

Abstract – Zusammenfassung

This thesis presents several contributions towards more stable and active catalyst systems for photocatalytic carbon dioxide reduction. In the first part, the synthesis of novel bimetallic iron complexes is presented, which represent potential catalytic systems for the desired target reaction.

The second part of this thesis deals with the use of heterogenized copper-based photosensitizers using a well-known semiconductor, such as titanium dioxide and their application in photocatalytic CO₂ reduction. Enhanced activities were found, and the efficiency of the overall system is demonstrated by the possibility of using equimolar amounts of photosensitizer and the applied iron catalyst.

The third part of this work focusses on the development of an aqueous phase photocatalytic CO₂ reduction as a step towards artificial photosynthesis. For this purpose, natural as well as mutagenized enzymes were applied together with a Ru-based photosensitizer. A new concept was developed identifying appropriate enzymes for CO₂ reduction based on structural requirements i.e. the presence of CO₂-binding sites and redox-active amino acids in close proximity. The applicability of the concept is demonstrated utilizing a phenolic decarboxylase which activity is improved by directed mutagenesis.

In dieser Arbeit werden verschiedene Beiträge zur Entwicklung von stabileren und aktiveren Katalysatorsystemen für die photokatalytische Kohlendioxidreduktion vorgestellt. Im ersten Teil wird die Synthese neuartiger bimetallischer Fe-basierter CO₂-Reduktionskatalysatoren beschrieben, die eine höhere Stabilität als monometallische Katalysatoren aufweisen.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Verwendung von heterogenisierten Photosensibilisatoren unter Verwendung eines bekannten Halbleiters, wie Titandioxid. Das entwickelte System zeigte für die photokatalytische Reduktion von Kohlendioxid erhöhte Aktivitäten und die Effizienz des Gesamtsystems wurde durch die Möglichkeit der Verwendung äquimolarer Mengen von Photosensibilisator und Katalysator nachgewiesen.

Der dritte Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit der photokatalytischen CO₂-Reduktion in Wasser als Teilschritt einer künstlichen Photosynthese. Die Entwicklung artifizieller Metalloenzyme war der Ausgangspunkt für die Entdeckung einer promiskuitiven Aktivität von CO₂-bindenden Enzymen. Die an einer phenolischen Decarboxylase beobachtete katalytische Aktivität, konnte durch systematische Analyse des aktiven Zentrums dieses Enzyms erklärt werden.