrationen werden im hier vorgestellten photokatalytischen System deutlich unterschritten., weshalb das Enzym unter seinen Möglichkeiten verbleibt. Deswegen sollte zukünftig nicht nur nach Katalysatoren mit einer geringeren  $\cdot\text{OH}$ -Bildung geforscht werden, sondern gleichzeitig auch noch Strategien verfolgt werden, um die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung zu erhöhen. Dies könnte einerseits durch effizientere Katalysatoren, aber auch durch eine intensivere und gleichzeitig homogene Lichtverteilung im Reaktor, z.B. durch interne Beleuchtung, erreicht werden.

### 5.3 Wireless Light Emitter

In diesem Unterkapitel wird zunächst auf die Vorteile und Möglichkeiten des WLE-Systems selbst eingegangen, bevor die durchgeführten Arbeiten der Beschichtung und Anwendung der WLE für die photokatalytischen Reaktionen diskutiert sind.

#### 5.3.1 Vorteile, Möglichkeiten und Wirtschaftlichkeit der WLE

Die Maßstabsvergrößerung von Photoreaktoren stellt aufgrund der hohen Absorption der eingesetzten Photokatalysatoren und der daraus resultierenden geringen Eindringtiefe des eingestrahnten Lichts eine große Herausforderung dar. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben gibt es zwei Strategien diese zu umgehen. Reaktoren mit einem hohen Oberfläche-zu-Volumenverhältnis wie Fallfilm- oder (Mikro-) Flussreaktoren bieten die Möglichkeit einer effizienten Belichtung, benötigen jedoch meist sehr große Flächen bei der Maßstabsvergrößerung. Zudem stellt der Betrieb mit heterogenen Katalysatoren eine Herausforderung dar.<sup>[126,263]</sup> Die zweite Möglichkeit dem Problem entgegen zu treten ist die interne Beleuchtung von Reaktoren. Die bisherigen Konzepte hierzu, wie beispielsweise Reaktoren mit Tauchlampen,<sup>[131]</sup> Lichtleiterfasern,<sup>[130]</sup> mittels Piezoeffekts durch Ultraschall angetriebene LEDs<sup>[135]</sup> oder durch Mikrowellen angeregte elektrodenlose

Entladungslampen<sup>[133]</sup> stellen derzeit noch eine große technische Herausforderung bei der Umsetzung im großen Maßstab dar.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein neues Konzept zur internen Beleuchtung mittels induktiv angetriebener LEDs, sogenannter Wireless Light Emitter (WLE), untersucht. Diese umgehen sowohl das Problem des Kontakts nach außen, wie beispielsweise bei Tauchlampen vorhanden, schließen somit Kurzschlüsse aus und erleichtern den Tausch von defekten Leuchten. Im Vergleich zu den mittels Ultraschall oder Mikrowellen angetriebenen drahtlosen Lampen bieten WLE die Möglichkeit klassische Reaktoren mit einer simplen Aufrüstung von externen Spulen nutzbar zu machen. Somit ist diese Technik sowohl für große als auch für kleine Maßstäbe attraktiv, was einen Weiterentwicklungsprozess deutlich vereinfacht, da er nicht ausschließlich im großen Maßstab stattfinden muss. Außerdem bedeutet eine Maßstabsvergrößerung lediglich ein *scale-up* von bekannten Komponenten, wie Reaktor und Spulen, in Kombination mit einem *numbering-up* der Lichtquellen. Darüber hinaus eignet sich die WLE-Technik sowohl für einen Batch, als auch einen kontinuierlich geführten Betrieb und erreicht bereits eine nahezu homogene Ausleuchtung von Blasensäulenreaktoren.<sup>[34]</sup>

Insgesamt bietet die Technik ein großes Potential für eine Intensivierung von Photoprocessen. Um dies zu verdeutlichen sind in Abbildung 80 die Kennzahlen Leistungsdichte, Oberfläche und Anzahl der in dieser Arbeit verwendeten WLE in Abhängigkeit des Füllfaktors dargestellt. Der maximale FF von 74 % wäre bei einer Anordnung der WLE als dichteste Kugelpackung erreichbar. Der Vergleich der der mittels chemischer Aktinometrie bestimmten ( $P_{\text{exp}}$ ) mit der nominellen Bestrahlungs-Leistungsdichte ( $P_{\text{max}}$ ; Angabe aus dem Datenblatt des Herstellers<sup>[264]</sup>) zeigt, dass die erreichte Lichtmenge etwa einem Zehntel der theoretisch erreichbaren entsprach. Allerdings lässt sich dies zum größten Teil dadurch erklären, dass die WLE am mit der minimal möglichen Spannung der Sendespulen betrieben wurden. Somit ist es durch eine Erhöhung dieser, und somit des Stroms in den Empfängerspulen, möglich höhere Lichtintensitäten zu erreichen. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass ein Verlust von etwa 10 bis 15 % durch die Absorption und Streuung der Hülle der WLE ebenso nicht zu umgehen ist wie der Fakt, dass die WLE nicht kontinuierlich (*cw*, engl. *continuous wave*) sondern gepulst betrieben werden und somit maximal die Hälfte der Zeit leuchten. Allerdings ist es bei vielen LEDs möglich diese bei einem Pulsbetrieb mit einem deutlich höheren maximalen Strom zu betreiben, was wiederum den emittierten Photonfluss erhöht. Somit ist es schwer eine pauschal geltende Vorschrift für die Vergleichbarkeit von Leistungskennzahlen zu definieren, weshalb im Folgenden für einen Vergleich mit anderen Lichtquellen die Herstellerangaben genutzt werden. Ebenfalls dargestellt ist geometrische belichtete Oberfläche ( $A_{\text{geo}}$ ) der WLE in Abhängigkeit des FF, welche direkt proportional zur jeweiligen Katalysatoroberfläche ist. Da die echte Katalysatoroberfläche von Art und Beschichtung des jeweiligen Katalysators abhängt, bietet  $A_{\text{geo}}$  eine unabhängige Vergleichsmöglichkeit zu



anderen Reaktortypen. Wie bereits für die Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und die photoenzymatischen Reaktionen gezeigt, sind die ausgewählten Kennzahlen Lichtintensität und Katalysatormenge für photokatalytische Prozesse von großem Interesse.

Bei der Betrachtung der Kennzahlen in Bezug auf den FF gibt es zwei Volumina die unterschieden werden können. Einerseits ist das Reaktorvolumen selbst entscheidend, insbesondere bei der Bestimmung der Größe eines benötigten Reaktors beispielweise für einen Vergleich mit den flächenintensiven Reaktoren. Für die Intensivierung der jeweiligen Reaktion ist jedoch der Bezug auf das Lösemittelvolumen entscheidend, welches durch das eingenommene Volumen der WLE selbst deutlich geringer ist als das Reaktorvolumen.

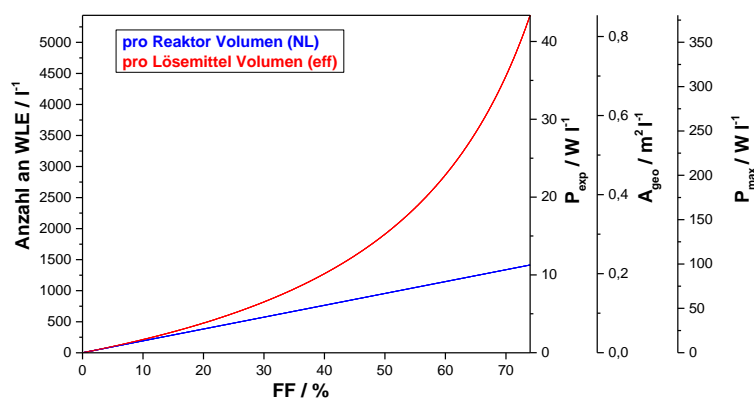


Abbildung 80: Darstellung der berechneten Kennzahlen experimentell bestimmte ( $P_{\text{exp}}$ ) und nominelle ( $P_{\text{max}}$ ) Bestrahlungs-Leistungsdichte, belichtete Oberfläche ( $A_{\text{geo}}$ ) und Anzahl der WLE jeweils pro Liter in Abhängigkeit des Füllfaktors (FF) bezogen auf das Reaktorvolumen sowie Lösemittelvolumen.

Bezogen auf das Reaktorvolumen erhöhen sich alle Kennzahlen linear mit dem FF. In der Regel wird man jedoch bei einem gegebenen Reaktor, welcher ein konstantes Volumen besitzt, durch Erhöhung der Anzahl der WLE auch die Reaktionslösemittelmenge verringern. Dies führt zu einem exponentiellen Anstieg der Kennzahlen mit dem FF und bringt somit eine deutliche Intensivierung der Lichtintensität und Katalysatoroberfläche.

Bei einem Vergleich der Leistungsdichte mit herkömmlichen Lampen, beispielsweise einer Mitteldruck-Quecksilberdampf Lampe mit 300 W elektrischer Leistung sollte stets beachtet werden, dass dies nur etwa 94 W Lichtleistung bedeutet und davon nur etwa ein Viertel im UVA Bereich liegt.<sup>[197]</sup> Auch bei einer Halogenlampe sind weniger als 5 % des emittierten Lichts im UV-Bereich.<sup>[170]</sup> Hinzu kommt, dass dieses Licht dann noch in einen Reaktor eingekoppelt werden muss, was mit zusätzlichen Verlusten verbunden ist, wohingegen sich die hier angegebenen Leistungen bereits auf die gemessene Lichtleistung innerhalb eines Reaktors beziehen.

Ein weiterer wichtiger Faktor der berücksichtigt werden sollte, ist die stete Entwicklung im Bereich der LEDs, wodurch bereits jetzt wesentlich leistungsstärkere UVA-LEDs verfügbar sind. Beispielsweise wurde für den höchsten hier gezeigten Füllfaktor von 27 % eine Leistungsdichte von  $8 \text{ W l}^{-1}$  bestimmt. Nominell wären  $50 \text{ W l}^{-1}$  möglich, wenn man die LED bis zur maximalen Leistung betrieben hätte. Die nächste WLE-Generation ist bereits mit einer LED (896-SST10UVA130E365, Luminus) mit mehr als zehnfacher nomineller Leistung geplant, wobei beispielsweise für den höchsten hier gezeigten Füllfaktor nominell bis zu  $550 \text{ W l}^{-1}$  möglich wären. Durch geometrische Änderungen beispielsweise mehrere LEDs pro WLE könnten noch höhere Leistungsdichten erreicht werden. Zudem sind bereits LEDs mit einer nominellen Lichtleistung von 8 W (z. B. SBM-120-UV-F34-H365-22, Luminus) erhältlich, was nochmals einer zehnfachen Erhöhung entsprechen würde, auch wenn diese LED minimal zu groß für die aktuellen Abmessungen der WLE ist und somit eine kleine Anpassung nötig wäre. Dies zeigt, dass zukünftig noch deutlich höhere Kennzahlen zu erwarten sind.

Bei solch hohen Leistungsdichten spielt die Effizienz der LED jedoch eine große Rolle. Da der Verlust direkt in Wärme übergeht müssen Strategien entwickelt werden diese aus der WLE selbst, aber auch aus dem Reaktor, abzuführen. Ebenfalls verbleibt es fraglich ob immer höhere Lichtintensitäten stets hilfreich sind. Wie beispielsweise für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung gezeigt kann eine höhere Lichtintensität zu einer schlechteren Photoneneffizienz führen, auch wenn dem teilweise durch eine erhöhte Katalysatormenge entgegengewirkt werden konnte ist es möglich, dass es eine reaktionsspezifische optimale Lichtintensität gibt.

Die Betrachtung der Effizienz des Systems in Form der Strom-zu-Licht-Effizienz (WPE, *engl. wall plug efficiency*) von gerade einmal 0,5 % ist im Vergleich zu literaturbekannten Werten noch sehr gering. Beispielsweise konnte durch Optimierung bereits eine Gesamteffizienz aus Verstärker (bis zu 91 %) und Energieübertragung (bis zu 84 %) von 76 % erreicht werden.<sup>[265]</sup> Hinzu kommt die stete Entwicklung der LEDs welche bereits über 80% Effizienz aufweisen können.<sup>[266]</sup> Somit könnte jetzt bereits eine WPE von 60 % erreicht werden, wobei zu erwarten ist, dass die LED-Effizienzen zukünftig noch weiter steigen.<sup>[267]</sup>

Für eine industrielle Anwendung der Technik könnten neben der Effizienz weitere Faktoren von Interesse sein. Um das System möglichst universell für verschiedenen Reaktionstypen einsetzen zu können, muss der verwendete Kunststoff stabil gegenüber den jeweiligen Lösemitteln sein. Das hier verwendete COP weist zwar gute optische Eigenschaften auf und ist chemikalienbeständiger als beispielsweise das vorher verwendete Polycarbonat. Um die Beständigkeit weiter zu erhöhen könnten beispielsweise fluorierte und dennoch UV-transparente Kunststoffe wie FEP, ETFE oder PTCFE verwendet werden. Allerdings ist nicht klar, ob sich einer dieser Kunststoffe beschichten lässt, wobei auch der

Einsatz unbeschichteter WLE in einer Photokatalysator-Suspension eine interessante Möglichkeit darstellen könnte. Des Weiteren spielen natürlich die Kosten der WLE als auch die eines Reaktor Um- oder Neubaus eine entscheidende Rolle. Die hier verwendeten WLE sind mit Stückkosten von 31,78 € sehr teuer, wobei mehr als 80 % hiervon der LED zuzuschreiben ist.<sup>[197]</sup> Die Herstellungskosten der WLE können bei hohen Stückzahlen ebenso vernachlässigt werden wie die Kosten der weiteren Bauteile (Kunststoffhülle, Spule, Platine). Somit werden die Kosten zukünftig im Wesentlichen durch die LED Kosten bestimmt, welche in den vergangenen Jahren, wie nach dem *Haitz's law* vorhergesagt,<sup>[267]</sup> einen deutlichen Abwärtstrend aufwiesen und Preise von deutlich weniger als einem Euro pro LED erwartet werden können. Die Kosten für einen Reaktor können zwar nicht vernachlässigt werden, dafür aber die für eine Rüstung mit Spulen und Verstärker. Zwar müssen die Verstärker für eine effiziente Energieübertragung für jeden Reaktor neu ausgelegt werden, wenn man sich jedoch die Entwicklung im Bereich Laden von *Smartdevices* anschaut, welche ebenfalls auf RIC im gleichen Frequenzbereich beruht, wird ersichtlich, dass die Bauteile sehr günstig sind. Durch weitere Synergieeffekte ist zu erwarten, dass zukünftig kaum Kosten für die Reaktorumrüstung entstehen. Aufgrund der hohen Lebensdauer von LEDs von deutlich über 20.000 Stunden liegen bereits heute die Kosten pro Photon im UVA-Bereich unter denen von anderen Lichtquellen.<sup>[268]</sup> Durch die stete Entwicklung in diesem Bereich ist zu erwarten, dass schlussendlich für einen Prozess im wesentlichen Stromkosten pro Produkt von Interesse sein werden. Somit werden die WPE und die Photoneneffizienz letztendlich den Großteil der Prozesskosten bestimmen.

### 5.3.2 Beschichtung und Anwendung der WLE

Das Ziel der hier gezeigten Ergebnisse war es eine komplett integrierte mobile Einheit aus Lichtquelle und Photokatalysator zu entwickeln und diese für die photokatalytische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung gekoppelt an eine enzymatische Reaktion einzusetzen. Hierfür war es zunächst nötig, ein geeignetes Beschichtungskonzept zu entwickeln.

Zum Schutz der Polymerhülle vor einer photokatalytischen Oxidation wurde zunächst  $\text{SiO}_2$  als transparente Schutzschicht aufgebracht, welche gleichzeitig als Haftvermittler fungierte. Um eine noch bessere Anhaftung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel zu erreichen wurde darüber hinaus Ti reaktiv abgeschieden um eine gleichmäßige dünne  $\text{TiO}_x$ -Schicht zu erhalten. Schlussendlich wurde der Photokatalysator mittels einer Tauchbeschichtung aufgebracht. Diese Methode wurde gewählt um eine nicht mehr transparente Schicht zu erhalten, so dass das gesamte Licht vom Photokatalysator absorbiert wird und kein Licht in das Reaktionsmedium eindringt. Hierbei war es zudem wichtig, eine Methode zu wählen welche keinen weiteren Kalzinierungsschritt benötigt, da der Kunststoff eine Wärmeverformungstemperatur von 120 °C besitzt. Somit sind beispielsweise Sol-Gel-Techniken nicht möglich. Aus diesem Grund wurden photoaktive Nanopartikel als Ausgangsmaterial

gewählt, welche lediglich auf der WLE mittels des Tauschbeschichtungsschritts immobilisiert wurden. Viele andere Beschichtungsmethoden, wie Siebdruck oder Rakelverfahren, schieden zudem aufgrund der nicht planaren Oberfläche der WLE aus.

Die optischen Eigenschaften der einzelnen Beschichtungen konnten wie gewünscht erreicht werden (siehe Abbildung 57). Zum einen konnte eine hohe Transmission durch die zudem sehr gleichmäßige und vollständig deckende  $\text{SiO}_2$ -Schicht erreicht werden, sodass der Photokatalysator mit über 90 % des emittierten Lichts bestrahlt werden konnte. Zum anderen konnte bei einer Wellenlänge von 365 nm kein transmittiertes Licht durch die Photokatalysatorschicht gemessen werden, sodass die Bestandteile der Lösungen nicht mit UV-Licht bestrahlt wurden.

Allerdings wies die  $\text{TiO}_2$ -Schichtdicke keine Homogenität auf und nach jeder Reaktion konnte eine zunehmende Ablösung des Photokatalysators beobachtet werden. Dennoch konnte auch nach neun konsekutiven Reaktionen kein Aktivitätsverlust festgestellt werden. Zudem konnte die Beschichtung durch eine Behandlung im Ultraschallbad selektiv entfernt und anschließend durch wiederholten Tauchbeschichtung vollständig regeneriert werden. Zukünftig sollte jedoch die Entwicklung einer stabileren Schicht im Fokus stehen, da die Ablösung bereits im Festbettmodus sehr deutlich war und in einem fluidisierten Betrieb durch Stöße der WLE ein verstärkter Abrieb zu erwarten ist. Um dies zu erreichen könnte sowohl die Tauchbeschichtungsprozedur optimiert, als auch andere Beschichtungsmethoden, zum Beispiel Sprayverfahren, evaluiert werden. Eine weitere Möglichkeit würde eine lokale, kurzzeitige Kalzinierung, beispielsweise durch Laserimpulse, darstellen, da hierdurch der Einsatz weiterer Beschichtungsverfahren ermöglicht werden würde. Jedoch sind solche Kalzinierungsverfahren bis jetzt nicht bekannt.

Die beobachtete exponentielle Erhöhung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildungskonstante mit steigendem FF (vgl. Abbildung 59) könnte aus der gleichzeitigen Erhöhung der Lichtintensität und der  $\text{TiO}_2$  Menge, und somit der katalytisch aktiven Oberfläche, mit steigendem FF resultieren. Zusätzlich könnte sich auch die homogenere Verteilung der WLE im Reaktor positiv auswirken. Somit kann trotz der Massentransportlimitierung durch die Immobilisierung des Photokatalysators eine höhere Reaktionsrate durch mehr WLE erreicht werden.

Für die photoenzymatischen Reaktionen stellte sich das für die Hülle der WLE verwendete Cycloolefinpolymer als problematisch heraus, da sich der Kunststoff in Ethylbenzol auflöst. Dies konnte auch durch die  $\text{SiO}_2$ -Beschichtung nicht verhindert werden, da sich die seitliche Schweißstelle der WLE aufgrund ihrer Unebenheiten, welche aus dem Spritzgussverfahren resultieren, als nicht gut beschichtbar herausstellte. Deswegen wurde ebenfalls 4-Ethylbenzoesäure als Substrat eingesetzt, welches sich in 10 mM Konzentration im Puffer löste und somit keine zweite Phase nötig war und die Kunststoffhülle unbeschädigt blieb. Zukünftig sollten dennoch, wie bereits im vorangehenden Kapitel

diskutiert, der Einsatz von chemikalienbeständigeren Kunststoffen als Hülle evaluiert werden.

Um die Effizienz des WLE-Systems bewerten zu können wurde ein Vergleich zwischen externer und interner Beleuchtung mit beschichteten WLE anhand der Bildung von Wasserstoffperoxid und der photoenzymatischen Hydroxylierung von 4-Ethylbenzoesäure aufgestellt (siehe Tabelle 6). Hierbei wurde versucht die Reaktionsbedingungen nach Möglichkeit gleich zu gestalten, wobei die Photonenflussdichte, die Katalysatoroberfläche und das Reaktionsvolumen nicht exakt identisch gestaltet werden konnten. Während die Photonenflüsse und Volumina mit  $1458 \mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ , 14 ml (extern) zu  $1438 \mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ , 20 ml (intern) den Vergleich kaum beeinflussen sollten, erschwert der auf den WLE immobilisierte Katalysator die Vergleichbarkeit. Zwar wurde in beiden Fällen eine Katalysatorkonzentration von  $1 \text{ g l}^{-1}$  eingesetzt, jedoch ist anzunehmen, dass durch die Beschichtung die zugängliche Oberfläche deutlich geringer ist im Vergleich zu suspendierten Nanopartikeln.

Tabelle 6: Vergleich des extern beleuchteten Reaktorsystems mit den beschichteten WLE bei nahezu gleichem Photonenfluss und gleicher Katalysatormenge.

Beleuchtung	$k_B (\text{H}_2\text{O}_2)$ /mM h <sup>-1</sup>	$\zeta$ /%	$k_B (\text{R-1-PE})$ /mM h <sup>-1</sup>	$\zeta$ /%	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Eff. /%	$k_I(\text{AaeUPO})$ /mM h <sup>-1</sup>	TON x10 <sup>3</sup>
Extern	0,55	1,3	0,28	0,6	50,9	0,73	210
WLE	0,31	0,7	0,12	0,3	38,7	1,24	74

Bei dem Vergleich ist festzustellen, dass die extern beleuchtete Variante durchweg bessere Ergebnisse lieferte. Dies kann an der bereits erwähnten geringeren zugänglichen Oberfläche im Fall der WLE liegen. Zudem bewegen sich die Nanopartikel in Suspension selbst, während der Katalysator im Fall der WLE an einer Stelle verhartet. Hieraus resultiert ein schlechterer Massentransport, welcher die Wasserstoffperoxidbildung verlangsamen kann. Für eine bessere Vergleichbarkeit sollte zukünftig die Oberfläche beispielsweise mittels Argon-Physisorption bestimmt werden.

Weiterhin ist jedoch zu berücksichtigen, dass in dem hier verwendeten WLE-Reaktoraufbau eine höherer Photonenfluss nicht möglich war. Dies ist sowohl durch die Begrenzung der Lichtintensität der einzelnen LEDs als auch der Reaktorgeometrie, welche keine höherer Füllfaktoren zuließ, begründet. Allerdings sollte der Vorteil eine besseren Lichtverteilung durch die WLE erst bei höheren Intensitäten zum Tragen kommen, da die Limitierung durch eine inhomogene Lichtintensität sich erst bei größeren Photonenflüssen auf die Wasserstoffperoxid-Bildungskonstante auswirkt, wie in Kapitel 5.1.1 bereits diskutiert (siehe ebenfalls Abbildung 37). Ebenfalls wurden die WLE aufgrund der geringen

Stabilität der Beschichtung als Festbett eingesetzt, eventuell könnte durch eine Fluidisierung der WLE ein besserer Massentransport erreicht werden.

Die verminderte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung wirkt sich auch auf die enzymatische Reaktion aus, welche eine nur etwa halb so schnelle Produktbildung lieferte. Die verminderte  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Effizienz spricht ebenfalls für den schlechteren Massentransport, in diesem Fall des an der Katalysatoroberfläche gebildeten  $\text{H}_2\text{O}_2$  zum Enzym. Interessant ist jedoch, dass die Inaktivierungsrate des Enzyms im Fall der WLE-Reaktion um etwa das 1,7-fache erhöht ist und sich somit eine fast dreifach niedrigere TON ergibt. Somit konnte keine Stabilitätssteigerung durch Abschattung des Enzyms erreicht werden, was untermauert, dass die Inaktivierung durch Licht im photoenzymatischen System kaum eine Rolle spielt, auch wenn ohne Photokatalysator eine ausgeprägte UV-induzierte Inaktivierung beobachtet wurde. Die schnellere Inaktivierung im Fall der WLE-Beleuchtung könnte darauf zurückzuführen sein, dass ungenutztes Enzym schneller inaktiviert wird, ähnlich wie bereits bei der Enzymengenabhängigkeit beschrieben. Dies unterstreicht nochmals die Notwendigkeit der genauen Abstimmung des Photo- und Enzymsystems.

Insgesamt sind die hier vorgestellten Ergebnisse nur als *proof-of-principle* der Funktion des WLE-Systems anzusehen. Da dieses System, im Gegensatz zu extern beleuchteten, grundsätzlich skalierbar ist, bilden die Arbeiten eine Grundlage für eine mögliche Intensivierung von diversen Photoreaktionen.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein photoenzymatisches System bestehend aus *in situ* Wasserstoffperoxid-Darstellung durch Reduktion von Sauerstoff über UV-belichtetem Titandioxid gekoppelt an eine enzymatische Oxidationsreaktion mit einer Peroxygenase, der AaeUPO, entwickelt. Außerdem wurde die grundsätzliche Anwendbarkeit von Wireless Light Emitttern in der Photokatalyse als prinzipiell skalierbares Reaktorsystem anhand der photoenzymatischen Reaktion gezeigt.

Zunächst wurde die photokatalytische Reduktion von Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid bei Oxidation von Wasser oder einem Opferreagenz getrennt betrachtet. Die Parameter Lichtintensität, Katalysatormenge, Sauerstoffkonzentration, pH, Temperatur sowie Art und Menge eines Opferreagenzes wurden untersucht, um optimale Bedingungen zu identifizieren. Allgemein wurde festgestellt, dass ein schwach basischer pH, eine moderate Menge an Opferreagenz (für Propan-2-ol 10 Vol.-%), eine hohe Temperatur, Lichtintensität und Katalysatormenge sowie ein hoher Sauerstoffgehalt förderlich für die Bildung von Wasserstoffperoxid sind. Während die Abbaukonstante mit der Zugabe eines Opferreagenzes stark absank, stieg sie jedoch stark mit der Temperatur und dem pH an. Insgesamt konnte durch das gewonnene Verständnis der Parametereinflüsse mit 19,8 % die höchste bislang beschriebene Photoneneffizienz mit unmodifiziertem Titandioxid erreicht werden.

Darüber hinaus wurde eine Änderung der Reaktionsordnung der Wasserstoffperoxidbildung mit der Lichtintensität beobachtet. Da die Ordnung von etwa 1 bei niedrigen zu 0,2 bei höheren Lichtintensitäten absank, führte dies zu einem deutlichen Effizienzverlust bei hoher Lichtintensität. Dieser konnte durch Erhöhung der Katalysatormenge entgegengewirkt werden, sodass auch bei hoher Lichtintensität die Reaktionsordnung auf bis zu 0,7 anstieg. Somit konnte auch bei hohen Bildungskonstanten ( $83 \mu\text{M min}^{-1}$ ) eine akzeptable Photoneneffizienz von 2,9 % erreicht werden. Diese beobachtete Kreuzabhängigkeit der Wasserstoffperoxidbildung von Lichtintensität und Katalysatormenge diene ebenfalls als Grundlage für ein von Bloh entwickeltes kinetisches Modell,<sup>[212]</sup> welches die Daten präzise beschreibt.

Aus den Daten lässt sich schlussfolgern, dass sich hohe Photoneneffizienzen bei gleichzeitig hohen Reaktionsraten nur in Reaktoren realisieren lassen welche keine starken Lichtabsorptionsgradienten besitzen. Dies lässt sich beispielsweise durch die Verwendung von dünnen Flussreaktoren oder durch interne Beleuchtung von Reaktoren erreichen. Diese Reaktortypen sollten zukünftig für eine effiziente Wasserstoffperoxid Produktion evaluiert werden.

Bei der Oxidation von Wasser zu Wasserstoffperoxid konnte zudem eine bisher nicht beschriebene Inaktivierung von Titandioxid bei längeren Reaktionszeiten festgestellt werden. Erklärungsansätze wurden im Mechanismus der photokatalytischen Wasseroxidation zu Sauerstoff gefunden. In Analogie könnten auch bei der Wasserstoffperoxid-Darstellung stabilisierte Sauerstoffstellen die Oxidation von Wasser verhindern. Dadurch würde ebenfalls die Reduktion von Sauerstoff zum Erliegen kommen, sobald ein Überschuss an Löchern vorhanden ist und somit die Rekombinationswahrscheinlichkeit eines angeregten Elektrons deutlich steigt. Dies zeigt, dass für einen stabilen Prozess, zumindest mit Titandioxid als Photokatalysator, ein Opferreagenz notwendig ist.

Als Opferreagenzien wurden insbesondere die Alkohole Methanol, Ethanol, Propan-2-ol und 2-Methylpropan-2-ol genauer untersucht. Hierbei wurden die jeweiligen Oxidationsprodukte auf dem Weg zu Kohlendioxid quantifiziert und deren Beitrag zur Gesamtreaktion bestimmt. Es konnte festgestellt werden, dass oxidative Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsspaltungen von Ketonen und Carbonsäuren die langsamsten Reaktionen darstellen. Für die Oxidation von 2-Methylpropan-2-ol konnten erstmals die Intermediate der Oxidation eines endständigen Kohlenstoffatoms (2-Methylpropan-1,2-diol, 2, 2-Hydroxy-2-methylpropanal und 2-Hydroxy-2-methylpropionsäure) neben den weiteren Oxidationsprodukten Aceton, Acetat, Formaldehyd und Formiat nachgewiesen werden. Ausgehend von diesen Daten wurde ein Multi-Reaktionswege-Mechanismus vorgeschlagen. Insgesamt stellte sich Methanol als empfehlenswertester Elektronendonator heraus, da sowohl die höchste Wasserstoffperoxidbildung und somit auch Photoneneffizienz, als auch die höchste Faraday'sche Effizienz erreicht wurde. Hinzu kommt, dass sich bei der Oxidation von Methanol kaum Folgeprodukte in der Suspension anreichern und somit die Eigenschaften wie pH oder Ionenstärke, im Gegensatz zu den anderen drei untersuchten Alkoholen, bei den sich jeweils Carbonsäuren bzw. deren Anionen anreichern, nicht verändern.

Bei den photoenzymatischen Reaktionen wurde somit Methanol als Opferreagenz verwendet. Neben der Erhöhung der Wasserstoffperoxidbildung und der Verhinderung einer Inaktivierung von Titandioxid bewirkt Methanol zudem eine erhöhte Substratlöslichkeit und eine Verminderung der Enzyminaktivierung.

Im Fokus der Studien der photoenzymatischen Reaktionen stand die Optimierung der katalytischen Produktivität (TON) der Unspezifischen Peroxygenase aus *Agrocybe aegerita* (*AaeUPO*), wobei hierfür ein Verständnis der Enzyminaktivierung unumgänglich ist. Es konnte festgestellt werden, dass sowohl thermische als auch UV-induzierte Inaktivierung stattfand, jedoch die hauptsächliche Inaktivierung mit Titandioxid als Katalysator durch photokatalytisch gebildete Hydroxylradikale verursacht wurde. Die erreichte Stabilitätserhöhung durch Methanol konnte somit erklärt werden, da die Bildung von Hydroxylradikalen in Anwesenheit eines Opferreagenzes stark unterdrückt wird.



Neben den Inaktivierungs- wurden auch die Produktbildungsraten, welche ebenfalls einen starken Einfluss auf die TON haben, unter Variation der Temperatur und der Lichtintensität untersucht und mit der entsprechenden Wasserstoffperoxidbildung verglichen. Während sich eine Erhöhung beider Parameter positiv auf die Wasserstoffperoxid-Bildung auswirkten, konnte dies jedoch im photoenzymatischen System nicht vollständig genutzt werden. Mit einer erhöhten Lichtintensität sank die Effektivität des Enzyms die erhöhte Wasserstoffperoxidmenge in Produkt zu überführen, wobei dies auch nicht durch eine Erhöhung der Enzymmenge ausgeglichen werden konnte. Ebenfalls stieg die Bildung an Hydroxylradikalen, wie auch die Enzym-Inaktivierungsraten, linear mit der Lichtintensität an. Mit der Erhöhung der Temperatur konnte zwar auch die Produktbildungsrate analog zur Wasserstoffperoxidbildung gesteigert werden, jedoch stieg auch die thermische Inaktivierung an. Somit sank auch die TON mit steigender Temperatur bis 40 °C linear ab. Da über 40 °C die Inaktivierung sprunghaft größer wurde, ist die Nutzung des Enzyms in freier Form hier nicht empfehlenswert. Möglicherweise kann hier die Stabilität durch eine Immobilisierung des Enzyms auf einem inerten Träger gesteigert werden.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass es nötig ist das Photo- und das Enzymsystem gut aufeinander abzustimmen, um eine möglichst hohe TON zu erreichen. Es wird jedoch immer einen Kompromiss zwischen hoher Produktivität, Enzymstabilität und Effizienz stattfinden müssen.

In dieser Arbeit konnten in unabhängigen Versuchen bereits eine TON von bis zu 220.000, eine Produktbildung von bis zu 0,9 mM h<sup>-1</sup>, was einer Raum-Zeit-Ausbeute von etwa 2,6 g l<sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> (*R*)-1-Phenylethanol entspricht, mit einem Enantiomerenüberschuss (*ee*) von stets mehr als 98 % und eine Photoneneffizienz von 13,6 % erreicht werden. Diese Ergebnisse bleiben zwar noch leicht hinter den alternativen enzymatischen und elektrochemischen Wasserstoffperoxid-Erzeugungsmethoden zurück, bilden jedoch eine solide Grundlage für weitere, gezielte Optimierungen.

Zukünftige Studien sollten sich auf eine Minimierung des Kontakts von Hydroxylradikalen mit dem Enzym fokussieren. Hierfür könnten beispielsweise Photokatalysatoren mit einer verminderten Hydroxylradikalbildung, wie Bismuthvanadat,<sup>[87]</sup> eingesetzt werden. Alternativ, oder in Kombination, könnte die geringe mittlere freie Weglänge dieser Radikale genutzt werden.<sup>[259]</sup> Durch eine räumliche Trennung von Enzym und Photokatalysator, beispielsweise mittels Immobilisierung, ist eine deutliche Stabilitätserhöhung zu erwarten.

Eine Enzymnutzung mit hoher TON ist jedoch für die eingangs genannten Nachhaltigkeitsansprüche nicht das alleinige Kriterium. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Vermeidung von Abfällen in Form eines Elektronendonors. Zwar ist Methanol ein guter Kompromiss, da es lediglich Kohlendioxid als Nebenprodukt bildet und sich hierbei etwa

30 % der Reduktionsäquivalente auch in Wasserstoffperoxid wiederfinden. In Bezug auf Nachhaltigkeit wäre jedoch die Oxidation von Wasser zu bevorzugen. Es wurde jedoch gezeigt, dass sowohl die Enzymstabilität als auch die Wasserstoffperoxid-Herstellung bei Wasseroxidation mit Titandioxid limitiert sind. Die Erforschung potentiell effizienter Wasseroxidationskatalysatoren sollte demnach ebenfalls eine hohe Priorität haben. Vielversprechend könnte hierbei ebenfalls Bismuthvanadat sein, auch ist es denkbar einen für die Wasseroxidation förderlichen Co-Katalysator wie Cobaltphosphat<sup>[97]</sup> einzusetzen.

Zudem spielt auch die Lichtquelle bei Nachhaltigkeitsbetrachtungen eine Rolle. Im idealisierten Fall wäre Sonnenlicht als nachhaltigste Lichtquelle geeignet. Allerdings ist dies für einen kontrollierbaren Prozess ungünstig, da nur künstliche Lichtquellen mit konstanter Lichtintensität und auch nachts betreibbar sind. Auch die Nutzung von Sonnenlicht bedeutet jedoch nicht per se einen nachhaltigen Prozess, wenn die erreichten Effizienzen zu gering sind. Zudem steht man in Konkurrenz zu anderen Systemen, beispielsweise mit der Kombination aus einer Photovoltaik und dem elektrochemischen Prozess. Im kommerziellen Bereich liegt die Effizienz von Photovoltaik derzeit zwar bei etwa 20 % , jedoch sind auch schon Effizienzen größer 40 % bekannt.<sup>[269]</sup> Zwar ist die hier erreichte Photoneneffizienz für die Wasserstoffperoxidbildung von 19,8 % im Vergleich zu bisher beschriebenen Effizienzen für diese Reaktion hoch, und somit ein Schritt in die richtige Richtung, allerdings muss man bei einem Vergleich mit Sonnenlicht beachten, dass nur etwa 5 % des Sonnenlichts nutzbares UV-Licht sind, und somit die hier optimierte Effizienz bei etwa 1 % läge. Neben Vorteilen bei der Nutzung von Sonnenlicht ist es auch bei künstlicher Beleuchtung sinnvoll Photokatalysatoren zu evaluieren, welche sichtbares Licht für die Wasserstoffperoxid-Darstellung nutzen können. UV-Licht ist energiereicher, somit wird eine größere elektrische Leistung pro Photon benötigt als beispielsweise für blaues Licht. Zudem sind blaue LEDs derzeit noch effizienter als UV-LEDs.<sup>[267]</sup>

Das hier vorgestellte photoenzymatische System ist somit zwar potentiell nachhaltig gestaltbar, die Ergebnisse stellen jedoch nur ein Baustein auf dem Weg zu einem umweltfreundlichen Prozess dar.

Eine industrielle Anwendung solcher Systeme hängt jedoch neben Effizienz- und Nachhaltigkeitsansprüchen insbesondere stark von deren Skalierbarkeit ab. Deswegen wurde in dieser Arbeit auch ein Konzept zur Maßstabsvergrößerung photokatalytischer Reaktionen mit der Nutzung klassischer Reaktortypen evaluiert. Hierfür wurden induktiv angetriebene, im Reaktor frei bewegliche LEDs, sogenannte Wireless Light Emitter (WLE), für die photokatalytische Herstellung von Wasserstoffperoxid getestet. Neben den Reaktionen in Suspension wurde der Photokatalysator ebenfalls auf den WLE selbst aufgebracht, um eine vollständig integrierte Einheit zu erhalten, welche vergleichbar mit einem Formkörper in der heterogenen Katalyse eingesetzt werden kann und somit die Entwicklung und Anschaffung neuer Reaktoren vermeidet.

Um Titandioxid nutzen zu können wurden UVA-LEDs benötigt, welche von einer transparenten Cycloolefin-Polymer-Hülle umschlossen wurden. Das im Sauerstoffplasma aktivierte Polymer wurde mit einer gesputterten Siliziumdioxidschicht versehen, welche sowohl die Anhaftung des Photokatalysators verbessert als auch das Polymer vor einem photokatalytischen Abbau schützt. Anschließend wurde Titandioxid als nicht transparente Schicht mit einem Tauchbeschichtungsverfahren aufgebracht. Da der Photokatalysator das gesamte Licht absorbiert, ist es möglich stark absorbierende Stoffe oder licht-sensitive Substanzen, wie beispielsweise die Unspezifische Peroxygenase, einzusetzen, welche somit nicht mehr bestrahlt werden.

Mit den so beschichteten WLE wurde die Bildung von Wasserstoffperoxid untersucht. Hierbei zeigte sich eine exponentielle Abhängigkeit der Bildungskonstanten vom Füllfaktor, dem von den WLE eingenommenen Volumenanteil am Gesamtreaktionsvolumen. Als Beispiel für eine photoenzymatische Reaktion mit den WLE wurde schlussendlich die Hydroxylierung von 4-Ethylbenzoesäure erfolgreich durchgeführt.

Die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse stellen einen Grundsatzbeweis der Anwendbarkeit der WLE für photokatalytische Reaktionen dar. Diese Technik bietet jedoch ein enormes Potential für eine Intensivierung von diversen Photoreaktionen, da auch im großen Maßstab sehr hohe Lichtintensitäten erreicht werden können.

## Literaturverzeichnis

- [1] P. V. Kamat, Meeting the clean energy demand: Nanostructure architectures for solar energy conversion, *J. Phys. Chem. C.* 111, **2007**, 2834–2860. doi:10.1021/jp066952u.
- [2] OECD, The Application of Biotechnology to Industrial Sustainability, OECD, **2001**. doi:10.1787/9789264195639-en.
- [3] B.O. Burek, S. Bormann, F. Hollmann, J.Z. Bloh, D. Holtmann, Hydrogen peroxide driven biocatalysis, *Green Chem.* 21, **2019**, 3232–3249. doi:10.1039/C9GC00633H.
- [4] J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro, Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45, **2006**, 6962–6984. doi:10.1002/anie.200503779.
- [5] A.T. Martínez, F.J. Ruiz-Dueñas, S. Camarero, A. Serrano, D. Linde, H. Lund, J. Vind, M. Tovborg, O.M. Herold-Majumdar, M. Hofrichter, C. Liers, R. Ullrich, K. Scheibner, G. Sannia, A. Piscitelli, C. Pezzella, M.E. Sener, S. Kılıç, W.J.H. van Berkel, V. Guallar, M.F. Lucas, R. Zuhse, R. Ludwig, F. Hollmann, E. Fernández-Fueyo, E. Record, C.B. Faulds, M. Tortajada, I. Winkelmann, J.A. Rasmussen, M. Gelo-Pujic, A. Gutiérrez, J.C. del Río, J. Rencoret, M. Alcalde, Oxidoreductases on their way to industrial biotransformations, *Biotechnol. Adv.* 35, **2017**, 815–831. doi:10.1016/j.biotechadv.2017.06.003.
- [6] M. Hofrichter, R. Ullrich, Oxidations catalyzed by fungal peroxygenases, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 19, **2014**, 116–125. doi:10.1016/j.cbpa.2014.01.015.
- [7] F. Tieves, F. Tonin, E. Fernández-Fueyo, J.M. Robbins, B. Bommarius, A.S. Bommarius, M. Alcalde, F. Hollmann, Energising the E-factor: The E<sup>+</sup>-factor, *Tetrahedron.* 75, **2019**, 1311–1314. doi:10.1016/j.tet.2019.01.065.
- [8] P. Tufvesson, J. Lima-Ramos, M. Nordblad, J.M. Woodley, Guidelines and cost analysis for catalyst production in biocatalytic processes, *Org. Process Res. Dev.* 15, **2011**, 266–274. doi:10.1021/op1002165.
- [9] M. Pesic, S.J. Willot, E. Fernández-Fueyo, F. Tieves, M. Alcalde, F. Hollmann, Multienzymatic *in situ* hydrogen peroxide generation cascade for peroxygenase-catalysed oxyfunctionalisation reactions, *Z. Naturforsch. C.* 74, **2019**, 101–104. doi:10.1515/znc-2018-0137.
- [10] Y. Ni, E. Fernández-Fueyo, A.G. Baraibar, R. Ullrich, M. Hofrichter, H. Yanase, M. Alcalde, W.J.H. van Berkel, F. Hollmann, Peroxygenase-Catalyzed Oxyfunctionalization Reactions Promoted by the Complete Oxidation of Methanol, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, **2016**, 798–801. doi:10.1002/anie.201507881.
- [11] P.C. Pereira, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, Optimizing the chloroperoxidase-glucose oxidase system: The effect of glucose oxidase on activity and enantioselectivity, *Process Biochem.* 50, **2015**, 746–751. doi:10.1016/j.procbio.2015.02.006.
- [12] K. Okrasa, A. Falcimaigne, E. Guibe, Enantioselective synthesis of sulfoxides catalysed by an oxidase – peroxidase bienzymatic system, *Tetrahedron Asymmetry.* 13, **2002**, 519–522. doi: 10.1016/S0957-4166(02)00142-8.
- [13] F. Pezzotti, M. Therisod, Enantioselective oxidation of thioanisole with an alcohol oxidase/peroxidase bienzymatic system, *Tetrahedron Asymmetry.* 18, **2007**, 701–704. doi:10.1016/j.tetasy.2007.03.010.
- [14] E. Fernández-Fueyo, Y. Ni, A. Gomez Baraibar, M. Alcalde, L.M. van Langen, F. Hollmann, Towards preparative peroxygenase-catalyzed oxyfunctionalization reactions in organic media, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 134, **2016**, 347–352.

- doi:10.1016/j.molcatb.2016.09.013.
- [15] A.E.W. Horst, S. Bormann, J. Meyer, M. Steinhagen, R. Ludwig, A. Drews, M. Ansorge-Schumacher, D. Holtmann, Electro-enzymatic hydroxylation of ethylbenzene by the evolved unspecific peroxygenase of *Agrocybe aegerita*, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 133, **2016**, S137–S142. doi:10.1016/j.molcatb.2016.12.008.
- [16] T. Krieg, S. Hüttmann, K.-M. Mangold, J. Schrader, D. Holtmann, Gas diffusion electrode as novel reaction system for an electro-enzymatic process with chloroperoxidase, *Green Chem.* 13, **2011**, 2686–2689. doi:10.1039/c1gc15391a.
- [17] L. Getrey, T. Krieg, F. Hollmann, J. Schrader, D. Holtmann, Enzymatic halogenation of the phenolic monoterpenes thymol and carvacrol with chloroperoxidase, *Green Chem.* 16, **2014**, 1104–1108. doi:10.1039/C3GC42269K.
- [18] D. Holtmann, T. Krieg, L. Getrey, J. Schrader, Electroenzymatic process to overcome enzyme instabilities, *Catal. Commun.* 51, **2014**, 82–85. doi:10.1016/j.catcom.2014.03.033.
- [19] S. Lütz, E. Steckhan, A. Liese, First asymmetric electroenzymatic oxidation catalyzed by a peroxidase, *Electrochem. Commun.* 6, **2004**, 583–587. doi:10.1016/j.elecom.2004.04.009.
- [20] S. Lütz, K. Vuorilehto, A. Liese, Process development for the electroenzymatic synthesis of (*R*)-methylphenylsulfoxide by use of a 3-dimensional electrode., *Biotechnol. Bioeng.* 98, **2007**, 525–34. doi:10.1002/bit.21434.
- [21] C. Kohlmann, S. Lütz, Electroenzymatic synthesis of chiral sulfoxides, *Eng. Life Sci.* 6, **2006**, 170–174. doi:10.1002/elsc.200620907.
- [22] D.S. Choi, Y. Ni, E. Fernández-Fueyo, M. Lee, F. Hollmann, C.B. Park, Photoelectroenzymatic Oxyfunctionalization on Flavin-Hybridized Carbon Nanotube Electrode Platform, *ACS Catal.* **2017**, 1563–1567. doi:10.1021/acscatal.6b03453.
- [23] S.J.-P. Willot, E. Fernández-Fueyo, F. Tieves, M. Pesic, M. Alcalde, I.W.C.E. Arends, C.B. Park, F. Hollmann, Expanding the Spectrum of Light-Driven Peroxygenase Reactions, *ACS Catal.* 9, **2019**, 890–894. doi:10.1021/acscatal.8b03752.
- [24] D.I. Perez, M.M. Grau, I.W.C.E. Arends, F. Hollmann, Visible light-driven and chloroperoxidase-catalyzed oxygenation reactions., *Chem. Commun.* **2009**, 6848–6850. doi:10.1039/b915078a.
- [25] I. Zachos, S.K. Gaßmeyer, D. Bauer, V. Sieber, F. Hollmann, R. Kourist, Photobiocatalytic decarboxylation for olefin synthesis, *Chem. Commun.* 51, **2015**, 1918–1921. doi:10.1039/C4CC07276F.
- [26] C.J. Seel, A. Králík, M. Hacker, A. Frank, B. Koenig, T. Gulder, Atom-Economic Electron Donors for Photobiocatalytic Halogenations, *ChemCatChem.* 11, **2018**, 1114–1120. doi:10.1002/cctc.201800886.
- [27] W. Zhang, E. Fernández-Fueyo, Y. Ni, M. van Schie, J. Gacs, R. Renirie, R. Wever, F.G. Mutti, D. Rother, M. Alcalde, F. Hollmann, Selective aerobic oxidation reactions using a combination of photocatalytic water oxidation and enzymatic oxyfunctionalizations, *Nat. Catal.* 1, **2018**, 55–62. doi:10.1038/s41929-017-0001-5.
- [28] E. Churakova, M. Kluge, R. Ullrich, I. Arends, M. Hofrichter, F. Hollmann, Specific Photobiocatalytic Oxyfunctionalization Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, **2011**, 10716–10719. doi:10.1002/anie.201105308.
- [29] E. Churakova, I.W.C.E. Arends, F. Hollmann, Increasing the Productivity of Peroxidase-Catalyzed Oxyfunctionalization: A Case Study on the Potential of Two-Liquid-Phase Systems, *ChemCatChem.* 5, **2013**, 565–568. doi:10.1002/cctc.201200490.

- [30] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238, **1972**, 37–38. doi:10.1038/238037a0.
- [31] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Photocatalytic production of hydrogen peroxides and organic peroxides in aqueous suspensions of titanium dioxide, zinc oxide, and desert sand, *Environ. Sci. Technol.* 22, **1988**, 798–806. doi:10.1021/es00172a009.
- [32] S. Wagner, J. Bloh, C. Kasper, D. Bahnemann, Toxicological issues of nanoparticles employed in photocatalysis, *Green*. 1, **2011**, 171–188. doi:10.1515/GREEN.2011.013.
- [33] T. Grützner, D. Ziegenbalg, R. Güttel, Process Intensification – An Unbroken Trend in Chemical Engineering, *Chem. Ing. Tech.* 90, **2018**, 1823–1831. doi:10.1002/cite.201800032.
- [34] M. Heining, A. Sutor, S.C. Stute, C.P. Lindenberger, R. Buchholz, Internal illumination of photobioreactors via wireless light emitters: a proof of concept, *J. Appl. Phycol.* 27, **2015**, 59–66. doi:10.1007/s10811-014-0290-x.
- [35] M. Janus, Application of Titanium Dioxide, IntechOpen, London, **2017** doi:10.5772/intechopen.70121.
- [36] C.O. Robichaud, A.E. Uyar, M.R. Darby, L.G. Zucker, M.R. Wiesner, Estimates of Upper Bounds and Trends in Nano-TiO<sub>2</sub> Production As a Basis for Exposure Assessment, *Environ. Sci. Technol.* 43, **2009**, 4227–4233. doi:10.1021/es8032549.
- [37] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials, *Chem. Rev.* 114, **2014**, 9919–9986. doi:10.1021/cr5001892.
- [38] K. Hashimoto, H. Irie, A. Fujishima, Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44, **2005**, 8269–8285. doi:10.1143/JJAP.44.8269.
- [39] A. Fujishima, T.N. Rao, D. a. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 1, **2000**, 1–21. doi:10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
- [40] J.A. Ober, U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries, **2018** doi:10.3133/70194932.
- [41] M.J. Gázquez, J.P. Bolívar, R. Garcia-tenorio, F. Vaca, A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment, *Materials Sciences and Applications* 5, **2014**, 441–458. doi:10.4236/msa.2014.57048
- [42] N. Wiberg, A. Hollemann, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102., De Gruyter, Berlin, Boston, **2008** doi:10.1515/9783110177701.
- [43] T. Zhu, S.-P. Gao, The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO<sub>2</sub> Polymorphs, *J. Phys. Chem. C* 118, **2014**, 11385–11396. doi:10.1021/jp412462m.
- [44] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe, What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 216, **2010**, 179–182. doi:10.1016/j.jphotochem.2010.07.024.
- [45] X. Jiang, M. Manawan, T. Feng, R. Qian, T. Zhao, G. Zhou, F. Kong, Q. Wang, S. Dai, J.H. Pan, Anatase and rutile in evonik aerioxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles?, *Catal. Today*. 300, **2018**, 12–17. doi:10.1016/j.cattod.2017.06.010.
- [46] G. Ertl, Elementary Steps in Heterogeneous Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* 29, **1990**, 1219–1227. doi:10.1002/anie.199012191.
- [47] H. Kisch, Semiconductor Photocatalysis-Mechanistic and Synthetic Aspects, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, **2013**, 812–847. doi:10.1002/anie.201201200.
- [48] D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, Photocatalysis. A multi-faceted

- concept for green chemistry, *Chem. Soc. Rev.* 38, **2009**, 1999–2011. doi:10.1039/b714786b.
- [49] M.A. Fox, M.A. Fox, M.T. Dulay, M.T. Dulay, Heterogeneous Photocatalysis, *Chem. Rev.* 93, **1993**, 341–357. doi:10.1021/cr00017a016.
- [50] B. Ohtani, Photocatalysis A to Z-What we know and what we do not know in a scientific sense, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 11, **2010**, 157–178. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001.
- [51] K. Nakata, A. Fujishima, TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 13, **2012**, 169–189. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001.
- [52] M.R. Hoffmann, M.R. Hoffmann, S.T. Martin, S.T. Martin, W. Choi, W. Choi, D.W. Bahnemann, D.W. Bahnemann, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.* 95, **1995**, 69–96. doi:10.1021/cr00033a004.
- [53] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32, **2007**, 2664–2672. doi:10.1016/j.ijhydene.2006.09.009.
- [54] Y. Boyjoo, H. Sun, J. Liu, V.K. Pareek, S. Wang, A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design, *Chem. Eng. J.* 310, **2017**, 537–559. doi:10.1016/j.cej.2016.06.090.
- [55] J.Z. Bloh, A. Folli, D.E. Macphee, Photocatalytic NO<sub>x</sub> abatement: Why the selectivity matters, *RSC Adv.* 4, **2014**, 45726–45734. doi:10.1039/c4ra07916g.
- [56] D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, A.P. Hong, C. Kormann, Photocatalytic Formation of Hydrogen Peroxide, **1987**, 120–132. doi:10.1021/bk-1987-0349.ch010.
- [57] J.Z. Bloh, R. Marschall, Heterogeneous Photoredox Catalysis: Reactions, Materials, and Reaction Engineering, *European J. Org. Chem.* **2017**, 2085–2094. doi:10.1002/ejoc.201601591.
- [58] D. Friedmann, A. Hakki, H. Kim, W. Choi, D. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic organic synthesis: state-of-the-art and future perspectives, *Green Chem.* 18, **2016**, 5391–5411. doi:10.1039/C6GC01582D.
- [59] M. Cherevatskaya, B. König, Heterogeneous photocatalysts in organic synthesis, *Russ. Chem. Rev.* 83, **2014**, 183–195. doi:10.1070/RC2014v083n03ABEH004427.
- [60] I. Ghosh, J. Khamrai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti, B. König, Organic semiconductor photocatalyst can bifunctionalize arenes and heteroarenes, *Science.* 365, **2019**, 360–366. doi:10.1126/science.aaw3254.
- [61] G. Nebbia, G.B. Kauffman, Prophet of Solar Energy : A Retrospective View of Giacomo Luigi Ciamician ( 1857- 1922 ), the Founder of Green Chemistry , on the 150th Anniversary of His Birth, *Chem. Educ.* 12, **2007**, 362–369. doi:10.1333/s00897072078a.
- [62] G.L. Ciamician, Sur les Actions Chimique de la Lumière, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 4, **1908**, 3.
- [63] G. Ciamician, The Photochemistry of the Future, *Science.* 36, **1912**, 385–394. doi:10.1126/science.36.926.385.
- [64] S. Chen, T. Takata, K. Domen, Particulate photocatalysts for overall water splitting, *Nat. Rev. Mater.* 2, **2017**, 17050. doi:10.1038/natrevmats.2017.50.
- [65] A. Kudo, Photocatalysis and solar hydrogen production, *Pure Appl. Chem.* 79, **2007**, 1917–1927. doi:10.1351/pac200779111917.
- [66] J. Luo, J. Im, M.T. Mayer, M. Schreier, M.K. Nazeeruddin, N. Park, S.D. Tilley, H.J. Fan, M. Grätzel, Water photolysis at 12.3% efficiency via perovskite photovoltaics and Earth-abundant catalysts, *Science* 345, **2014**, 1593–1596.

- doi:10.1126/science.1258307.
- [67] R. Abe, Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 11, **2010**, 179–209. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.003.
- [68] T. Hisatomi, K. Domen, Introductory lecture: sunlight-driven water splitting and carbon dioxide reduction by heterogeneous semiconductor systems as key processes in artificial photosynthesis, *Faraday Discuss.* 198, **2017**, 11–35. doi:10.1039/C6FD00221H.
- [69] N. Shehzad, M. Tahir, K. Johari, T. Murugesan, M. Hussain, A critical review on TiO<sub>2</sub> based photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction system: Strategies to improve efficiency, *J. CO<sub>2</sub> Util.* 26, **2018**, 98–122. doi:10.1016/j.jcou.2018.04.026.
- [70] K. Li, B. Peng, T. Peng, Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO<sub>2</sub> Conversion to Solar Fuels, *ACS Catal.* 6, **2016**, 7485–7527. doi:10.1021/acscatal.6b02089.
- [71] J.L. White, M.F. Baruch, J.E. Pander, Y. Hu, I.C. Fortmeyer, J.E. Park, T. Zhang, K. Liao, J. Gu, Y. Yan, T.W. Shaw, E. Abelev, A.B. Bocarsly, Light-Driven Heterogeneous Reduction of Carbon Dioxide: Photocatalysts and Photoelectrodes, *Chem. Rev.* 115, **2015**, 12888–12935. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00370.
- [72] S. Kato, J. Jung, T. Suenobu, S. Fukuzumi, Production of hydrogen peroxide as a sustainable solar fuel from water and dioxygen, *Energy Environ. Sci.* 6, **2013**, 3756–3764. doi:10.1039/c3ee42815j.
- [73] S. Fukuzumi, Production of Liquid Solar Fuels and Their Use in Fuel Cells, *Joule.* 1, **2017**, 689–738. doi:10.1016/j.joule.2017.07.007.
- [74] P. Dournel, Process for the Bleaching of Paper and Pulp, WO 2009/144190 A1, **2009**.
- [75] M.V. Urban, T. Rath, C. Radtke, Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): a review of its use in surgery, *Wien Med. Wochenschr.* 169, **2019**, 222–225. doi:10.1007/s10354-017-0610-2.
- [76] K. Kosaka, H. Yamada, K. Shishida, S. Echigo, R.A. Minear, H. Tsuno, S. Matsui, Evaluation of the treatment performance of a multistage ozone/hydrogen peroxide process by decomposition by-products, *Water Res.* 35, **2001**, 3587–3594. doi:10.1016/S0043-1354(01)00087-2.
- [77] R.J. Bloom, N.S.J. Davis, S.D. Levine, Hydrogen Peroxide as a Propellant, *J. Am. Rocket Soc.* 00, **1950**, 3–17. doi:10.2514/8.4301.
- [78] G. Strukul, Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant, Springer Netherlands, Dordrecht, **1992**. doi:10.1007/978-94-017-0984-2.
- [79] H.-J. Riedl, G. Pfeiderer, Production of Hydrogen Peroxide, US2158525A, **1939**.
- [80] F. Sandelin, P. Oinas, T. Salmi, H. Haario, Kinetics of the Catalyst Deactivation in the Recovery of Active Anthraquinones, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 88, **1994**, 635–640. doi:10.1016/S0167-2991(08)62800-1.
- [81] W. Schumb, Stabilization of Concentrated Solutions of Hydrogen Peroxide, *Ind. Eng. Chem.* 49, **1957**, 1759–1762. doi:10.1021/ie50574a044.
- [82] R. Dittmeyer, J.D. Grunwaldt, A. Pashkova, A review of catalyst performance and novel reaction engineering concepts in direct synthesis of hydrogen peroxide, *Catal. Today.* 248, **2015**, 149–159. doi:10.1016/j.cattod.2014.03.055.
- [83] S. Siahrostami, A. Verdager-Casadevall, M. Karamad, D. Deiana, P. Malacrida, B. Wickman, M. Escudero-Escribano, E.A. Paoli, R. Frydendal, T.W. Hansen, I. Chorkendorff, I.E.L. Stephens, J. Rossmeisl, Enabling direct H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production through rational electrocatalyst design, *Nat. Mater.* 12, **2013**, 1137–1143. doi:10.1038/nmat3795.
- [84] Y. Sun, I. Sinev, W. Ju, A. Bergmann, S. Dresp, S. Köhl, C. Spöri, H. Schmies, H.



- Wang, D. Bernsmeier, B. Paul, R. Schmack, R. Kraehnert, B. Roldan Cuenya, P. Strasser, Efficient Electrochemical Hydrogen Peroxide Production from Molecular Oxygen on Nitrogen-Doped Mesoporous Carbon Catalysts, *ACS Catal.* **2018**, 2844–2856. doi:10.1021/acscatal.7b03464.
- [85] E. Baur, C. Neuweiler, Über photolytische Bildung von Hydroperoxyd, *Helv. Chim. Acta.* **10**, **1927**, 901–907. doi:10.1002/hlca.192701001113.
- [86] A.J. Hoffman, E.R. Carraway, M.R. Hoffmann, Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides on quantum- sized semiconductor colloids, *Environ. Sci. Technol.* **28**, **1994**, 776–785. doi:10.1021/es00054a006.
- [87] S. Siahrostami, G.-L. Li, V. Viswanathan, J.K. Nørskov, One- or Two-Electron Water Oxidation, Hydroxyl Radical, or H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Evolution, *J. Phys. Chem. Lett.* **8**, **2017**, 1157–1160. doi:10.1021/acs.jpcclett.6b02924.
- [88] M. Lindner, D.W. Bahnemann, B. Hirthe, W.-D. Griebler, Solar Water Detoxification: Novel TiO<sub>2</sub> Powders as Highly Active Photocatalysts, *J. Sol. Energy Eng.* **119**, **1997**, 120–125. doi:10.1115/1.2887890.
- [89] H. Yan, X. Wang, M. Yao, X. Yao, Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO<sub>2</sub>, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **23**, **2013**, 402–407. doi:10.1016/j.pnsc.2013.06.002.
- [90] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **108**, **1997**, 1–35. doi:10.1016/S1010-6030(97)00118-4.
- [91] M. Grätzel, Photoelectrochemical cells., *Nature.* **414**, **2001**, 338–344. doi:10.1038/35104607.
- [92] P. Wardman, Reduction Potentials of One Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **18**, **1989**, 1637–1755. doi:10.1063/1.555843.
- [93] B.O. Burek, D.W. Bahnemann, J.Z. Bloh, Modeling and Optimization of the Photocatalytic Reduction of Molecular Oxygen to Hydrogen Peroxide over Titanium Dioxide, *ACS Catal.* **9**, **2019**, 25–37. doi:10.1021/acscatal.8b03638.
- [94] J. Schneider, D.W. Bahnemann, Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, **2013**, 3479–3483. doi:10.1021/jz4018199.
- [95] J.W. Melcher, Photokatalytische Oxidation niedermolekularer Alkohole, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover, **2017**.
- [96] N. Hykaway, W.M. Sears, H. Morisaki, S.R. Morrison, Current-doubling reactions on titanium dioxide photoanodes, *J. Phys. Chem.* **90**, **1986**, 6663–6667. doi:10.1021/j100283a014.
- [97] G. Moon, W. Kim, A.D. Bokare, N. Sung, W. Choi, Solar production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalysts consisting of earth-abundant elements only, *Energy Environ. Sci.* **7**, **2014**, 4023–4028. doi:10.1039/C4EE02757D.
- [98] M. Teranishi, S. Naya, H. Tada, *In Situ* Liquid Phase Synthesis of Hydrogen Peroxide from Molecular Oxygen Using Gold Nanoparticle-Loaded Titanium(IV) Dioxide Photocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, **2010**, 7850–7851. doi:10.1021/ja102651g.
- [99] M. Teranishi, R. Hoshino, S. Naya, H. Tada, Gold-Nanoparticle-Loaded Carbonate-Modified Titanium(IV) Oxide Surface: Visible-Light-Driven Formation of Hydrogen Peroxide from Oxygen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, **2016**, 12773–12777. doi:10.1002/anie.201606734.
- [100] D. Tsukamoto, A. Shiro, Y. Shiraishi, Y. Sugano, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, Photocatalytic H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> production from ethanol/O<sub>2</sub> system using TiO<sub>2</sub> loaded with Au-Ag bimetallic alloy nanoparticles, *ACS Catal.* **2**, **2012**, 599–603.

- doi:10.1021/cs2006873.
- [101] V. Maurino, C. Minero, G. Mariella, E. Pelizzetti, Sustained production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on irradiated TiO<sub>2</sub>-fluoride systems, *Chem. Commun.* **2005**, 2627. doi:10.1039/b418789j.
- [102] H. Hirakawa, S. Shiota, Y. Shiraishi, H. Sakamoto, S. Ichikawa, T. Hirai, Au Nanoparticles Supported on BiVO<sub>4</sub>: Effective Inorganic Photocatalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production from Water and O<sub>2</sub> under Visible Light, *ACS Catal.* **6**, **2016**, 4976–4982. doi:10.1021/acscatal.6b01187.
- [103] G. Moon, M. Fujitsuka, S. Kim, T. Majima, X. Wang, W. Choi, Eco-Friendly Photochemical Production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> through O<sub>2</sub> Reduction over Carbon Nitride Frameworks Incorporated with Multiple Heteroelements, *ACS Catal.* **2017**, 2886–2895. doi:10.1021/acscatal.6b03334.
- [104] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, Y. Sugano, D. Tsukamoto, H. Sakamoto, S. Ichikawa, T. Hirai, Highly selective production of hydrogen peroxide on graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) photocatalyst activated by visible light, *ACS Catal.* **4**, **2014**, 774–780. doi:10.1021/cs401208c.
- [105] Y. Kofuji, S. Ohkita, Y. Shiraishi, H. Sakamoto, S. Tanaka, S. Ichikawa, T. Hirai, Graphitic Carbon Nitride Doped with Biphenyl Diimide: Efficient Photocatalyst for Hydrogen Peroxide Production from Water and Molecular Oxygen by Sunlight, *ACS Catal.* **6**, **2016**, 7021–7029. doi:10.1021/acscatal.6b02367.
- [106] S. Gogoi, N. Karak, Solar-Driven Hydrogen Peroxide Production Using Polymer-Supported Carbon Dots as Heterogeneous Catalyst, *Nano-Micro Lett.* **9**, **2017**, 1–11. doi:10.1007/s40820-017-0143-7.
- [107] W.C. Hou, Y.S. Wang, Photocatalytic Generation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> by Graphene Oxide in Organic Electron Donor-Free Condition under Sunlight, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5**, **2017**, 2994–3001. doi:10.1021/acssuschemeng.6b02635.
- [108] W. Zhang, B.O. Burek, E. Fernández-Fueyo, M. Alcalde, J.Z. Bloh, F. Hollmann, Selective Activation of C–H Bonds in a Cascade Process Combining Photochemistry and Biocatalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, **2017**, 15451–15455. doi:10.1002/anie.201708668.
- [109] C. McCullagh, N. Skillen, M. Adams, P.K.J. Robertson, Photocatalytic reactors for environmental remediation: A review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86**, **2011**, 1002–1017. doi:10.1002/jctb.2650.
- [110] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **46**, **2007**, 781–789. doi:10.1016/j.cep.2007.05.012.
- [111] M. Motegh, J. Cen, P.W. Appel, J.R. van Ommen, M.T. Kreutzer, Photocatalytic-reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments, *Chem. Eng. J.* **207–208**, **2012**, 607–615. doi:10.1016/j.cej.2012.07.023.
- [112] G. Sagawe, M.L. Satuf, R.J. Brandi, J.P. Muschner, C. Federer, O.M. Alfano, D. Bahnemann, A.E. Cassano, Analysis of Photocatalytic Reactors Employing the Photonic Efficiency and the Removal Efficiency Parameters: Degradation of Radiation Absorbing and Nonabsorbing Pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, **2010**, 6898–6908. doi:10.1021/ie901753k.
- [113] A. Visan, J.R. Van Ommen, M.T. Kreutzer, R.G.H. Lammertink, Photocatalytic Reactor Design: Guidelines for Kinetic Investigation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, **2019**, 5349–5357. doi:10.1021/acs.iecr.9b00381.
- [114] E.S. Thiele, R.H. French, Light-Scattering Properties of Representative, Morphological Rutile Titania Particles Studied Using a Finite-Element Method, *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, **2005**, 469–479. doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02364.x.

- [115] J. Ripoll, Derivation of the scalar radiative transfer equation from energy conservation of Maxwell's equations in the far field, *J. Opt. Soc. Am. A*, **28**, **2011**, 1765. doi:10.1364/JOSAA.28.001765.
- [116] R.J. Brandi, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Modeling of radiation absorption in a flat plate photocatalytic reactor, *Chem. Eng. Sci.* **51**, **1996**, 3169–3174. doi:10.1016/0009-2509(96)00215-1.
- [117] M.I. Cabrera, O.M. Alfano, A.E. Cassano, Absorption and Scattering Coefficients of Titanium Dioxide Particulate Suspensions in Water, *J. Phys. Chem.* **100**, **1996**, 20043–20050. doi:10.1021/jp962095q.
- [118] M.A. Mueses, F. Machuca-Martinez, A. Hernández-Ramirez, G. Li Puma, Effective radiation field model to scattering – Absorption applied in heterogeneous photocatalytic reactors, *Chem. Eng. J.* **279**, **2015**, 442–451. doi:10.1016/j.cej.2015.05.056.
- [119] G. Spadoni, E. Bandini, F. Santarelli, Scattering effects in photosensitized reactions, *Chem. Eng. Sci.* **33**, **1978**, 517–524. doi:10.1016/0009-2509(78)80012-8.
- [120] G. Li Puma, Modeling of Thin-Film Slurry Photocatalytic Reactors Affected by Radiation Scattering, *Environ. Sci. Technol.* **37**, **2003**, 5783–5791. doi:10.1021/es0300362.
- [121] M. Motegh, J. Cen, P.W. Appel, J.R. van Ommen, M.T. Kreutzer, Photocatalytic-reactor efficiencies and simplified expressions to assess their relevance in kinetic experiments, *Chem. Eng. J.* **207–208**, **2012**, 607–615. doi:10.1016/j.cej.2012.07.023.
- [122] A. Brucato, L. Rizzuti, Simplified Modeling of Radiant Fields in Heterogeneous Photoreactors. 2. Limiting “Two-Flux” Model for the Case of Reflectance Greater Than Zero, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, **1997**, 4748–4755. doi:10.1021/ie960260i.
- [123] G. Li Puma, A. Brucato, Dimensionless analysis of slurry photocatalytic reactors using two-flux and six-flux radiation absorption–scattering models, *Catal. Today*, **122**, **2007**, 78–90. doi:10.1016/j.cattod.2007.01.027.
- [124] J.L. Domínguez-Arvizu, J.A. Jiménez-Miramontes, J.M. Salinas-Gutiérrez, M.J. Meléndez-Zaragoza, A. López-Ortiz, V. Collins-Martínez, Study of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles optical properties by a six-flux radiation model towards the photocatalytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, **2019**, 12455–12462. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.08.148.
- [125] P.S. Mukherjee, A.K. Ray, Major Challenges in the Design of a Large-Scale Photocatalytic Reactor for Water Treatment, *Chem. Eng. Technol.* **22**, **1999**, 253–260. doi:10.1002/(SICI)1521-4125(199903)22:3<253::AID-CEAT253>3.0.CO;2-X.
- [126] W.Y. Teoh, J.A. Scott, R. Amal, Progress in heterogeneous photocatalysis: From classical radical chemistry to engineering nanomaterials and solar reactors, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, **2012**, 629–639. doi:10.1021/jz3000646.
- [127] G. Levêque, R. Bader, W. Lipiński, S. Haussener, High-flux optical systems for solar thermochemistry, *Sol. Energy*, **156**, **2017**, 133–148. doi:10.1016/j.solener.2017.07.046.
- [128] F. Zhao, D. Cambié, J. Janse, E.W. Wieland, K.P.L. Kuijpers, V. Hessel, M.G. Debije, T. Noël, Scale-up of a Luminescent Solar Concentrator-Based Photomicroreactor via Numbering-up, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, **2018**, 422–429. doi:10.1021/acssuschemeng.7b02687.
- [129] F. Zhao, D. Cambié, V. Hessel, M.G. Debije, T. Noël, Real-time reaction control for solar production of chemicals under fluctuating irradiance, *Green Chem.* **2018**, 2459–2464. doi:10.1039/C8GC00613J.

- [130] K. Hofstadler, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, New Reactor Design for Photocatalytic Waste-Water Treatment With TiO<sub>2</sub> Immobilized on Fused-Silica Glass-Fibers - Photomineralization of 4-Chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.* 28, **1994**, 670–674. doi:10.1021/es00053a021.
- [131] A.K. Ray, A. A. C. Beenackers, Development of a new photocatalytic reactor for water purification, *Catal. Today.* 40, **1998**, 73–83. doi:10.1016/S0920-5861(97)00123-5.
- [132] O. Ola, M.M. Maroto-Valer, Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews Review of material design and reactor engineering on TiO<sub>2</sub> photocatalysis for CO<sub>2</sub> reduction, "*Journal Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 24, **2015**, 16–42. doi:10.1016/j.jphotochemrev.2015.06.001.
- [133] J. Hong, C. Sun, S. Yang, Y. Liu, Photocatalytic degradation of methylene blue in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions using microwave powered electrodeless discharge lamps, *J. Hazard. Mater.* 133, **2006**, 162–166. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.10.004.
- [134] V. Církva, H. Žabová, M. Hájek, Microwave photocatalysis of mono-chloroacetic acid over nanoporous titanium(IV) oxide thin films using mercury electrodeless discharge lamps, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 198, **2008**, 13–17. doi:10.1016/j.jphotochem.2008.02.009.
- [135] N. Hayashi, R. Yasutomi, E. Kasai, Development of dispersed-type sonophotocatalytic process using piezoelectric effect caused by ultrasonic resonance, *Ultrason. Sonochem.* 17, **2010**, 884–891. doi:10.1016/j.ultsonch.2009.12.017.
- [136] J.J. Casanova, Z.N. Low, J. Lin, A loosely coupled planar wireless power system for multiple receivers, *IEEE Trans. Ind. Electron.* 56, **2009**, 3060–3068. doi:10.1109/TIE.2009.2023633.
- [137] A. Sutor, M. Heining, C. Lindenberger, R. Buchholz, Method for optimizing the field coils of internally illuminated photobioreactors, *IEEE Trans. Magn.* 50, **2014**, 2–5. doi:10.1109/TMAG.2014.2320934.
- [138] J. Kuipers, Distributed light sources for photocatalytic water treatment, Wageningen University, **2014**.
- [139] J. Kuipers, H. Bruning, D. Yntema, H. Rijnaarts, Wirelessly powered ultraviolet light emitting diodes for photocatalytic oxidation, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 299, **2015**, 25–30. doi:10.1016/j.jphotochem.2014.10.017.
- [140] J. Kuipers, H. Bruning, S. Bakker, H. Rijnaarts, Near field resonant inductive coupling to power electronic devices dispersed in water, *Sensors Actuators, A Phys.* 178, **2012**, 217–222. doi:10.1016/j.sna.2012.01.008.
- [141] I.T. Horváth, P.T. Anastas, Innovations and green chemistry, *Chem. Rev.* 107, **2007**, 2169–2173. doi:10.1021/cr078380v.
- [142] K. Buchholz, V. Kasche, U.T. Bornscheuer, Biocatalysts and Enzyme Technology, 2nd Edition, Wiley-Blackwell, Weinheim, Germany, **2012**.
- [143] A. Liese, K. Seelbach, C. Wandrey, Industrial Biotransformations, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, **2000** doi:10.1002/9783527614165.
- [144] G.E. Jeromin, M. Bertau, Bioorganikum, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2005**.
- [145] R.K. Zhang, X. Huang, F.H. Arnold, Selective C-H bond functionalization with engineered heme proteins: new tools to generate complexity, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 49, **2019**, 67–75. doi:10.1016/j.cbpa.2018.10.004.
- [146] H. Renata, Z.J. Wang, F.H. Arnold, Expanding the Enzyme Universe: Accessing Non-Natural Reactions by Mechanism-Guided Directed Evolution, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, **2015**, 3351–3367. doi:10.1002/anie.201409470.
- [147] S.C. Hammer, A.M. Knight, F.H. Arnold, Design and evolution of enzymes for non-natural chemistry, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 7, **2017**, 23–30.

- doi:10.1016/j.cogsc.2017.06.002.
- [148] C.K. Prier, F.H. Arnold, Chemomimetic Biocatalysis: Exploiting the Synthetic Potential of Cofactor-Dependent Enzymes to Create New Catalysts, *J. Am. Chem. Soc.* 137, **2015**, 13992–14006. doi:10.1021/jacs.5b09348.
- [149] F. Hollmann, I.W.C.E. Arends, K. Buehler, Biocatalytic Redox Reactions for Organic Synthesis: Nonconventional Regeneration Methods, *ChemCatChem.* 2, **2010**, 762–782. doi:10.1002/cctc.201000069.
- [150] S.T. Jung, R. Lauchli, F.H. Arnold, Cytochrome P450: Taming a wild type enzyme, *Curr. Opin. Biotechnol.* 22, **2011**, 809–817. doi:10.1016/j.copbio.2011.02.008.
- [151] D. Holtmann, M.W. Fraaije, I.W.C.E. Arends, D.J. Opperman, F. Hollmann, The taming of oxygen: biocatalytic oxyfunctionalisations., *Chem. Commun.* 50, **2014**, 13180–13200. doi:10.1039/c3cc49747j.
- [152] F. Hollmann, I.W.C.E. Arends, K. Buehler, A. Schallmeyer, B. Bühler, Enzyme-mediated oxidations for the chemist, *Green Chem.* 13, **2011**, 226. doi:10.1039/c0gc00595a.
- [153] K. Hernandez, A. Berenguer-Murcia, R. C. Rodrigues, R. Fernandez-Lafuente, Hydrogen Peroxide in Biocatalysis. A Dangerous Liaison, *Curr. Org. Chem.* 16, **2012**, 2652–2672. doi:10.2174/138527212804004526.
- [154] S. Bormann, A. Gomez Baraibar, Y. Ni, D. Holtmann, F. Hollmann, Specific oxyfunctionalisations catalysed by peroxygenases: opportunities, challenges and solutions, *Catal. Sci. Technol.* 5, **2015**, 2038–2052. doi:10.1039/C4CY01477D.
- [155] J. Dong, E. Fernández-Fueyo, F. Hollmann, C.E. Paul, M. Pesic, S. Schmidt, Y. Wang, S. Younes, W. Zhang, Biocatalytic Oxidation Reactions: A Chemist's Perspective, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, **2018**, 9238–9261. doi:10.1002/anie.201800343.
- [156] R. Upadhyay, Metabolism of phenolic substances by *Pleurotus flabellatus* (Berk and Br.) Sacc. and *Agrocybe aegerita* (Brig.) Sing., Universität Jena, Deutschland, **1995**.
- [157] R. Ullrich, J. Nuske, K. Scheibner, J. Spantzel, M. Hofrichter, Novel Haloperoxidase from the *Agaric Basidiomycete*, *Appl. Environ. Microbiol.* 70, **2004**, 4575–4581. doi:10.1128/AEM.70.8.4575.
- [158] M.J. Pecyna, R. Ullrich, B. Bittner, A. Clemens, K. Scheibner, R. Schubert, M. Hofrichter, Molecular characterization of aromatic peroxygenase from *Agrocybe aegerita*, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 84, **2009**, 885–897. doi:10.1007/s00253-009-2000-1.
- [159] K. Piontek, R. Ullrich, C. Liers, K. Diederichs, D.A. Plattner, M. Hofrichter, Crystallization of a 45 kDa peroxygenase/peroxidase from the mushroom *Agrocybe aegerita* and structure determination by SAD utilizing only the haem iron, *Acta Crystallogr. Sect. F Struct. Biol. Cryst. Commun.* 66, **2010**, 693–698. doi:10.1107/S1744309110013515.
- [160] K. Piontek, E. Strittmatter, R. Ullrich, G. Gröbe, M.J. Pecyna, M. Kluge, K. Scheibner, M. Hofrichter, D.A. Plattner, Structural basis of substrate conversion in a new aromatic peroxygenase: Cytochrome P450 functionality with benefits, *J. Biol. Chem.* 288, **2013**, 34767–34776. doi:10.1074/jbc.M113.514521.
- [161] Y. Wang, D. Lan, R. Durrani, F. Hollmann, Peroxygenases en route to becoming dream catalysts. What are the opportunities and challenges?, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 37, **2017**, 1–9. doi:10.1016/j.cbpa.2016.10.007.
- [162] P.G. De Santos, F. V Cervantes, F. Tieves, F.J. Plou, F. Hollmann, M. Alcalde, Benchmarking of laboratory evolved unspecific peroxygenases for the synthesis of human drug metabolites, *Tetrahedron.* **2019**, doi:10.1016/j.tet.2019.02.013.

- [163] J.B. Park, D.S. Clark, Deactivation mechanisms of chloroperoxidase during biotransformations, *Biotechnol. Bioeng.* 93, **2006**, 1190–1195. doi:10.1002/bit.20825.
- [164] E.R. Stadtman, R.L. Levine, Free radical-mediated oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins, *Amino Acids.* 25, **2003**, 207–218. doi:10.1007/s00726-003-0011-2.
- [165] M. Ayala, C. V. Batista, R. Vazquez-Duhalt, Heme destruction, the main molecular event during the peroxide-mediated inactivation of chloroperoxidase from *Caldariomyces fumago*, *J. Biol. Inorg. Chem.* 16, **2011**, 63–68. doi:10.1007/s00775-010-0702-6.
- [166] B. Valderrama, M. Ayala, R. Vazquez-Duhalt, Suicide inactivation of peroxidases and the challenge of engineering more robust enzymes, *Chem. Biol.* 9, **2002**, 555–565. doi:10.1016/S1074-5521(02)00149-7.
- [167] H. Wariishi, M.H. Gold, Lignin Peroxidase Compound III Mechanism of formation and decomposition, *J. Biol. Chem.* 265, **1990**, 2070–2077.
- [168] A. Karich, K. Scheibner, R. Ullrich, M. Hofrichter, Exploring the catalase activity of unspecific peroxygenases and the mechanism of peroxide-dependent heme destruction, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 134, **2016**, 238–246. doi:10.1016/j.molcatb.2016.10.014.
- [169] F. Tieves, S.J.-P. Willot, M.M.C.H. van Schie, M.C.R. Rauch, S.H.H. Younes, W. Zhang, J. Dong, P. Gomez de Santos, J.M. Robbins, B. Bommarius, M. Alcalde, A.S. Bommarius, F. Hollmann, Formate Oxidase (FOx) from *Aspergillus oryzae* : One Catalyst Enables Diverse H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> -Dependent Biocatalytic Oxidation Reactions, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58, **2019**, 7873–7877. doi:10.1002/anie.201902380.
- [170] W. Zhang, B.O. Burek, E. Fernández-Fueyo, M. Alcalde, J.Z. Bloh, F. Hollmann, Selektive C-H-Bindungsaktivierung durch eine Kaskade aus Photochemie und Biokatalyse, *Angew. Chem.* 129, **2017**, 15654-15658. doi: 10.1002/ange.201708668.
- [171] B.O. Burek, S.R. de Boer, F. Tieves, W. Zhang, M. van Schie, S. Bormann, M. Alcalde, D. Holtmann, F. Hollmann, D.W. Bahnemann, J.Z. Bloh, Photoenzymatic Hydroxylation of Ethylbenzene Catalyzed by Unspecific Peroxygenase: Origin of Enzyme Inactivation and the Impact of Light Intensity and Temperature, *ChemCatChem.* 11, **2019**, 3093–3100. doi:10.1002/cctc.201900610.
- [172] C. Grey, F. Rundback, P. Adlercreutz, Improved operational stability of chloroperoxidase through use of antioxidants, *J. Biotechnol.* 135, **2008**, 196–201. doi:10.1016/j.jbiotec.2008.03.015.
- [173] M.P.J. Van Deurzen, K. Seelbach, F. van Rantwijk, U. Kragl, R. A. Sheldon, Chloroperoxidase: Use of a Hydrogen Peroxide-Stat for Controlling Reactions and Improving Enzyme Performance, *Biocatal. Biotransformation.* 15, **1997**, 1–16. doi:10.3109/10242429709003606.
- [174] K. Seelbach, M.P.J. Van Deurzen, F. Van Rantwijk, R. A. Sheldon, U. Kragl, Improvement of the total turnover number and space-time yield for chloroperoxidase catalyzed oxidation, *Biotechnol. Bioeng.* 55, **1997**, 283–288. doi:10.1002/(SICI)1097-0290(19970720)55:2<283::AID-BIT6>3.0.CO;2-E.
- [175] S.K. Karmee, C. Roosen, C. Kohlmann, S. Lütz, L. Greiner, W. Leitner, Chemoenzymatic cascade oxidation in supercritical carbon dioxide/water biphasic media, *Green Chem.* 11, **2009**, 1052. doi:10.1039/b820606f.
- [176] S. Ranganathan, T. Gärtner, L.O. Wiemann, V. Sieber, A one pot reaction cascade of *in situ* hydrogen peroxide production and lipase mediated *in situ* production of peracids for the epoxidation of monoterpenes, *J. Mol. Catal. B Enzym.* 114, **2015**, 72–76. doi:10.1016/j.molcatb.2014.12.008.

- [177] F. Van De Velde, F. Van Rantwijk, R.A. Sheldon, Improving the catalytic performance of peroxidases in organic synthesis, *Trends Biotechnol.* 19, **2001**, 73–80. doi:10.1016/S0167-7799(00)01529-8.
- [178] F. Van De Velde, N.D. Lourenço, M. Bakker, F. Van Rantwijk, R.A. Sheldon, Improved operational stability of peroxidases by coimmobilization with glucose oxidase, *Biotechnol. Bioeng.* 69, **2000**, 286–291. doi:10.1002/1097-0290(20000805)69:3<286::AID-BIT6>3.0.CO;2-R.
- [179] M. Girhard, E. Kunigk, S. Tihovsky, V. V. Shumyantseva, V.B. Urlacher, Light-driven biocatalysis with cytochrome P450 peroxygenases, *Biotechnol. Appl. Biochem.* 60, **2013**, 111–118. doi:10.1002/bab.1063.
- [180] M.M. Grau, J.C. Van Der Toorn, L.G. Otten, P. Macheroux, A. Taglieber, F.E. Zilly, I.W.C.E. Arends, F. Hollmann, Photoenzymatic reduction of C=C double bonds, *Adv. Synth. Catal.* 351, **2009**, 3279–3286. doi:10.1002/adsc.200900560.
- [181] S. Gargiulo, I.W.C.E. Arends, F. Hollmann, A photoenzymatic system for alcohol oxidation, *ChemCatChem.* 3, **2011**, 338–342. doi:10.1002/cctc.201000317.
- [182] S. Kochius, Y. Ni, S. Kara, S. Gargiulo, J. Schrader, D. Holtmann, F. Hollmann, Light-Accelerated Biocatalytic Oxidation Reactions, *ChemPlusChem.* 79, **2014**, 1554–1557. doi:10.1002/cplu.201402152.
- [183] S. Choudhury, J.-O. Baeg, N.-J. Park, R.K. Yadav, A solar light-driven, eco-friendly protocol for highly enantioselective synthesis of chiral alcohols via photocatalytic/biocatalytic cascades, *Green Chem.* **2014**, 4389–4400. doi:10.1039/C4GC00885E.
- [184] C.G. Hatchard, C. a. Parker, A New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 235, **1956**, 518–536. doi:10.1098/rspa.1956.0102.
- [185] H. Kisch, D. Bahnemann, Best Practice in Photocatalysis: Comparing Rates or Apparent Quantum Yields?, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, **2015**, 1907–1910. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b00521.
- [186] G.G. Guilbault, P.J. Brignac, M. Juneau, New substrates for the fluorometric determination of oxidative enzymes., *Anal. Chem.* 40, **1968**, 1256–1263. doi:10.1021/ac60264a027.
- [187] J. Zhang, Y. Nosaka, Quantitative detection of OH radicals for investigating the reaction mechanism of various visible-light TiO<sub>2</sub> photocatalysts in aqueous suspension, *J. Phys. Chem. C.* 117, **2013**, 1383–1391. doi:10.1021/jp3105166.
- [188] S. Goldstein, G. Czapski, J. Rabani, Oxidation of Phenol by Radiolytically Generated  $\cdot\text{OH}$  and Chemically Generated  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ . A Distinction between  $\cdot\text{OH}$  Transfer and Hole Oxidation in the Photolysis of TiO<sub>2</sub> Colloid Solution, *J. Phys. Chem.* 98, **1994**, 6586–6591. doi:10.1021/j100077a026.
- [189] K.I. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, Detection of active oxidative species in TiO<sub>2</sub> photocatalysis using the fluorescence technique, *Electrochem. Commun.* 2, **2000**, 207–210. doi:10.1016/S1388-2481(00)00006-0.
- [190] H. Goto, Y. Hanada, T. Ohno, M. Matsumura, Quantitative analysis of superoxide ion and hydrogen peroxide produced from molecular oxygen on photoirradiated TiO<sub>2</sub> particles, *J. Catal.* 225, **2004**, 223–229. doi:10.1016/j.jcat.2004.04.001.
- [191] B.O. Burek, J. Timm, D.W. Bahnemann, J.Z. Bloh, Kinetic effects and oxidation pathways of sacrificial electron donors on the example of the photocatalytic reduction of molecular oxygen to hydrogen peroxide over illuminated titanium dioxide, *Catal. Today.* 335, **2019**, 354–364. doi:10.1016/j.cattod.2018.12.044.
- [192] P. Molina-Espeja, S. Ma, D.M. Mate, R. Ludwig, M. Alcalde, Tandem-yeast expression system for engineering and producing unspecific peroxygenase, *Enzyme Microb. Technol.* 73–74, **2015**, 29–33.

- doi:10.1016/j.enzmictec.2015.03.004.
- [193] R. Fateh, R. Dillert, D. Bahnemann, Self-Cleaning Properties, Mechanical Stability, and Adhesion Strength of Transparent Photocatalytic TiO<sub>2</sub>-ZnO Coatings on Polycarbonate, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6, **2014**, 2270–2278. doi:10.1021/am4051876.
- [194] R. Fateh, R. Dillert, D. Bahnemann, Preparation and Characterization of Transparent Hydrophilic Photocatalytic TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Thin Films on Polycarbonate, *Langmuir*. 29, **2013**, 3730–3739. doi:10.1021/la400191x.
- [195] R. Fateh, A. a. Ismail, R. Dillert, D.W. Bahnemann, Highly Active Crystalline Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films Coated onto Polycarbonate Substrates for Self-Cleaning Applications, *J. Phys. Chem. C*. 115, **2011**, 10405–10411. doi:10.1021/jp200892z.
- [196] S. Colonna, N. Gaggero, A. Manfredi, L. Casella, M. Gullotti, G. Carrea, P. Pasta, Enantioselective Oxidations of Sulfides Catalyzed by Chloroperoxidase, *Biochemistry*. 29, **1990**, 10465–10468. doi:10.1021/bi00498a006.
- [197] B.O. Burek, A. Sutor, D.W. Bahnemann, J.Z. Bloh, Completely integrated wirelessly-powered photocatalyst-coated spheres as a novel means to perform heterogeneous photocatalytic reactions, *Catal. Sci. Technol.* 7, **2017**, 4977–4983. doi:10.1039/C7CY01537B.
- [198] E. Irvani, S.A. Allahyari, M. Torab-Mostaedi, Modification of nano titania and its effect on the photodegradation of EDTA, *J. Braz. Chem. Soc.* 27, **2016**, 1766–1773. doi:10.5935/0103-5053.20160057.
- [199] X. Xiong, X. Zhang, S. Liu, J. Zhao, Y. Xu, Sustained production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in alkaline water solution using borate and phosphate-modified Au/TiO<sub>2</sub> photocatalysts, *Photochem. Photobiol. Sci.* 17, **2018**, 1018–1022. doi:10.1039/C8PP00177D.
- [200] J. Kim, W. Choi, TiO<sub>2</sub> modified with both phosphate and platinum and its photocatalytic activities, *Appl. Catal. B Environ.* 106, **2011**, 39–45. doi:10.1016/j.apcatb.2011.05.002.
- [201] W. Xu, D. Raftery, Photocatalytic oxidation of 2-propanol on TiO<sub>2</sub> powder and TiO<sub>2</sub> monolayer catalysts studied by solid-state NMR, *J. Phys. Chem. B*. 105, **2001**, 4343–4349. doi:10.1021/jp004381e.
- [202] T. Sato, Y. Hamada, M. Sumikawa, S. Araki, H. Yamamoto, Solubility of oxygen in organic solvents and calculation of the Hansen solubility parameters of oxygen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, **2014**, 19331–19337. doi:10.1021/ie502386t.
- [203] D. Tromans, Modeling oxygen solubility in water and electrolyte solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, **2000**, 805–812. doi:10.1021/ie990577t.
- [204] M. Geng, Z. Duan, Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74, **2010**, 5631–5640. doi:10.1016/j.gca.2010.06.034.
- [205] A. Mills, J. Wang, D.F. Ollis, Dependence of the kinetics of liquid-phase photocatalyzed reactions on oxygen concentration and light intensity, *J. Catal.* 243, **2006**, 1–6. doi:10.1016/j.jcat.2006.06.025.
- [206] G. Camera-Roda, V. Loddo, L. Palmisano, F. Parrino, Guidelines for the assessment of the rate law of slurry photocatalytic reactions, *Catal. Today*. 281, **2016**, 221–230. doi:10.1016/j.cattod.2016.06.050.
- [207] M. Dilla, A. Mateblowski, S. Ristig, J. Strunk, Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction under Continuous Flow High-Purity Conditions: Influence of Light Intensity and H<sub>2</sub>O Concentration, *ChemCatChem*. 9, **2017**, 4345–4352. doi:10.1002/cctc.201701189.
- [208] A. V. Emeline, V. Ryabchuk, N. Serpone, Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions Prospect of distinguishing between two kinetic models, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*



- 133, **2000**, 89–97. doi:10.1016/S1010-6030(00)00225-2.
- [209] S. Takeuchi, M. Takashima, M. Takase, B. Ohtani, Digitally Controlled Kinetics of Titania-photocatalyzed Oxygen Evolution, *Chem. Lett.* 0810, **2018**, cl.171093. doi:10.1246/cl.171093.
- [210] B. Liu, X. Zhao, A kinetic model for evaluating the dependence of the quantum yield of nano-TiO<sub>2</sub> based photocatalysis on light intensity, grain size, carrier lifetime, and minority carrier diffusion coefficient: Indirect interfacial charge transfer, *Electrochim. Acta.* 55, **2010**, 4062–4070. doi:10.1016/j.electacta.2010.01.087.
- [211] J.P. Birk, The Use of Log-Log Plots in the Determination of Reaction Orders, *J. Chem. Educ.* 53, **1976**, 704–707. doi:10.1021/ed053p704.
- [212] J.Z. Bloh, A Holistic Approach to Model the Kinetics of Photocatalytic Reactions, *Front. Chem.* 7, **2019**, 128. doi:10.3389/fchem.2019.00128.
- [213] C. Minero, D. Vione, A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> slurries, *Appl. Catal. B Environ.* 67, **2006**, 257–269. doi:10.1016/j.apcatb.2006.05.011.
- [214] G. Camera-Roda, V. Augugliaro, A.G. Cardillo, V. Loddo, L. Palmisano, F. Parrino, F. Santarelli, A reaction engineering approach to kinetic analysis of photocatalytic reactions in slurry systems, *Catal. Today.* 259, **2016**, 87–96. doi:10.1016/j.cattod.2015.05.007.
- [215] I. Grčić, G.L. Puma, Six-flux absorption-scattering models for photocatalysis under wide-spectrum irradiation sources in annular and flat reactors using catalysts with different optical properties, *Appl. Catal. B Environ.* 211, **2017**, 222–234. doi:10.1016/j.apcatb.2017.04.014.
- [216] K. Suttiponparnit, J. Jiang, M. Sahu, S. Suvachittanont, T. Charinpanitkul, P. Biswas, Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties, *Nanoscale Res. Lett.* 6, **2011**, 1–8. doi:10.1007/s11671-010-9772-1.
- [217] P.A. Connor, K.D. Dobson, A. James McQuillan, Infrared spectroscopy of the TiO<sub>2</sub>/aqueous solution interface, *Langmuir.* 15, **1999**, 2402–2408. doi:10.1021/la980855d.
- [218] J.F. Montoya, D.W. Bahnemann, P. Salvador, J. Peral, Catalytic role of bridging oxygens in TiO<sub>2</sub> liquid phase photocatalytic reactions: analysis of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O photooxidation on labeled Ti<sup>18</sup>O<sub>2</sub>, *Catal. Sci. Technol.* 7, **2017**, 902–910. doi:10.1039/C6CY02457B.
- [219] A. Imanishi, T. Okamura, N. Ohashi, R. Nakamura, Y. Nakato, Mechanism of Water Photooxidation Reaction at Atomically Flat TiO<sub>2</sub> (Rutile) (110) and (100) Surfaces: Dependence on Solution pH, *J. Am. Chem. Soc.* 129, **2007**, 11569–11578. doi:10.1021/ja073206+.
- [220] J. Chen, D.F. Ollis, W.H. Rulkens, H. Bruning, Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO<sub>2</sub> and metallized TiO<sub>2</sub> suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence, *Water Res.* 33, **1999**, 661–668. doi:10.1016/S0043-1354(98)00261-9.
- [221] Y. Nosaka, S. Takahashi, H. Sakamoto, A.Y. Nosaka, Reaction mechanism of Cu(II)-grafted visible-light responsive TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> photocatalysts studied by means of ESR spectroscopy and chemiluminescence photometry, *J. Phys. Chem. C.* 115, **2011**, 21283–21290. doi:10.1021/jp2070634.
- [222] G.M. Haselmann, D. Eder, Early-Stage Deactivation of Platinum-Loaded TiO<sub>2</sub> Using *In Situ* Photodeposition during Photocatalytic Hydrogen Evolution, *ACS Catal.* 7, **2017**, 4668–4675. doi:10.1021/acscatal.7b00845.
- [223] A. Sánchez, J. Llanos, C. Sáez, P. Cañizares, M.A. Rodrigo, On the applications

- of peroxodiphosphate produced by BDD-electrolyses, *Chem. Eng. J.* 233, **2013**, 8–13. doi:10.1016/j.cej.2013.08.022.
- [224] K. Sahel, L. Elsellami, I. Mirali, F. Dappozze, M. Bouhent, C. Guillard, Hydrogen peroxide and photocatalysis, *Appl. Catal. B Environ.* 188, **2016**, 106–112. doi:10.1016/j.apcatb.2015.12.044.
- [225] X. Li, C. Chen, J. Zhao, Mechanism of Photodecomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on TiO<sub>2</sub> Surfaces under Visible Light Irradiation, *Langmuir.* 17, **2001**, 4118–4122. doi:10.1021/la010035s.
- [226] A.Y. Ahmed, T.A. Kandiel, I. Ivanova, D. Bahnemann, Photocatalytic and photoelectrochemical oxidation mechanisms of methanol on TiO<sub>2</sub> in aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 319, **2014**, 44–49. doi:10.1016/j.apsusc.2014.07.134.
- [227] P. Salvador, Mechanisms of water photooxidation at n-TiO<sub>2</sub> rutile single crystal oriented electrodes under UV illumination in competition with photocorrosion, *Prog. Surf. Sci.* 86, **2011**, 41–58. doi:10.1016/j.progsurf.2010.10.002.
- [228] L.B. Harding, Theoretical studies of the hydrogen peroxide potential surface. 1. An ab initio anharmonic force field, *J. Phys. Chem.* 93, **1989**, 8004–8013. doi:10.1021/j100361a010.
- [229] R. Morrow, D.R. McKenzie, The time-dependent development of electric double-layers in pure water at metal electrodes: The effect of an applied voltage on the local pH, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 468, **2012**, 18–34. doi:10.1098/rspa.2011.0323.
- [230] C. Röber, Untersuchung der Gelbildung und der Ionenmobilität nach Zugabe von oxidischen bzw. nitridischen Nanopartikeln zu Ionischer Flüssigkeit, Philipps-Universität Marburg, **2013**.
- [231] X. Chen, D. Aschaffenburg, T. Cuk, One-electron intermediates of water oxidation & the role of solvation in their stability, *J. Mater. Chem. A.* 5, **2017**, 11410–11417. doi:10.1039/C7TA02240A.
- [232] X. Chen, S.N. Choing, D.J. Aschaffenburg, C.D. Pemmaraju, D. Prendergast, T. Cuk, The Formation Time of Ti–O• and Ti–O•–Ti Radicals at the n-SrTiO<sub>3</sub>/Aqueous Interface during Photocatalytic Water Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 139, **2017**, 1830–1841. doi:10.1021/jacs.6b09550.
- [233] D.J. Aschaffenburg, X. Chen, T. Cuk, Faradaic oxygen evolution from SrTiO<sub>3</sub> under nano- and femto-second pulsed light excitation, *Chem. Commun.* 53, **2017**, 7254–7257. doi:10.1039/C7CC03061D.
- [234] E.R. Carraway, A.J. Hoffman, M.R. Hoffmann, Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids., *Environ. Sci. Technol.* 28, **1994**, 786–93. doi:10.1021/es00054a007.
- [235] I.M. Fraser, J.R. Maccallum, Photocatalytic Dehydrogenation of Liquid Propan-2-ol by TiO<sub>2</sub>, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 82, **1986**, 2747–2754. doi:10.1039/F19868202747.
- [236] J.M. Janusz, J.A. Berson, Heterogeneous Photocatalytic Synthesis of Methane from Acetic Acid—New Kolbe Reaction Pathway, *J. Am. Chem. Soc.* 100, **1978**, 2239–2240. doi:10.1021/ja00475a049.
- [237] M. Bideau, B. Claudel, M. Otterbein, Photocatalysis of formic acid oxidation by oxygen in an aqueous medium, *J. Photochem.* 14, **1980**, 291–302. doi:10.1016/0047-2670(80)85101-X.
- [238] C. Salazar, M.A. Nanny, Influence of hydrogen bonding upon the TiO<sub>2</sub> photooxidation of isopropanol and acetone in aqueous solution, *J. Catal.* 269, **2010**, 404–410. doi:10.1016/j.jcat.2009.11.025.
- [239] S.A. Larson, J.A. Widegren, J.L. Falconer, Transient Studies of 2-Propanol Photocatalytic Oxidation on Titania, *J. Catal.* 157, **1995**, 611–625.

- doi:10.1006/jcat.1995.1326.
- [240] M.A. Henderson, Photooxidation of acetone on TiO<sub>2</sub>(110): Conversion to acetate via methyl radical ejection, *J. Phys. Chem. B.* 109, **2005**, 12062–12070. doi:10.1021/jp0507546.
- [241] T. A. Kandiel, R. Dillert, D. Bahnemann, Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanostructures, *Curr. Inorg. Chem.* 2, **2012**, 94–114. doi:10.2174/1877944111202020094.
- [242] W.H. Koppenol, J.D. Rush, Reduction potential of the carbon dioxide/carbon dioxide radical anion: a comparison with other C<sub>1</sub> radicals, *J. Phys. Chem.* 91, **1987**, 4429–4430. doi:10.1021/j100300a045.
- [243] C.L. Bianchi, S. Gatto, C. Pirola, A. Naldoni, A. Di Michele, G. Cerrato, V. Crocellà, V. Capucci, Photocatalytic degradation of acetone, acetaldehyde and toluene in gas-phase: Comparison between nano and micro-sized TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B Environ.* 146, **2014**, 123–130. doi:10.1016/j.apcatb.2013.02.047.
- [244] C. Raillard, V. Héquet, P. Le Cloirec, J. Legrand, Photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone over sol-gel and commercial TiO<sub>2</sub> for the improvement of indoor air, *Water Sci. Technol.* 53, **2006**, 107–115. doi:10.2166/wst.2006.343.
- [245] G. Vasvári, I. Szilágyi, Á. Bencsura, S. Dóbbé, T. Bércses, E. Henon, S. Canneaux, F. Bohr, Reaction and complex formation between OH radical and acetone, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, **2001**, 551–555. doi:10.1039/b009601f.
- [246] R.K. Talukdar, T. Gierczak, D.C. McCabe, A.R. Ravishankara, Reaction of hydroxyl radical with acetone. 2. Products and reaction mechanism, *J. Phys. Chem. A.* 107, **2003**, 5021–5032. doi:10.1021/jp0273023.
- [247] A.L. Attwood, J.L. Edwards, C.C. Rowlands, D.M. Murphy, Identification of a Surface Alkylperoxy Radical in the Photocatalytic Oxidation of Acetone/O<sub>2</sub> over TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A.* 107, **2003**, 1779–1782. doi:10.1021/jp022448n.
- [248] A. Walker, M. Formenti, P. Meriaudeau, S.J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis: Photo-oxidation of methylbutanols, *J. Catal.* 50, **1977**, 237–243. doi:10.1016/0021-9517(77)90032-X.
- [249] B. Ohtani, S. Nishimoto, Effect of surface adsorptions of aliphatic alcohols and silver ion on the photocatalytic activity of titania suspended in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 97, **1993**, 920–926. doi:10.1021/j100106a018.
- [250] Z.S. Seddigi, S.A. Ahmed, A. Bumajdad, M.A. Gonadal, Y. Ekram, A.M. Shawky, N.H. Yarkandi, Desalination and Water Treatment Photocatalytic degradation of tert-butyl alcohol and tert-butyl formate using palladium-doped zinc oxide nanoparticles with UV irradiation, *Desalin. Water Treat.* **2015**, 37–41. doi:10.1080/19443994.2015.1006826.
- [251] M.N. Schuchmann, C. Von Sonntag, Hydroxyl radical-induced oxidation of 2-methyl-2-propanol in oxygenated aqueous solution. A product and pulse radiolysis study, *J. Phys. Chem.* 83, **1979**, 780–784. doi:10.1021/j100470a004.
- [252] R.D. Barreto, K.A. Gray, K. Anders, Photocatalytic degradation of methyl-tert-butyl ether in TiO<sub>2</sub> slurries: A proposed reaction scheme, *Water Res.* 29, **1995**, 1243–1248. doi:10.1016/0043-1354(94)00278-F.
- [253] G.E. Adams, R.L. Willson, Pulse radiolysis studies on the oxidation of organic radicals in aqueous solution, *Trans. Faraday Soc.* 65, **1969**, 2981–2987. doi:10.1039/TF9696502981
- [254] P. Spanning, P.C.A. Bruijninx, B.M. Weckhuysen, R.J.M.K. Gebbink, Transition metal-catalyzed oxidative double bond cleavage of simple and bio-derived alkenes and unsaturated fatty acids, *Catal. Sci. Technol.* 4, **2014**, 2182–2209. doi:10.1039/c3cy01095c.
- [255] X. Lang, W.R. Leow, J. Zhao, X. Chen, Synergistic photocatalytic aerobic

- oxidation of sulfides and amines on TiO<sub>2</sub> under visible-light irradiation, *Chem. Sci.* **6**, **2015**, 1075–1082. doi:10.1039/c4sc02891k.
- [256] W. Al-Maksoud, S. Daniele, A.B. Sorokin, Practical oxidation of sulfides to sulfones by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalysed by titanium catalyst, *Green Chem.* **10**, **2008**, 447–451. doi:10.1039/b717696a.
- [257] Y. Shiraishi, S. Kanazawa, D. Tsukamoto, A. Shiro, Y. Sugano, T. Hirai, Selective hydrogen peroxide formation by titanium dioxide photocatalysis with benzylic alcohols and molecular oxygen in water, *ACS Catal.* **3**, **2013**, 2222–2227. doi:10.1021/cs400511q.
- [258] P. Molina-Espeja, E. Garcia-Ruiz, D. Gonzalez-Perez, R. Ullrich, M. Hofrichter, M. Alcalde, Directed evolution of unspecific peroxygenase from *Agroclybe aegerita*., *Appl. Environ. Microbiol.* **80**, **2014**, 3496–507. doi:10.1128/AEM.00490-14.
- [259] Q. Guo, Q. Yue, J. Zhao, L. Wang, H. Wang, X. Wei, J. Liu, J. Jia, How far can hydroxyl radicals travel? An electrochemical study based on a DNA mediated electron transfer process, *Chem. Commun.* **47**, **2011**, 11906–11908. doi:10.1039/c1cc14699h.
- [260] F. Roncaroli, M.A. Blesa, Kinetics of adsorption of carboxylic acids onto titanium dioxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, **2010**, 9938–9944. doi:10.1039/c003086d.
- [261] A.A. Ajmera, S.B. Sawant, V.G. Pangarkar, A.A.C.M. Beenackers, Solar-assisted photocatalytic degradation of benzoic acid using titanium dioxide as a photocatalyst, *Chem. Eng. Technol.* **25**, **2002**, 173–180. doi:10.1002/1521-4125(200202)25:2<173::AID-CEAT173>3.0.CO;2-C.
- [262] M. Kluge, R. Ullrich, K. Scheibner, M. Hofrichter, Stereoselective benzylic hydroxylation of alkylbenzenes and epoxidation of styrene derivatives catalyzed by the peroxygenase of *Agroclybe aegerita*, *Green Chem.* **14**, **2012**, 440–446. doi:10.1039/c1gc16173c.
- [263] D. Cambié, C. Bottecchia, N.J.W. Straathof, V. Hessel, T. Noël, Applications of Continuous-Flow Photochemistry in Organic Synthesis, Material Science, and Water Treatment, *Chem. Rev.* **116**, **2016**, 10276–10341. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00707.
- [264] Osa Opto Light GmbH, Datenblatt - OCU-440 UE365 , **2014**.
- [265] A. Sutor, M. Heining, R. Buchholz, A Class-E Amplifier for a Loosely Coupled Inductive Power Transfer System with Multiple Receivers, *Energies.* **12**, **2019**, 1165. doi:10.3390/en12061165.
- [266] M. Auf der Maur, A. Pecchia, G. Penazzi, W. Rodrigues, A. Di Carlo, Efficiency Drop in Green InGaN / GaN Light Emitting Diodes: The Role of Random Alloy Fluctuations, *Phys. Rev. Lett.* **116**, **2016**, 027401. doi:10.1103/PhysRevLett.116.027401.
- [267] A.J. Shields, Semiconductor quantum light sources, *Nat. Photonics.* **1**, **2007**, 215. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2007.46>.
- [268] M. Sender, D. Ziegenbalg, Light Sources for Photochemical Processes - Estimation of Technological Potentials, *Chem. Ing. Tech.* **2017**, 1–16. doi:10.1002/cite.201600191.
- [269] D.S. Philips, W. Warmuth, Fraunhofer ISE: Photovoltaics Report, updated: 14 March 2019, **2019**.

## Anhang

### Emissionsspektren der verwendeten LEDs

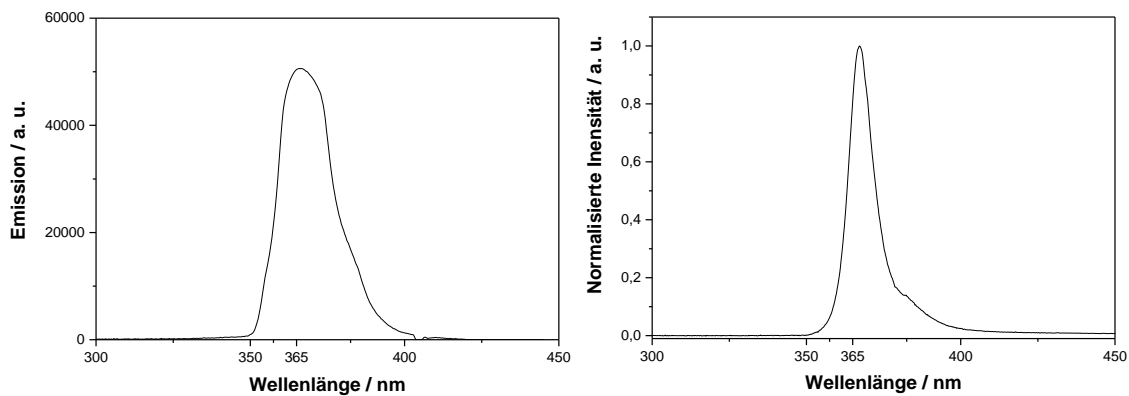


Abbildung 81: Emissionsspektren der zur Externen Beleuchtung verwendeten LEDs von Omicron (links) und Thorlabs (rechts). Die Daten wurden vom Hersteller zur Verfügung gestellt: © Thorlabs 2019.

### Chemische Aktinometrie

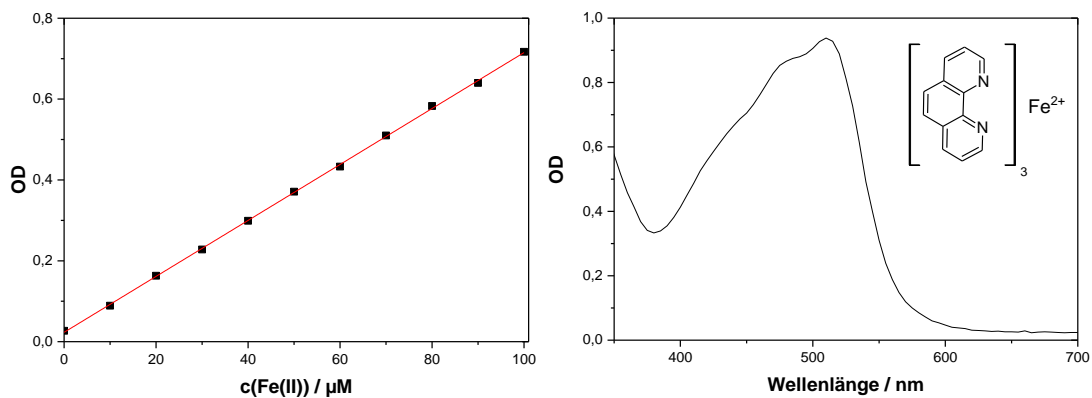


Abbildung 82: Kalibriergerade der Fe(II)-Konzentration OD bei 513 nm (links) und Absorptionsspektrum von Ferrioxalate (rechts).

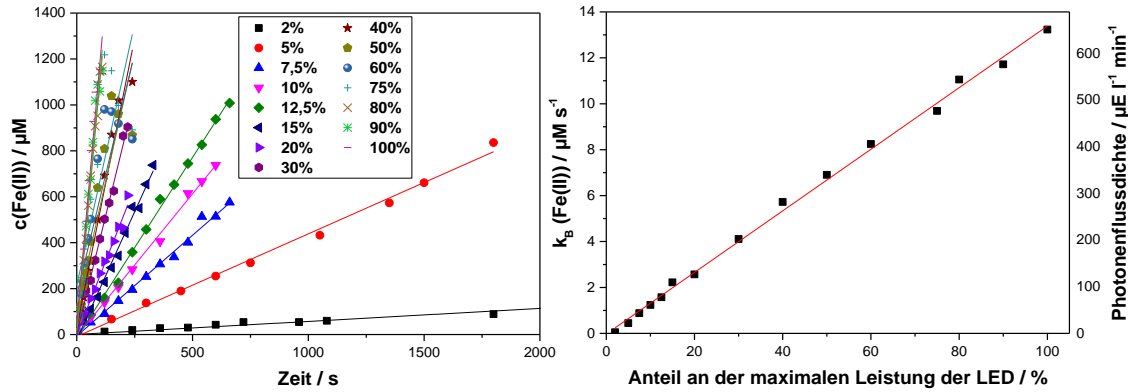


Abbildung 83: Konzentrations-Zeit-Profile der Eisen(II)-Bildung (links) und die daraus abgeleitete Bildungsrate sowie Photonenflussdichten (rechts) bei verschiedenen Lampeneinstellung der Omicron LED.

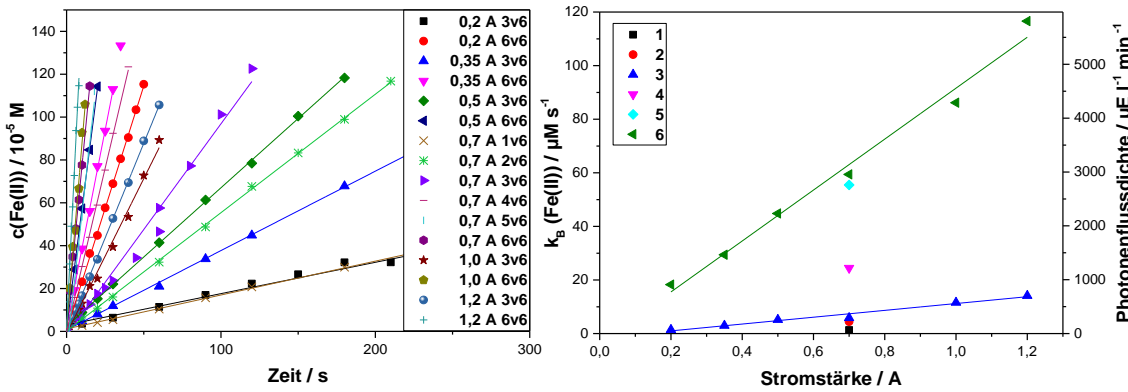


Abbildung 84: Konzentrations-Zeit-Profile der Eisen(II)-Bildung (links) und daraus abgeleitete Bildungsrate und Photonenflussdichten (rechts) bei verschiedenen Stromstärken und Potentiometereinstellungen der Thorlabs LED.

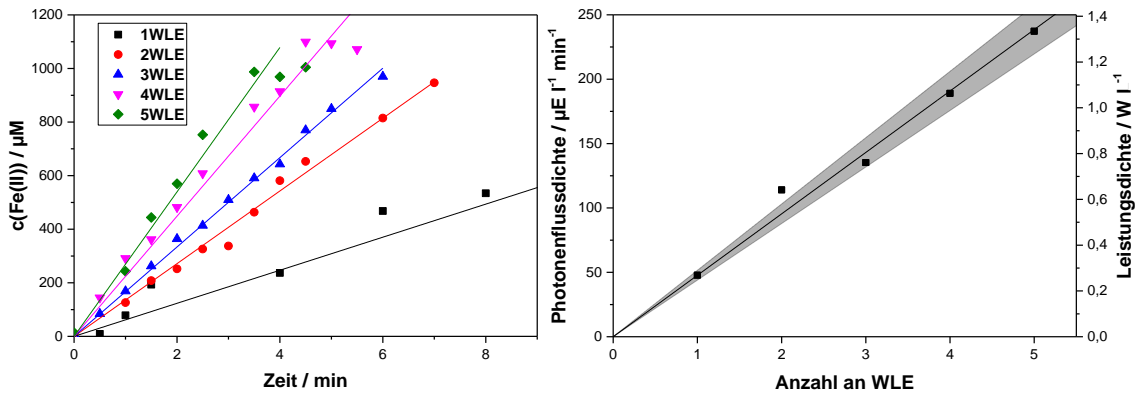


Abbildung 85: Konzentrations-Zeit-Profile der Eisen(II)-Bildung (links) und daraus abgeleitete Photonenflussdichten (rechts) bei variierender Anzahl an WLE in 30 ml Kaliumferrioxalatlösung.

## Wasserstoffperoxid Analytik

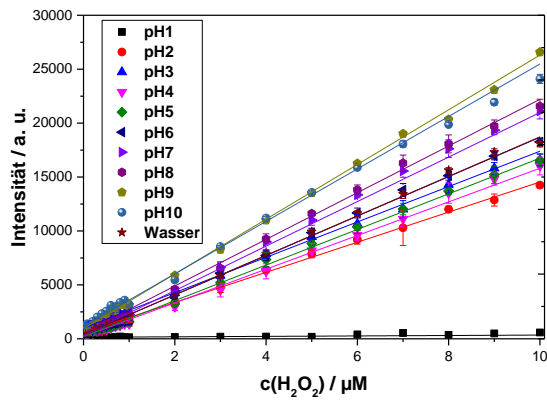


Abbildung 86: Kalibriergeraden des verwendeten  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Nachweises bei verschiedenen pH-Werten der Probe. Als Nachweis diente die Meerrettich Peroxidase katalysierte Dimerisierung von *p*-Hydroxyphe-nylessigsäure mit Wasserstoffperoxid.

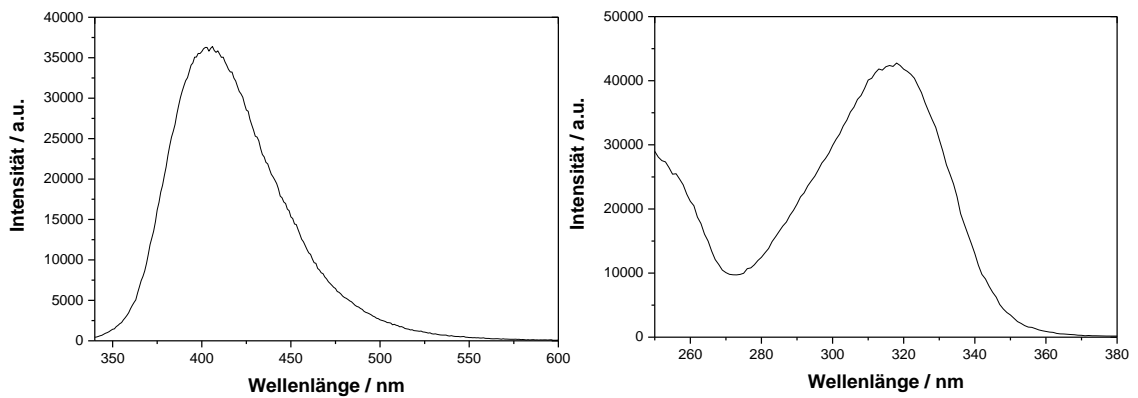


Abbildung 87: Emissionsspektrum des POHPAA-Dimers bei einer Anregungswellenlänge von 315 nm(links) und Anregungsspektrum des Dimers gemessen bei einer Emission von 406 nm (rechts).

## Gaschromatographie

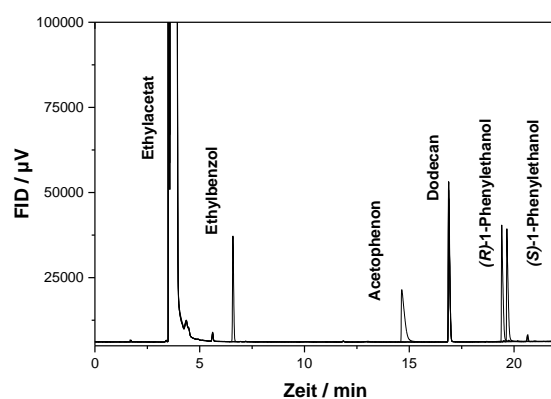


Abbildung 88: Beispiel Chromatogramm der Gaschromatographischen Analyse der Photoenzymatischen Hydroxylierung von Ethylbenzol.

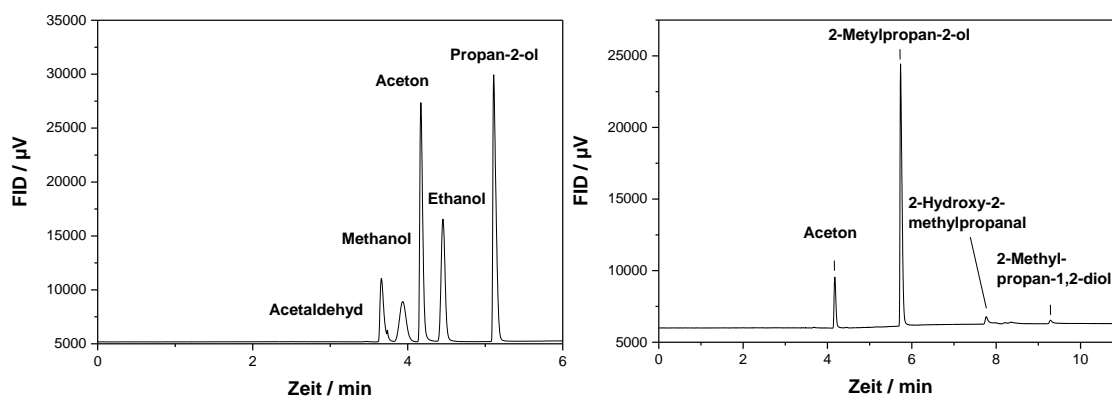


Abbildung 89: Beispiel Chromatogramme der Gaschromatographischen Analyse der Photokatalytischen Oxidation von Methanol, Ethanol, Propan-2-ol (links) und 2-Methylpropan-2-ol (rechts).



## Ionenchromatographie

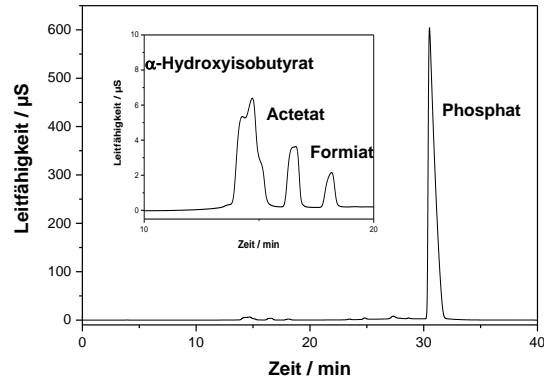


Abbildung 90: Beispiel Chromatogramm der ionenchromatographischen Analyse von  $\alpha$ -Hydroxyisobutyrat, Acetat und Formiat.

## Hochleistungsflüssigchromatographie

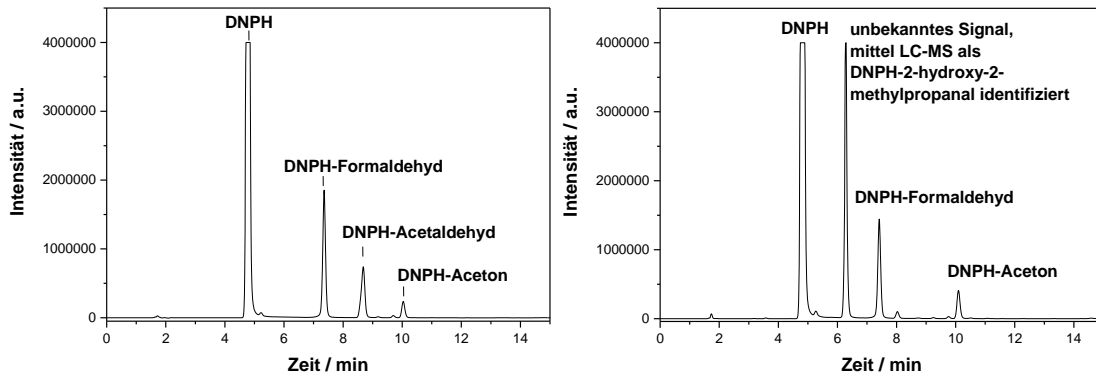


Abbildung 91: Beispiel Chromatogramme der HPLC-Analyse von Formaldehyd in Anwesenheit von Acetaldehyd und Aceton (links) und der Oxidation von 2-Methylpropan-2-ol (rechts) jeweils nach Derivatisierung mit DNPH.

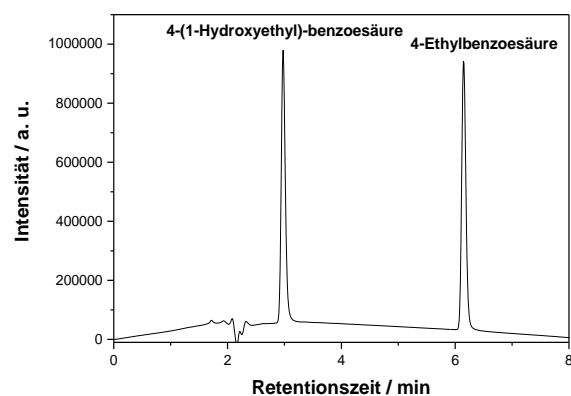


Abbildung 92: Beispiel Chromatogramme der HPLC-Analyse von 4-Ethylbenzoesäure und 4-(1-Hydroxyethyl)-benzoesäure).

## HPLC-MS

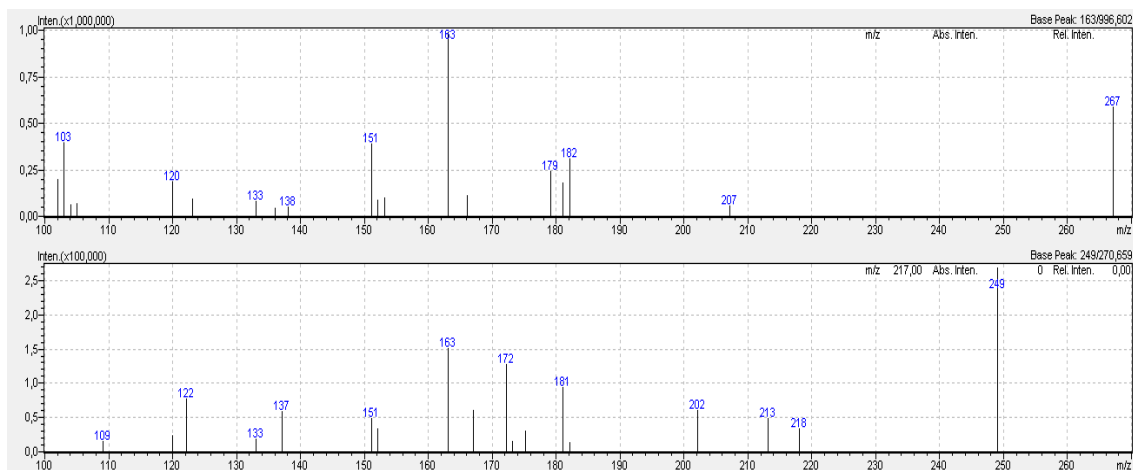
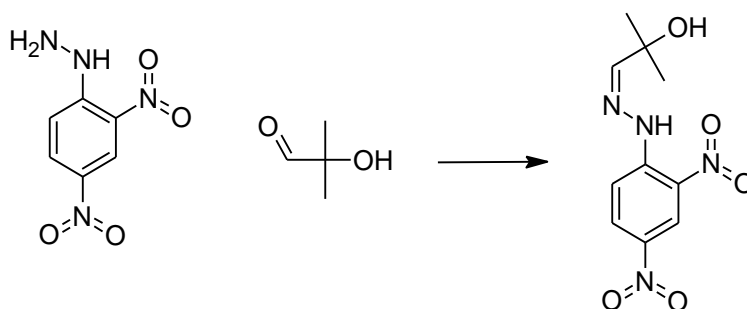


Abbildung 93: Massenspektren des unbekannten Peaks in der HPLC-PDA Analyse nach DNPH-Derivatisierung. Da im primären Massenspektrum zwei Signale detektiert wurden, wurden für die Sekundärspektren zwei verschiedene Präkursoren ( $m/z$  267 and  $m/z$  249) verwendet, wodurch zwei Spektren erhalten wurden. Hierdurch konnte die unbekannte Substanz als 2-Hydroxy-2-methylpropanal identifiziert werden, welche mit DNPH wie oben abgebildet reagiert.

## ABTS-Enzymaktivitätsassay

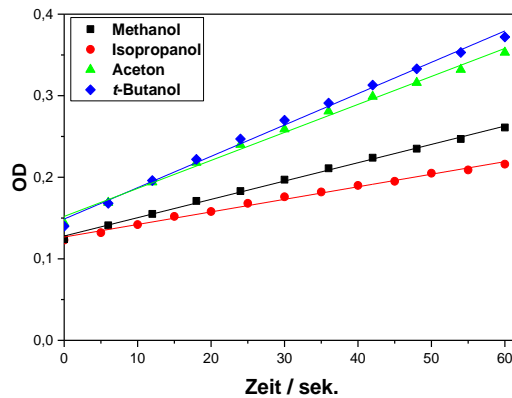


Abbildung 94: Verlauf der Optischen Dichte (OD) über die Zeit bei dem verwendeten ABTS-Enzymaktivitäts-Assay in Anwesenheit verschiedener als Opferreagenz benutzter Substanzen.

## Reaktionsdaten der photokatalytischen $\text{H}_2\text{O}_2$ Bildung

### Wasseroxidation

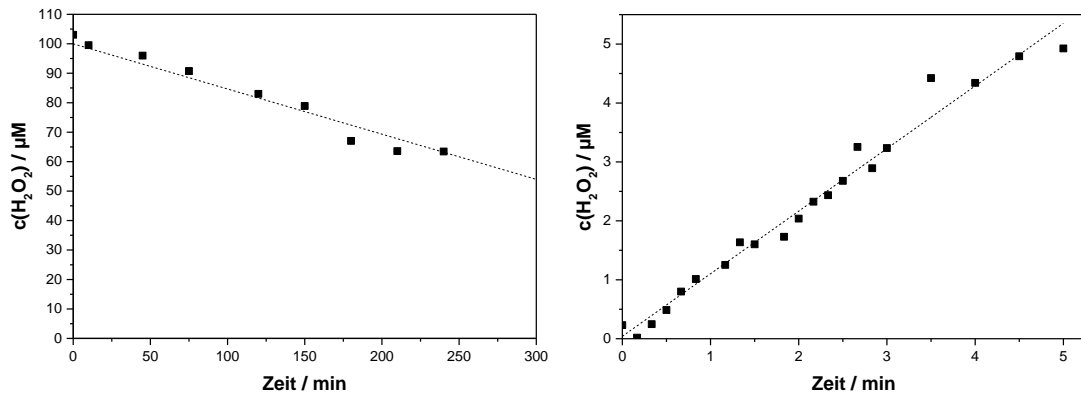


Abbildung 95: Beispielhafter Verlauf des UV-induzierten Abbaus von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in Abwesenheit eines Photokatalysators (links) und Aufbau von  $\text{H}_2\text{O}_2$  in einer  $\text{TiO}_2$ -Suspension unter Ultraschall (rechts). Reaktionsbedingungen:  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0,1\text{ M}$  Phosphat,  $\text{pH } 4$  und links:  $342\ \mu\text{E l}^{-1}\text{ min}^{-1}$ ,  $365\text{ nm}$ ,  $2\text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung bzw. rechts:  $0,05\text{ g l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ ,  $80\text{ W}$  Ultraschall.

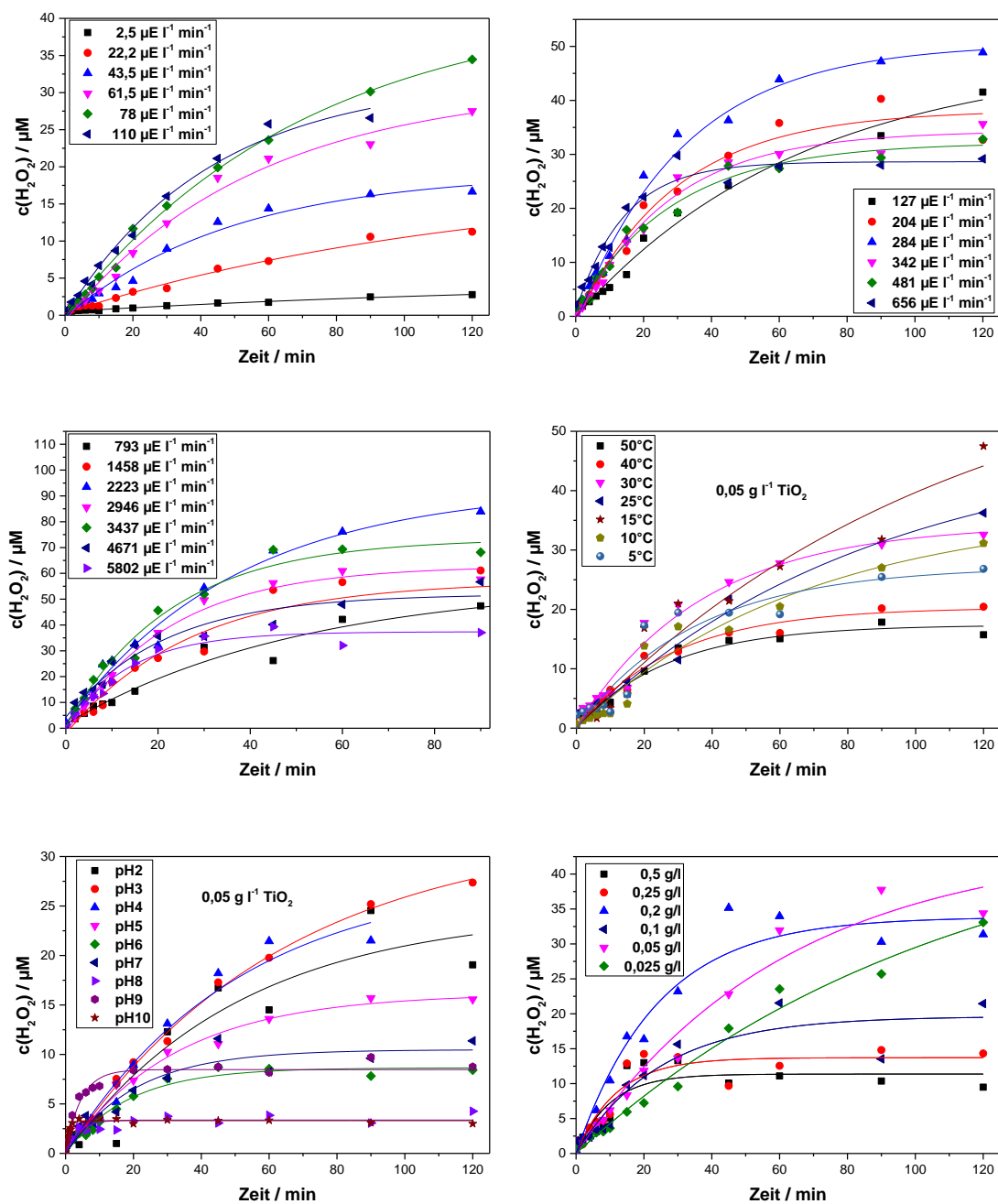


Abbildung 96:  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentrations-Zeit Verläufe bei der Oxidation von Wasser unter Variation von Lichtintensität, Temperatur, pH und Katalysatormenge. Reaktionsbedingungen, wenn nicht variiert:  $0,1 \text{ g l}^{-1} \text{TiO}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $0,1 \text{ M}$  Phosphat,  $\text{pH } 4$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{O}_2$ -Begasung.

## Propan-2-ol Oxidation

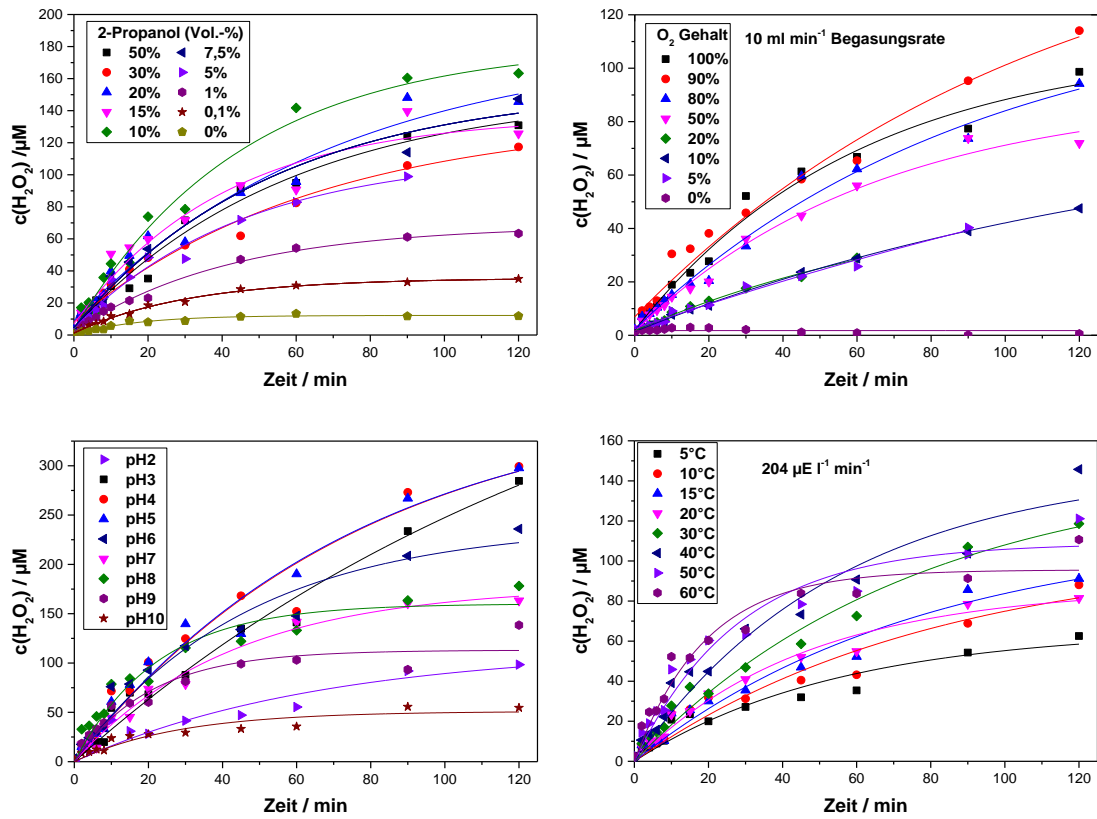


Abbildung 97:  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentrations-Zeit Verläufe der Oxidation von Propan-2-ol bei unterschiedlichem Gehalt an Propan-2-ol (oben links) bzw. Sauerstoff (oben rechts) sowie pH-Werten (unten links) und Temperaturen (unten rechts). Reaktionsbedingungen, wenn nicht variiert: 10 Vol.-% Propan-2-ol, 0,1 M Kaliumphosphat, pH 7,  $0,1 \text{ g l}^{-1} \text{ TiO}_2$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $219 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ -Begasung.

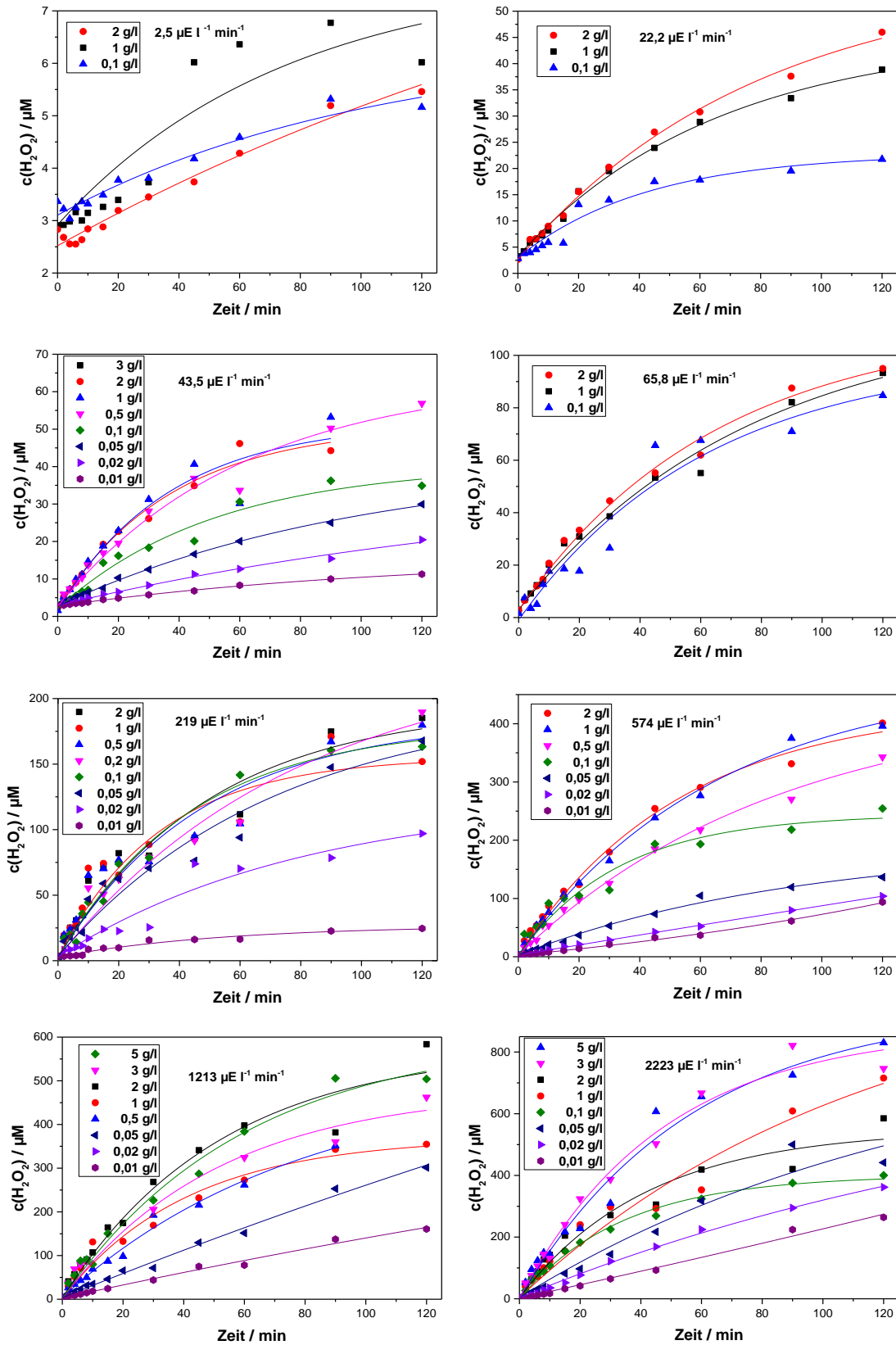


Abbildung 98\_1:  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentrations-Zeit-Verläufe der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung mit Propan-2-ol unter Variation von Lichtintensität und Katalysatormenge. Reaktionsbedingungen: 10 Vol.-% Propan-2-ol,  $25^\circ\text{C}$ , 365 nm, 0,1 M Phosphat,  $\text{pH } 7$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1} \text{O}_2$ -Begasung.

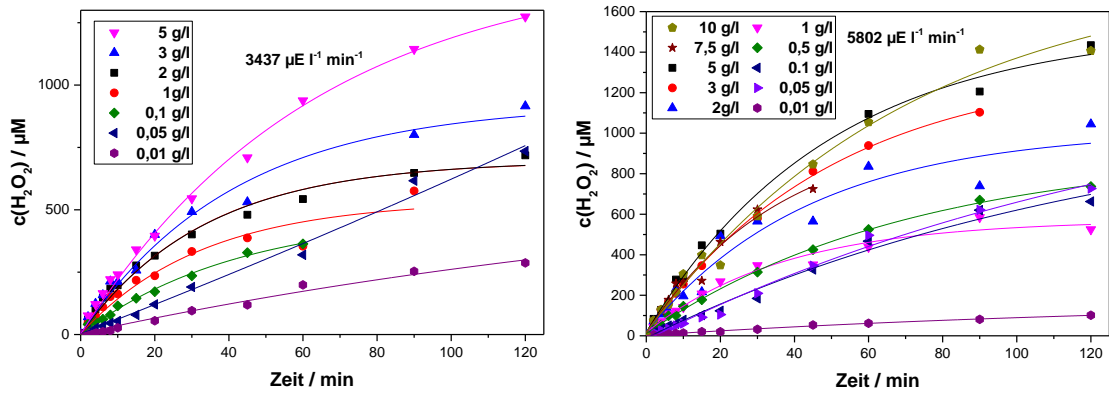


Abbildung 98\_2:  $\text{H}_2\text{O}_2$  Konzentrations-Zeit-Verläufe der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung mit Propan-2-ol unter Variation von Lichtintensität und Katalysatormenge. Reaktionsbedingungen: 10 Vol.-% Propan-2-ol,  $25^\circ\text{C}$ ,  $365\text{ nm}$ ,  $0,1\text{ M}$  Phosphat,  $\text{pH } 7$ ,  $2\text{ ml min}^{-1}\text{ O}_2$ -Begasung.

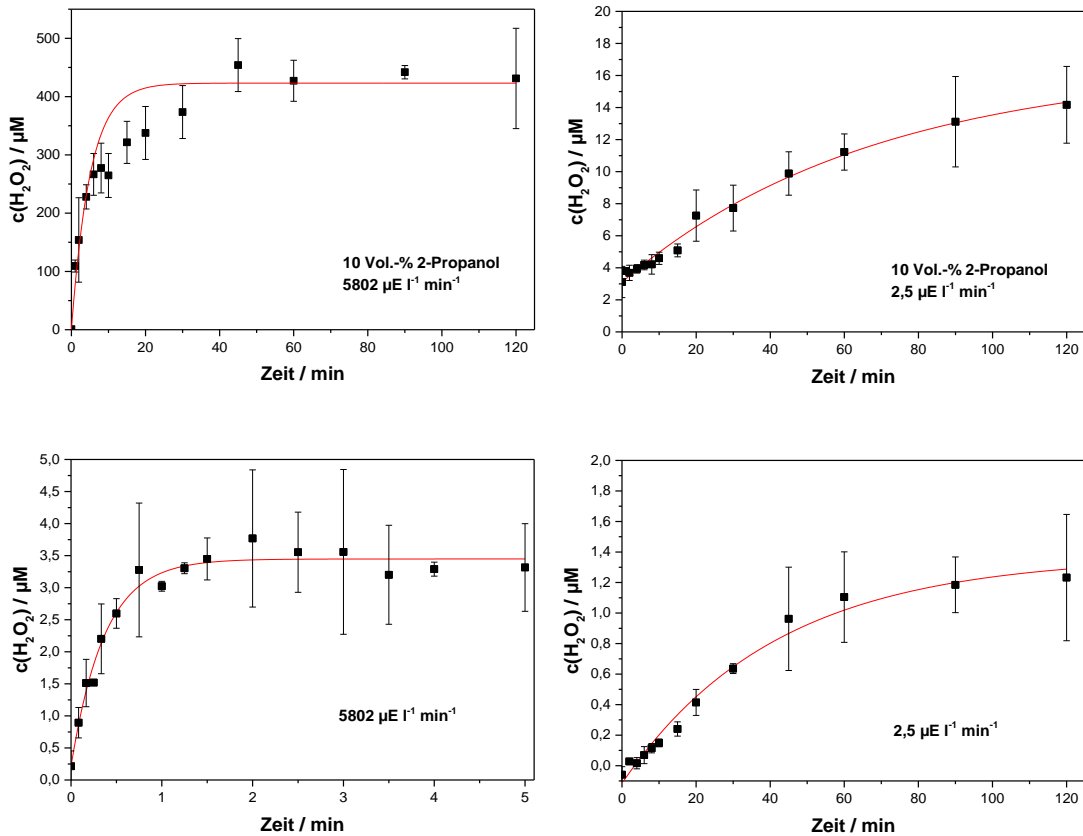


Abbildung 99: Konzentrations-Zeit-Verläufe der photokatalytischen Wasserstoffperoxid Bildung unter optimierten Bedingungen. Oxidation von Propan-2-ol für eine möglichst hohe Bildungskonstante (oben links) und Photoneneffizienz (oben rechts). Oxidation von Wasser für eine möglichst hohe Bildungskonstante (unten links) und Photoneneffizienz (unten rechts). Reaktionsbedingungen:  $365\text{ nm}$  mit  $5802\text{ µE l}^{-1}\text{ min}^{-1}$  (links) bzw.  $2,5\text{ µE l}^{-1}\text{ min}^{-1}$  (rechts),  $\text{pH } 8$ ,  $0,1\text{ M}$  Phosphat, 10 Vol.-% Propan-2-ol (oben),  $5\text{ g l}^{-1}$  (links) bzw.  $0,1\text{ g l}^{-1}$  (rechts)  $\text{TiO}_2$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $2\text{ ml min}^{-1}\text{ O}_2$ -Begasung.

## Variation des Opferreagenzes

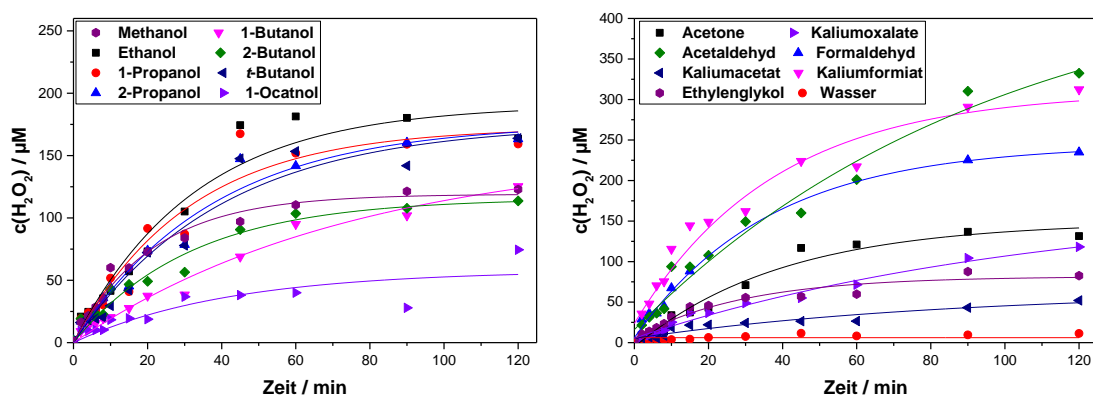


Abbildung 100: Konzentrations-Zeit-Kurven der photokatalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung mit unterschiedlichen Opferreagenzien. Reaktionsbedingungen: 10 Vol.-% Opferreagenz,  $0,1 \text{ g l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ ,  $0,1 \text{ M}$  Phosphat,  $\text{pH } 7$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $219 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung.

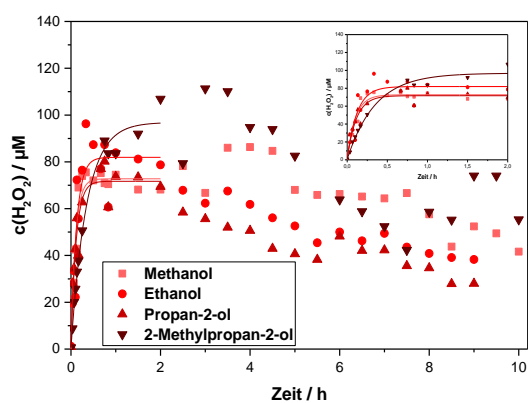


Abbildung 101: Konzentrations-Zeit-Kurven der photokatalytischen  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung mit unterschiedlichen Opferreagenzien. Reaktionsbedingungen:  $10 \text{ mM}$  Opferreagenz,  $1 \text{ g l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ ,  $0,1 \text{ M}$  Phosphat,  $\text{pH } 7$ ,  $365 \text{ nm}$ ,  $5,8 \text{ mE l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ ml min}^{-1}$   $\text{O}_2$ -Begasung.



## Gleichungen der kinetischen Simulation der Alkoholoxidationen

Tabelle 7: Übersicht über die benutzten Reaktionen und entsprechenden Ratengleichungen für die kinetische Simulation der Alkoholoxidationen.

Nr.	Elektronendonator	Reaktionsgleichung	Ratengleichung
R1	Methanol	$CH_3OH \rightarrow HCHO$	$R_1 = \frac{k_1^0 \cdot K_1 \cdot c_1}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R2	Formaldehyd	$HCHO \rightarrow HCOOH$	$R_2 = \frac{k_2^0 \cdot K_2 \cdot c_2}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R3	Formiat	$HCOOH \rightarrow CO_2$	$R_3 = \frac{k_3^0 \cdot K_3 \cdot c_3}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R4	Ethanol	$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO$	$R_4 = \frac{k_4^0 \cdot K_4 \cdot c_4}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R5	Acetaldehyd	$CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH$	$R_5 = \frac{k_5^0 \cdot K_5 \cdot c_5}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R6	Acetat	$CH_3COOH \rightarrow HCHO + CO_2$	$R_6 = \frac{k_6^0 \cdot K_6 \cdot c_6}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R7	Propan-2-ol	$(CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2CO$	$R_7 = \frac{k_7^0 \cdot K_7 \cdot c_7}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R8	Aceton	$(CH_3)_2CO \rightarrow CH_3CHO + HCHO$	$R_8 = \frac{k_8^0 \cdot K_8 \cdot c_8}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R9	2-Methylpropan-2-ol (I)	$(CH_3)_3COH \rightarrow (CH_2OH(CH_3)_2)COH$	$R_9 = \frac{k_9^0 \cdot K_9 \cdot c_9}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R10	2-Methylpropan-2-ol (II)	$(CH_3)_3COH \rightarrow \frac{1}{2}(CH_2OH(CH_3)_2)COH + \frac{1}{2}(CHO(CH_3)_2)COH$	$R_{10} = \frac{k_{10}^0 \cdot K_{10} \cdot c_{10}}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R11	2-Methylpropan-2-ol (III)	$(CH_3)_3COH \rightarrow \frac{1}{2}(CH_2OH(CH_3)_2)COH + \frac{1}{2}(CH_3)_2CO + \frac{1}{2}HCHO$	$R_{11} = \frac{k_{11}^0 \cdot K_{11} \cdot c_{11}}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R12	2-Methylpropan-2-ol (IV)	$(CH_3)_3COH \rightarrow (CH_3)_2CO + HCHO$	$R_{12} = \frac{k_{12}^0 \cdot K_{12} \cdot c_{12}}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R13	2-Methylpropan-1,2-diol (3)	$(CH_2OH(CH_3)_2)COH \rightarrow (CHO(CH_3)_2)COH$	$R_{13} = \frac{k_{13}^0 \cdot K_{13} \cdot c_{13}}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R14	2-Hydroxy-2-methylpropanal (5)	$(CHO(CH_3)_2)COH \rightarrow (COOH(CH_3)_2)COH$	$R_{14} = \frac{k_{14}^0 \cdot K_{14} \cdot c_{14}}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
R15	2-Hydroxy-2-methylpropanensäure (6)	$(COOH(CH_3)_2)COH \rightarrow (CH_3)_2CO + CO_2$	$R_{15} = \frac{k_{15}^0 \cdot K_{15} \cdot c_{15}}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$

Tabelle 8: Übersicht über die benutzten Differentialgleichungen für die kinetische Simulation der Alkoholoxidationen.

Elektronendonator	Differentialgleichung
Methanol	$\frac{dc_1}{dt} = -R_1 = \frac{-k_1^0 \cdot K_1 \cdot c_1}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
Formaldehyd	$\frac{dc_2}{dt} = R_1 - R_2 + R_6 + R_8 + 0.5R_{11} + R_{12} = \frac{k_1^0 \cdot K_1 \cdot c_1 - k_2^0 \cdot K_2 \cdot c_2 + k_6^0 \cdot K_6 \cdot c_6 + k_8^0 \cdot K_8 \cdot c_8 + K_9 \cdot c_9 \cdot (0.5k_{11}^0 + k_{12}^0)}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
Formiat	$\frac{dc_3}{dt} = R_2 - R_3 = \frac{k_2^0 \cdot K_2 \cdot c_2 - k_3^0 \cdot K_3 \cdot c_3}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
Ethanol	$\frac{dc_4}{dt} = -R_4 = \frac{-k_4^0 \cdot K_4 \cdot c_4}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
Acetaldehyd	$\frac{dc_5}{dt} = R_4 - R_5 + R_8 = \frac{k_4^0 \cdot K_4 \cdot c_4 - k_5^0 \cdot K_5 \cdot c_5 + k_8^0 \cdot K_8 \cdot c_8}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
Acetat	$\frac{dc_6}{dt} = R_5 - R_6 = \frac{k_5^0 \cdot K_5 \cdot c_5 - k_6^0 \cdot K_6 \cdot c_6}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
Propan-2-ol	$\frac{dc_7}{dt} = -R_7 = \frac{-k_7^0 \cdot K_7 \cdot c_7}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
Aceton	$\frac{dc_8}{dt} = R_7 - R_8 + 0.5R_{11} + R_{12} + R_{15} = \frac{k_7^0 \cdot K_7 \cdot c_7 - k_8^0 \cdot K_8 \cdot c_8 + K_9 \cdot c_9 \cdot (0.5k_{11}^0 + k_{12}^0) + k_{15}^0 \cdot K_{15} \cdot c_{15}}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
2-Methylpropan-2-ol	$\frac{dc_9}{dt} = -R_9 - R_{10} - R_{11} - R_{12} = \frac{-K_9 \cdot c_9 \cdot (k_9^0 + k_{10}^0 + k_{11}^0 + k_{12}^0)}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
2-Methylpropan-1,2-diol (3)	$\frac{dc_{13}}{dt} = R_9 + 0.5R_{10} + 0.5R_{11} - R_{13} = \frac{K_9 \cdot c_9 \cdot (k_9^0 + 0.5k_{10}^0 + 0.5k_{11}^0) - k_{13}^0 \cdot K_{13} \cdot c_{13}}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
2-Hydroxy-2-methylpropanal (5)	$\frac{dc_{14}}{dt} = R_{13} - R_{14} = \frac{k_{13}^0 \cdot K_{13} \cdot c_{13} - k_{14}^0 \cdot K_{14} \cdot c_{14}}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$
2-Hydroxy-2-methylpropansäure (6)	$\frac{dc_{15}}{dt} = R_{14} - R_{15} = \frac{k_{14}^0 \cdot K_{14} \cdot c_{14} - k_{15}^0 \cdot K_{15} \cdot c_{15}}{1 + \sum_{i=0}^n K_i \cdot c_i}$

## Bestimmung der Superoxid- und Hydroxylradikalbildung

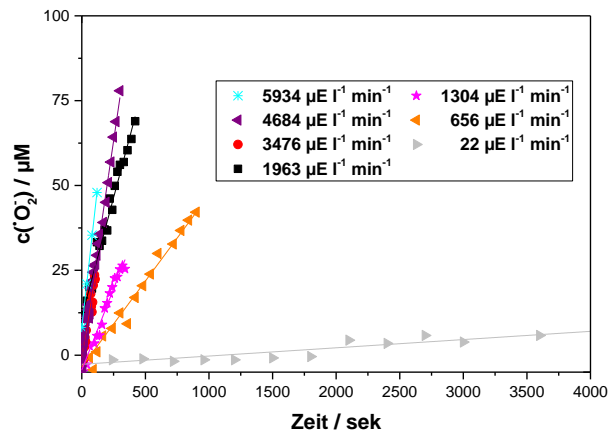


Abbildung 102: Konzentrations-Zeit-Kurven der photokatalytischen Superoxid-Bildung unter Variation der Lichtintensität. Reaktionsbedingungen: 0,5 mM NBT, 2 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 5 vol.-% Methanol, 0,1 M Phosphat, pH 7, 25 °C.

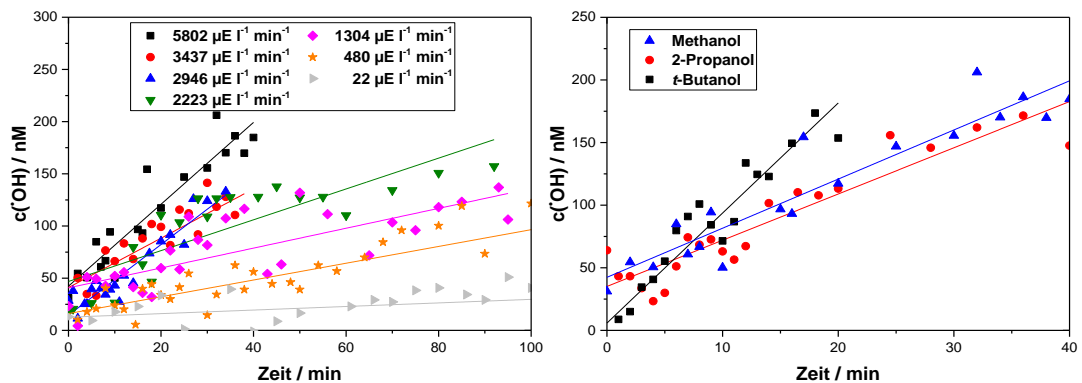


Abbildung 103: Konzentrations-Zeit-Kurven der photokatalytischen Hydroxylradikal-Bildung unter Variation der Lichtintensität (links) und mit unterschiedlichen Opferreagenzien (rechts). Reaktionsbedingungen: 0,1 mM Coumarin, 5 Vol.-% Opferreagenz, 2 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 0,1 M Phosphat, pH 7, 25 °C und rechts: 5934 µE l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

## Photoenzymatische Reaktionsdaten

Tabelle 9: Übersicht über die kinetischen Daten der Photoenzymatischen Hydroxylierung von Ethylbenzol unter Variation der Temperatur. Reaktionsbedingungen:  $656 \mu\text{E l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ , 5 vol.-% MeOH,  $2 \text{ g l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , 0,1 mM Phosphat, pH 7, 200 nM AaeUPO, 10 mM Ethylbenzol. ( n. b.: nicht bestimmt, PE: (*R*)-1-Phenylethanol, AP: Acetophenon, \* 2 $\mu\text{l}$  Ethylbenzol nach sieben Stunden hinzugefügt)

T / °C	$c_{\text{final}}(\text{PE})$ / mM	$c_{\text{final}}(\text{AP})$ / mM	$k_{\text{B}}(\text{PE})$ / mM h <sup>-1</sup>	$k_{\text{B}}(\text{H}_2\text{O}_2)$ / mM h <sup>-1</sup>	$k_{\text{Inakt}}$ / nM h <sup>-1</sup>	TON	$\xi$ / %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Effizienz / %
5*	11,8		0,49	n. b.	5,9	59.000	2,5	n. b.
15*	10,6		0,42	n. b.	5,1	53.000	2,1	n. b.
20*	10,5		0,46	0,50	6,0	52.000	2,3	91
25*	11,3		0,46	0,77	8,8	57.000	3,6	60
30*	9,9	1,3	0,63	0,56	5,0	56.000	3,2	113
35	8,9	1,1	0,71	n. b.	12,0	50.000	3,6	n. b.
40	7,2	1,8	0,73	0,56	14,5	45.000	3,7	130
50	3,0		0,80	0,65	52,0	15.000	4,0	123

Tabelle 10: Übersicht über die kinetischen Daten der Photoenzymatischen Hydroxylierung von Ethylbenzol unter Variation der Lichtintensität und Enzymmenge. Reaktionsbedingungen: 5 vol.-% Methanol, 2 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 25 °C, 0,1 M Phosphat, pH 7. (n. b.: nicht bestimmt, PE: (*R*)-1-Phenylethanol, AP: Acetophenon)

$q_p$ / $\mu\text{E L}^{-1} \text{min}^{-1}$	$c(\text{AaeUPO})$ / nM	$c_{\text{final}}(\text{PE})$ / mM	$c_{\text{final}}(\text{AP})$ / mM	$k_B(\text{PE})$ / $\text{mM h}^{-1}$	$k_B(\text{H}_2\text{O}_2)$ / $\text{mM h}^{-1}$	$K_{\text{inakt}}$ / $\text{nM h}^{-1}$	$k_B(^*\text{OH})$ / $\text{nM h}^{-1}$	TON	$\xi$ / %	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Effizienz / %
22*	25	1,2	0	0,05	0,04	0,8	10	50.000	7,3	112
22*	100	8,4	0,6	0,09	0,04	0,7	10	90.000	13,6	208
22*	200	14,1	1,5	0,08	0,04	0,9	10	78.000	12,6	193
375	50	5,1	0,4	0,31	n. b.	2,2	n. b.	111.000	2,7	n. d.
574	200	8,2	0	0,57	n. b.	8,8	64	41.000	3,3	n. b.
656	200	6,1	2	0,46	0,77	9	n. b.	40.000	2,4	60
2223	5	0,8	0,3	0,18	1,4	0,9	89	219.000	0,3	13
2223	25	1,7	0,4	0,38	1,4	2,3	89	85.000	0,6	27
2223	50	3,8	0,6	0,61	1,4	5,6	89	87.000	0,9	43
2223	100	5,9	0,6	0,61	1,4	9,7	89	65.000	0,9	43
2223	200	7,0	0,9	0,76	1,4	14,6	89	40.000	1,1	54
2946	200	6,8	1,1	0,93	1,96	22	134	40.000	1,1	48
3437	200	5,6	0,7	0,85	2,44	24,6	140	31.000	0,8	35
5802	25	1,0	0	0,26	2,65	4,7	n. b.	40.000	0,2	10
5802	50	3,1	0,5	0,66	2,65	7	n. b.	71.000	0,4	25
5802	200	5,2	0,6	0,84	2,65	23,6	n. b.	29.000	0,5	32
5802	400	6,1	0	0,75	2,65	45,1	n. b.	15.000	0,4	29
5934	200	3,0	0	0,85	n. b.	32	240	15.000	0,5	n. b.

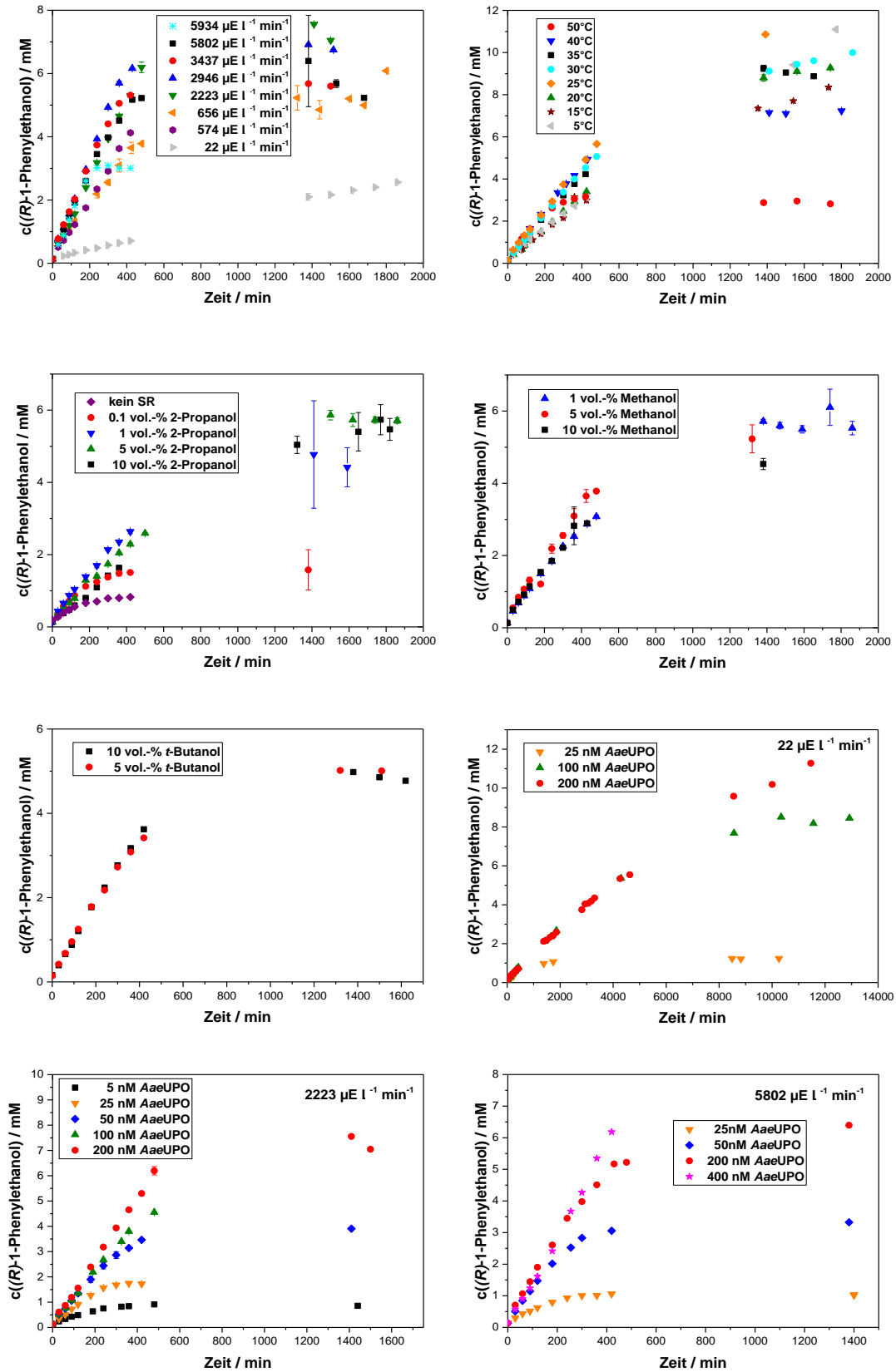


Abbildung 104: Konzentrations-Zeit-Verläufe der (R)-1-Phenylethanol Bildung im Photoenzymatischen System unter Variation der Lichtintensität, Temperatur, Art und Menge des Opferreagenzes und der Enzymkonzentration. Reaktionsbedingungen, wenn nicht variiert: 10 mM Ethylbenzol, 200 nM *AaeUPO*, 2 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 5 Vol.-% Methanol, 0,1 M Phosphat, pH 7, 656 μE l<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>, 25 °C.

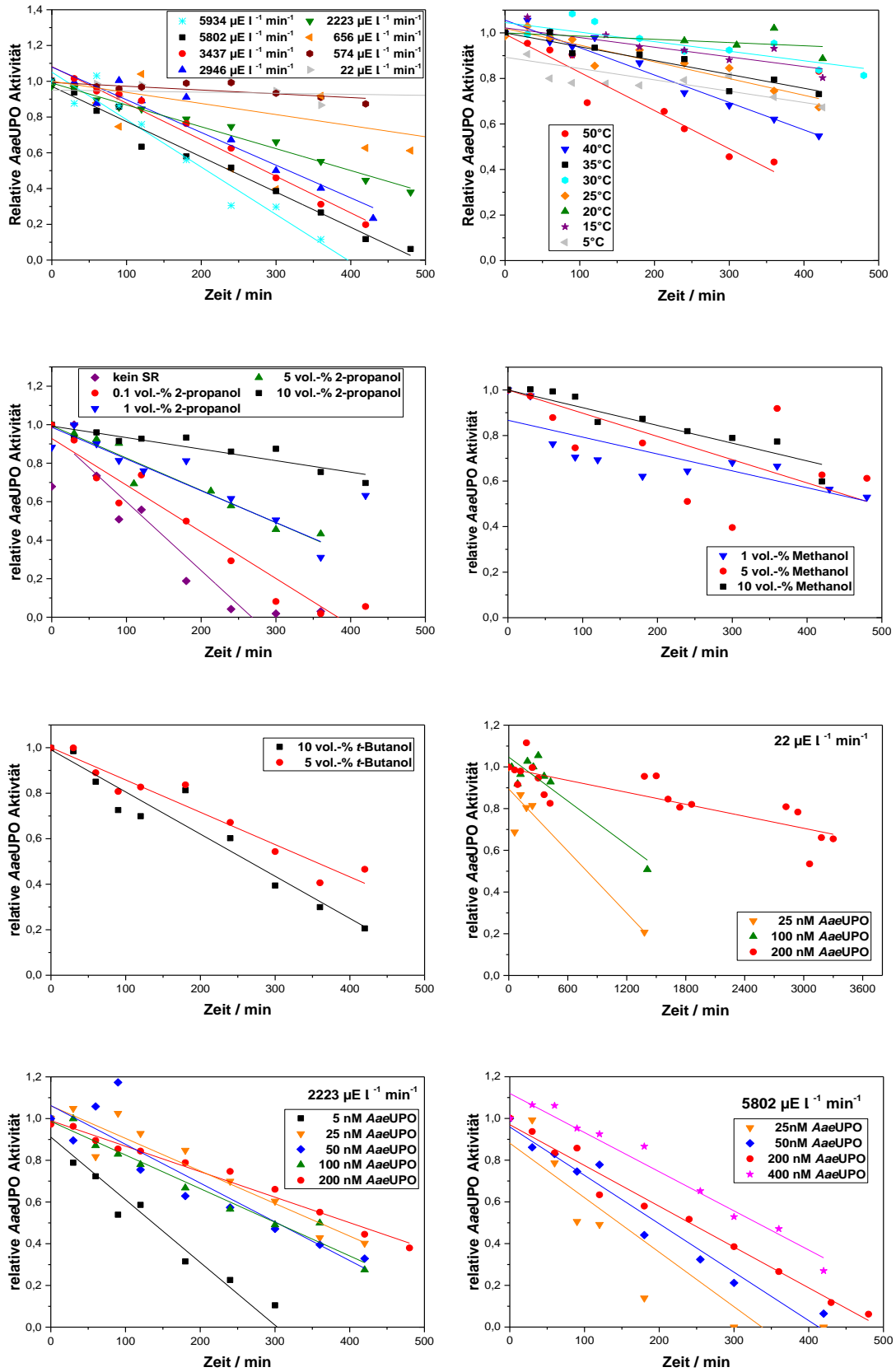


Abbildung 105: Konzentrations-Zeit-Verläufe der Enzymaktivierung im Photoenzymatischen System unter Variation der Lichtintensität, Temperatur, Art und Menge des Opferreagenzes und Enzymkonzentration. , wenn nicht variiert: 10 mM Ethylbenzol, 200 nM *AaeUPO*, 2 g l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub>, 5 Vol.-% Methanol, 0,1 M Phosphat, pH 7, 656  $\mu\text{E l}^{-1} \text{min}^{-1}$ , 25 °C.

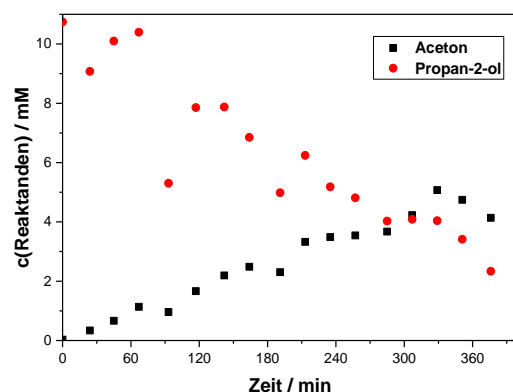


Abbildung 106: Konzentrations-Zeit-Verlauf der *AaeUPO* katalysierten Oxidation von Propan-2-ol zu Aceton. Reaktionsbedingungen: 500 nM *AaeUPO*, 10 mM Propan-2-ol in 10 ml 0,1 M Phosphat, pH 7. Nach jeder Probennahme von 200  $\mu\text{l}$  wurde das gleiche Volumen einer 25 mM  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hinzugefügt.

### Charakterisierung der Beschichtung

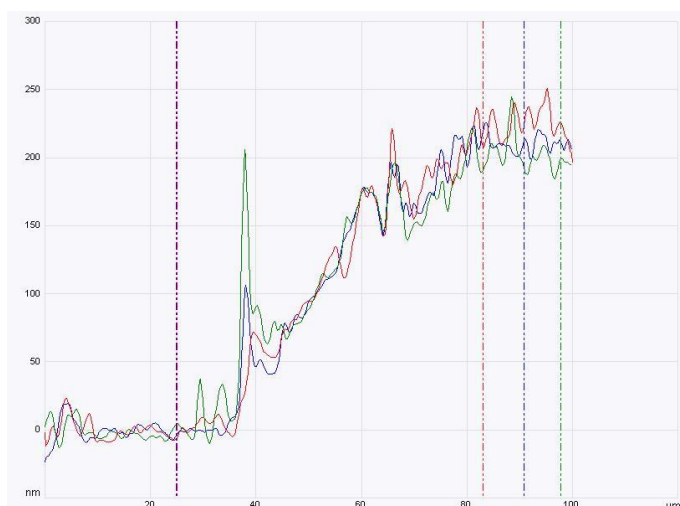


Abbildung 107: Rasterkraftmikroskop-Höhenprofilanalyse der  $\text{SiO}_2$  Beschichtung an einer Kante an drei unterschiedlichen Stellen.

### Berechnung der WLE Leistungszahlen

Zur Berechnung der WLE Leistungszahlen (vgl. Abbildung 80) wurden folgende Werte und Gleichungen verwendet: Volumen einer WLE:  $V_{\text{WLE}} = 0,52 \text{ ml}$ , experimentell bestimmte spezifische Lichtleistung der WLE:  $P_{\text{exp}} = 8 \text{ mW WLE}^{-1}$ , theoretische Lichtleistung der WLE (entsprechend der Leistungsangabe aus dem Datenblatt der verwendeten LED)  $P_{\text{max}} = 75 \text{ mW WLE}^{-1}$ , Spezifische belichtete Oberfläche der WLE:  $A_{1/2 \text{ WLE}} = 1,57 \text{ cm}^2$ :

Anzahl an WLE pro Reaktorvolumen  $n_{\text{WLE}} \text{ (NL)}$ :

$$n_{\text{WLE}}(\text{NL}) = \frac{FF \times V}{V_{\text{WLE}}} \quad (13)$$



Anzahl an WLE pro effektivem Volumen des Reaktionsmediums  $n_{WLE}(eff)$ :

$$n_{WLE}(eff) = n_{WLE}(NL) \times \frac{1}{(1 - FF)} \quad (14)$$

Volumetrische Bestrahlungsstärke pro Reaktorvolumen:  $P_{exp}(NL)$ :

$$P_{exp}(NL) = n_{WLE}(NL) \times P_{WLE} \quad (15)$$

Volumetrische Bestrahlungsstärke pro effektivem Volumen des Reaktionsmediums:  $P_{exp}(eff)$ :

$$P_{exp}(eff) = n_{WLE}(eff) \times P_{WLE} \quad (16)$$

Theoretische volumetrische Bestrahlungsstärke pro Reaktorvolumen  $P_{max}(NL)$  und pro effektivem Volumen des Reaktionsmediums  $P_{max}(eff)$  wurden äquivalent zu  $P_{exp}$  berechnet.

Geometrische Katalysatoroberfläche pro Reaktorvolumen  $A_{geo}(NL)$ :

$$A_{geo}(NL) = n_{WLE}(NL) \times A_{\frac{1}{2}WLE} \quad (17)$$

Geometrische Katalysatoroberfläche pro effektivem Volumen des Reaktionsmediums  $A_{geo}(eff)$ :

$$A_{geo}(eff) = n_{WLE}(eff) \times A_{\frac{1}{2}WLE} \quad (18)$$

### Wasserstoffperoxid Bildung mit $TiO_2$ -beschichteten WLE

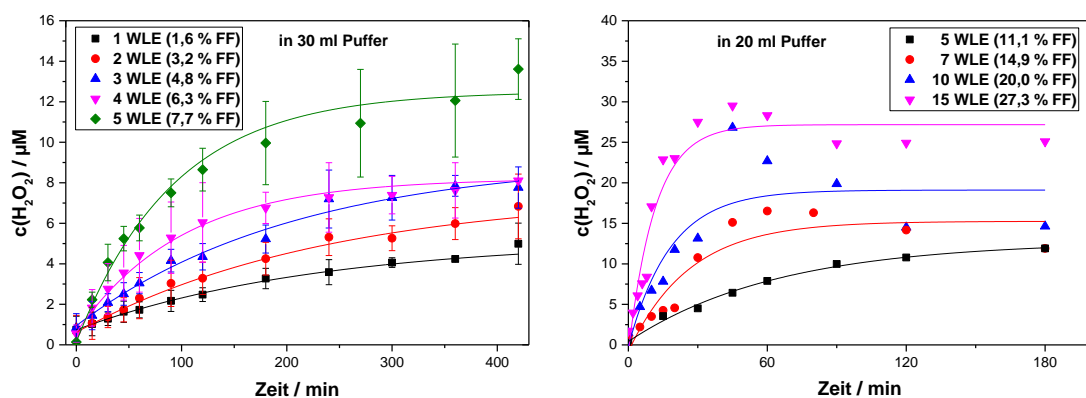


Abbildung 108: Konzentrations-Zeit-Verläufe der photokatalytischen Bildung von Wasserstoffperoxid aus Wasser und Sauerstoff mit  $TiO_2$ -beschichteten WLE. Reaktionsbedingungen: 1-15 beschichtete WLE in 30 ml (links) bzw. 20 ml (rechts) 0,1M Kaliumphosphatpuffer, pH = 3, 60 ml min<sup>-1</sup> O<sub>2</sub>-Begasung

## Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit
ABTS	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
Acetaldehyd	Carl Roth	99,5 %
Aceton	Carl Roth	≥ 99,7 %
Butan-1-ol	Carl Roth	≥ 99,5 %
Butan-2-ol	Carl Roth	≥ 98,5 %
2-Methylpropan-2-ol	Carl Roth	≥ 99,5 %
Coumarin	Sigma-Aldrich	≥ 99 %
DNPH	Sigma-Aldrich	99 %
Dodecan	Sigma-Aldrich	99 %
Eisen(II)sulfat Heptahydrat	Carl Roth	99,5 %
Eisen(III)chlorid	Alfa Aesar	98 %
Ethanol	Carl Roth	99,8 %
Ethylacetat	Carl Roth	99,9 %
Ethylbenzol	Merck EMD	99 %
4-Ethylbenzoesäure	Sigma-Aldrich	99 %
Formaldehyd	Sigma-Aldrich	37 % in Wasser mit 10 % Methanol
HRP (Type II)	Sigma-Aldrich	150-250 Units/mg
7-Hydroxycoumarin	Sigma-Aldrich	99 %
2-Hydroxy-2-methylpropansäure	Sigma-Aldrich	99 %
Kaliumacetat	Carl Roth	99 %
Kaliumformiat	Alfa Aesar	99 %
Kaliumdihydrogenphosphat	Carl Roth	99 %
Kaliumoxalat	Acros	99,5 %
Methanol	VWR	99,8 %
2-Methylpropan-1,2-diol	abcr	95 %
NBT	Sigma-Aldrich	98 %

---

Chemikalie	Bezugsquelle	Reinheit
1-Oktanol	Merck EMD	98 %
1,10-Phenanthrolinhydrochlorid	Carl Roth	99 %
Phosphorsäure	Merck EMD	85,5
<i>p</i> -Hydroxyphenylessigsäure	Alfa Aesar	99 %
Propan-1-ol	Carl Roth	99,5 %
Propan-2-ol	Merck EMD	99,5 %
Titandioxid (Aeroxid P25)	Sigma-Aldrich	99,5 %
Titantetrabutanolat	Sigma-Aldrich	97 %
TRIS	Carl Roth	99 %
Salzsäure	Merck EMD	32 %
Schwefelsäure	Merck EMD	98 %
Wasserstoffperoxid	VWR	30,8 %

## Publikationsliste

### Wissenschaftliche Veröffentlichungen

„Selective Activation of C-H Bonds in a Cascade Process Combining Photochemistry and Biocatalysis”

W. Zhang<sup>+</sup>, **B. O. Burek**<sup>+</sup>, E. Fernández-Fueyo, M. Alcalde, J. Z. Bloh, F. Hollmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15451–15455.

„Completely integrated wirelessly-powered photocatalyst-coated spheres as a novel means to perform heterogeneous photocatalytic reactions”

**B. O. Burek**, A. Sutor, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 4977–4983.

„Kinetic Effects and Oxidation Pathways of Sacrificial Electron Donors on the Example of the Photocatalytic Reduction of Molecular Oxygen to Hydrogen Peroxide over illuminated Titanium Dioxide”

**B. O. Burek**, J. Timm, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *Catal. Today* **2019**, 335, 354-364.

„Modeling and Optimization of Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production over Titanium Dioxide”

**B. O. Burek**, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *ACS Catal.* **2019**, 9, 25-37.

„Hydrocarbon synthesis via photoenzymatic decarboxylation of carboxylic acids”

W. Zhang, M. Ma, M. M. E. Huijbers, G. A. Filonenko, E. A. Pidko, M. van Schie, S. R. de Boer, **B. O. Burek**, J. Z. Bloh, W. J. H. van Bekel, W. A. Smith, F. Hollmann, *JACS* **2019**, 141, 3116-3120.

„Product recovery of an enzymatically synthesized (-)-menthol-ester in a deep eutectic solvent“  
M. Pätzold, **B. O. Burek**, A. Liese, D. Holtmann, *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **2019**, 42, 1385–1389.

„Hydrogen Peroxide driven Biocatalysis“

**B. O. Burek**, S. Bormann, J. Z. Bloh, F. Hollmann, D. Holtmann, *Green Chemistry* **2019**, 21, 3232-3249.

„Photoenzymatic Hydroxylation of Ethylbenzene catalyzed by Unspecific Peroxygenase: Origin of Enzyme Inactivation and the Impact of Light Intensity and Temperature “

**B. O. Burek**<sup>+</sup>, S. R. de Boer<sup>+</sup>, F. Tieves, W. Zhang, M. van Schie, S. Bormann, M. Alcalde, D. Holtmann, F. Hollmann, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *ChemCatChem* **2019**, 11, 3093-3100.

„Cascading g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Peroxygenases for Selective Oxyfunctionalization Reactions“

M. van Schie, W. Zhang, F. Tieves, D. S. Choi, C. B. Park, **B. O. Burek**, J. Z. Bloh, I. Ahrends, C. Paul, M. Alcalde, F. Hollmann, *ACS Catal.* **2019**, 9, 7409-7417.

(<sup>+</sup>Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen)

### Patentanmeldungen

„Redox-Flow-Batterie“

J. Z. Bloh, **B. O. Burek**, C. Weidlich, K.-M. Mangold, S. Ravichandran, J. Schuster, DE102016116154, **2016**.

„Drahtlos betreibbare Leuchte zur Anregung lichtgetriebener chemischer Reaktionen in einem Reaktionsgefäß, Verfahren zu deren Herstellung und Vorrichtung mit einer solchen Leuchte“

J. Z. Bloh, **B. O. Burek**, DE102017109687, **2017**.

### Wissenschaftliche Vorträge

- „Formation of hydrogen peroxide via heterogeneous photo catalysis”  
**B. O. Burek**, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *IPS-21*, St. Petersburg, Russland, **2016**.
- „Coated Wireless Light Emitters for Efficient Up Scaling of Photocatalytic Processes”  
**B. O. Burek**, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *SP-6*, Oldenburg, Deutschland, **2017**.
- „*In-situ* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Erzeugung durch Photokatalyse für gekoppelte Peroxidase-Reaktionen“  
**B. O. Burek**, S. R. de Boer, J. Z. Bloh, *6. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts*, Frankfurt am Main, Deutschland, **2017**.

### Posterpräsentationen

- „Photocatalytic *in situ* hydrogen peroxide production for biocatalysis based on peroxidases”  
**B. O. Burek**, J. Z. Bloh, *4. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts*, Frankfurt am Main, Deutschland, **2015**.
- „Photocatalytic hydrogen peroxide synthesis from water and oxygen”  
**B. O. Burek**, J. Z. Bloh, *5. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts*, Frankfurt am Main, Deutschland, **2016**.
- „Use of sacrificial reagents to enhance photobiocatalytic processes with peroxidases”  
F. Krieger, **B. O. Burek**, J. Z. Bloh, *5. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts*, Frankfurt am Main, Deutschland, **2016**.
- „Bio-based electrolytes for redox-flow-batteries“  
S. Ravichandran, **B. O. Burek**, J. Schuster, C. Weidlich, K.-M. Mangold, J. Z. Bloh, *5. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts*, Frankfurt am Main, Deutschland, **2016**.
- „Photocatalytic *in situ* Hydrogen Peroxide Production for Biocatalysis based on Peroxidases”  
**B. O. Burek**, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *SP-6*, Oldenburg, Deutschland, **2017** (inkl. Kurzvortrag).
- „Enantioselective Photobiocatalytic Hydroxylation of Ethylbenzene“  
**B. O. Burek**, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *Biotransformations*, Hannover, Deutschland, **2017** (inkl. Kurzvortrag).
- „Enantioselective Photobiocatalytic Hydroxylation of Ethylbenzene”  
**B. O. Burek**, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *6. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts*, Frankfurt am Main, Deutschland, **2017**.
- „Coated Wireless Light Emitters to Scale-Up Photo Processes“  
**B. O. Burek**, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *Photo4Future*, Eindhoven, Niederlande, **2018**.
- „Photocatalytic Hydrogen Peroxide Generation“  
**B. O. Burek**, J. Z. Bloh, *DFI-Tag*, Frankfurt am Main, Deutschland, **2018**.
- „Wireless Light Emitters for Up-Scaling of Photoenzymatic Reactions”  
**B. O. Burek**, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *Biotrans*, Groningen, Niederlande, **2019**.
- „Kinetics and Optimization of the Photocatalytic Synthesis of Hydrogen Peroxide”  
**B. O. Burek**, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *SP-7*, Mailand, Italien, **2019** (inkl. Kurzvortrag).
- „Coated Wireless Light Emitters to Scale-Up Photo-driven Processes”  
H. T. Duong, **B. O. Burek**, D. W. Bahnemann, J. Z. Bloh, *SP-7*, Mailand, Italien, **2019**.

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Bastien Oliver Burek  
Geburtsdatum: 24.12.1988  
Geburtsort: Darmstadt  
Familienstand: ledig  
Nationalität: deutsch

### Studium

September 2015 – September 2019 **Promotion** am DECHEMA Forschungsinstitut in Frankfurt am Main und Institut für Technische Chemie der Universität Hannover zum Thema „Photokatalytische *in-situ* Wasserstoffperoxid-Produktion für gekoppelte enzymatische Oxidationsreaktionen“

Juli 2014 - Dezember 2014 **Masterarbeit** am Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt am Main zum Thema „Entwicklung eines tripodalen Katechol-Linkers für die Verankerung biorepulsiver Schichten“

2013 – 2015 **Studium** der Chemie im Studiengang Master of Science Chemie der Universität Frankfurt am Main

2010 – 2013 **Studium** der Chemie im Studiengang Bachelor of Science Chemie der Universität Frankfurt am Main

2008 – 2010 **Studium** der Chemie im Studiengang Bachelor of Science der Universität Heidelberg

### Allgemeine Hochschulreife

1999 – 2008 **Abitur** an der Edith-Stein-Schule in Darmstadt