

POLYMEDIATOREN UND GRÜNE LÖSUNGSMITTEL FÜR NACHHALTIGE ORGANISCHE ELEKTROSYNTHESEN

Kumulative Dissertation
zur
Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
im Promotionsfach Chemie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von
Adrian Prudlik, geb. am 28.07.1994 in Ludwigslust
Rostock, den 18. Juli 2024

Die vorliegende Dissertation und die zugrunde liegenden Arbeiten wurden im Zeitraum von November 2020 bis Juli 2024 am Institut für Chemie der Universität Rostock sowie im Bereich Elektrochemie & Katalyse des Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Rostock in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Francke durchgeführt.

Gutachter:

Prof. Dr. Robert Francke, Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

Prof. Dr. Adam Slabon, Universität Wuppertal, Institut für Chemie

Jahr der Einreichung: 2024

Jahr der Verteidigung: 2024

INHALTSVERZEICHNIS

I.	Einleitung	1
1.1	<i>Grundlagen der Organischen Elektrosynthese und Mediatoren</i>	2
1.2	<i>Cyclovoltammetrie</i>	5
1.3	<i>Aktueller Stand der Forschung</i>	11
II.	Motivation und Ziele	19
III.	Diskussion der Ergebnisse	21
3.1	<i>Polymediatoren in der Elektrosynthese</i>	21
3.2	<i>Nachhaltige Lösungsmittel für die Elektrosynthese</i>	30
IV.	Zusammenfassung	37
V.	Ausblick	39
VI.	Literaturverzeichnis	40
VII.	Publikationen dieser Arbeit	43

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1	Einige Facetten für die Durchführung einer Elektrolyse.	2
Abbildung 2	Schematische Darstellung von direkter und indirekter Elektrosynthese.	3
Abbildung 3	CVs von Ferrocen in Propylen Carbonat bei verschiedenen Potentialvorschüben	6
Abbildung 4	CVs von Ferrocen in Propylen Carbonat unkorrigiert und korrigiert.	7
Abbildung 5	CVs eines 3.6-TPMA Films bei variierendem ν .	8
Abbildung 6	Mechanismus der elektrochemischen Alkoholoxidation mit TEMPO als Mediator	9
Abbildung 7	CVs von TEMPO in PC in Gegenwart von Alkohol und Base bei variierendem ν .	10
Abbildung 8	Die zwölf Postulate der grünen Chemie.	11
Abbildung 9	Schematische Darstellung des Polymediator-Konzepts.	14
Abbildung 10	Elektrochemische Synthese von Mandelsäure mit CO ₂ in Propylencarbonat. Elektrochemische Synthese von Mandelsäure mit CO ₂ in Propylencarbonat (Abbildung aus Ref. 40) Mögliche Einsatzgebiete von Redoxpolymeren. (Grafiken adaptiert aus Ref. ⁶⁵⁻⁶⁷).	18
Abbildung 11	Mögliche Einsatzgebiete von Redoxpolymeren.	18
Abbildung 12	Molmassenverteilungen der mittels RAFT-Synthese hergestellten Polymediatoren mit ihrer jeweiligen zahlengemittelten molaren Masse.	22
Abbildung 13	Normierte CVs von verschiedenen TEMPO Spezies.	22
Abbildung 14	Gegenüberstellung von TPMA und TPMA-Film.	24
Abbildung 15	CVs verschiedener TEMPO Spezies in Gegenwart des Substrats.	25
Abbildung 16	Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und Grenzstromdichten von TEMPO; ACT und 3.6-TPMA für die Oxidation verschiedener Alkohole.	26
Abbildung 17	Beispielhafte CVs der verschiedenen TEMPO Spezies sowie Randles-Sevcik-Auftragungen.	27
Abbildung 18	Geometrien von Polymeren in Lösung und den dazugehörigen Flory-Exponenten.	27
Abbildung 19	Ermittelte Diffusionskoeffizienten aller TEMPO Spezies in ACN/H ₂ O (8:1).	28
Abbildung 20	CVs von ACT, BTM und der TPMA-Proben in Gegenwart von 4-MBA.	28
Abbildung 21	Ladungs-Zeit-Kurven für die Alkoholoxidation mit ACT und verschiedenen TPMA-Proben als Mediator.	29
Abbildung 22	Viskosität, Polarität und Leitfähigkeit von PC/DMC Gemischen mit und ohne 0.1 M TBATFB.	31
Abbildung 23	Elektrochemische Fenster ausgewählter Lösungsmittel.	32
Abbildung 24	Diffusionskoeffizient, b) Gleichgewichtspotential und c) Grenzstromdichte von TEMPO in verschiedenen Mischungen aus PC und DMC.	33

Abbildung 25 Zusammenhang zwischen Gleichgewichtspotential von TEMPO und Ferrocen und Polarität des Elektrolyten.	34
Abbildung 26 Reaktionsschema und Ausbeuten bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusam- mensetzungen für die elektrochemische Synthese von Diaryliodoniumsalzen.	36

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

1-MI	1-Methylimidazol
4-MBA	4-Methoxybenzylalkohol
ACN	Acetonitril
ACT	4-Acetoxy-TEMPO
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
BTM	bis-O-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy)malonat
CE	Gegenelektrode
CTA	Kettentransferreagenz
CV	Cyclovoltammogramm
DABCO	1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan
DCM	Dichlormethan, Dichlormethan
DMF	Dimethylformamid, Dimethylformamid
DPM	Diphenylmethanol
DPMC	Diphenylmethyl Methylcarbonat
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
GPC	Größenausschlusschromatographie
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol
HMF	Hydroxymethylfurfural
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
MCPBA	meta-Chlorperbenzoesäure
RAFT	„reversible-addition-fragmentation chain-transfer“ Polymerisation
RE	Referenzelektrode
RI	Brechungsindex
TBAPC	Tetrabutylammonium Perchlorat
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
TPMA	TEMPO-modifiziertes Polymethacrylat
TU	TEMPO-Monomer-Einheiten
WE	Arbeitselektrode

FORMELZEICHENVERZEICHNIS

C_p^A	Konzentration in einem Film
E'	Elektrodenpotential im Gleichgewicht
E^0	Standardgleichgewichtspotential
M_{mon}	Molare Masse des Monomers
M_n	Zahlenmittel der Molaren Masse
M_w	Massenmittel der molaren Masse
c_0	Konzentration des Mediators
c_s	Konzentration des Substrats
d_f	Dicke eines Films
j_0	Austauschstromdichte
j_{max}	Grenzstromdichte
$j_{p,\text{ads}}$	Peakstromdichte von Filmen
j_u	Stromdichte am Umkehrpotential
j_p	Peakstromdichte
k_{cat}	Geschwindigkeitskonstante
\mathcal{D}	Polydispersität
A	Fläche der Arbeitselektrode
D	Diffusionskoeffizient
E	Elektrodenpotential
F	Faraday Konstante
I	Stromstärke
J	Teilchenstrom
R	Universelle Gaskonstante
R	Widerstand
T	Temperatur
a	Aktivität
c	Konzentration
j	Stromdichte
n	Anzahl der Elektronen für die Herstellung eines Produktmoleküls
z	Anzahl an übertragenen Elektronen
Γ	Oberflächenkonzentration eines Films
α	Symmetriefaktor
v	Potentialvorschub

ρ	Dichte
E_T^0	Polarität
η	Dynamische Viskosität
σ	Leitfähigkeit

I. EINLEITUNG

Der Ausbau erneuerbarer Energien und die Abkehr von fossilen Ressourcen machen die Entwicklung neuer Prozesse, die diese Energien optimal nutzen, notwendig. Aufgrund der hohen Fluktuation der Verfügbarkeit erneuerbarer Energien müssen diese Prozesse in der Lage sein, diese Energie speichern oder anderweitig nutzen zu können.¹ Eine Möglichkeit der Nutzung ist es, die gewonnene elektrische Energie in chemische umzuwandeln. Dies geschieht zum Beispiel in Redoxreaktionen in denen Ammoniak, Wasserstoff, synthetische Kraftstoffe oder Bulkchemikalien hergestellt werden können. Aber auch die elektrochemische Herstellung von Feinchemikalien ist denkbar und wird oftmals als inhärent grüne Alternative zu klassischer chemischer Synthese beschrieben.^{1,2} Die Herstellung von Feinchemikalien mit Hilfe von Strom wird organische Elektrosynthese genannt.

In der Elektrosynthese wird elektrischer Strom beziehungsweise die Zellspannung als Triebkraft für chemische Reaktionen genutzt. Diese eröffnet verglichen mit klassischen Redoxreaktionen neue Möglichkeiten für Reaktionen und bietet eine Vielzahl an zusätzlichen Vorteilen. So können traditionelle Oxidations- und Reduktionsmittel durch Elektronen ersetzt werden. Dies erspart einerseits den Syntheseschritt für diese Oxidations- und Reduktionsmittel, andererseits sorgt das Ausbleiben dieser Chemikalien für weniger Abfälle nach der Reaktion. Dieser Abfall muss einerseits nicht entsorgt werden, andererseits bleibt auch die Abtrennung dieser Abfälle aus, sodass der Prozess auch vereinfacht wird. Das Potential an den Elektroden während der Elektrolyse ist frei einstellbar. Dadurch können Reaktionen ermöglicht werden, die mit klassischen Oxidations- und Reduktionsmitteln nicht durchführbar sind. Außerdem sorgt dies auch für eine bessere Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen. Auch finden diese Elektrolysen meist bei Raumtemperatur statt und ermöglichen so die Umsetzung temperaturempfindlicher Stoffe und verhelfen außerdem zur Einsparung von Energie.^{3,4} Der Einsatz von Mediatoren, eine Art Katalysator für eine Elektrolyse, kann diese Vorteile weiter verstärken. Dabei werden durch den Mediator die eigentliche Redoxreaktion von der Elektrodenoberfläche in das Elektrolytinnere verlagert indem statt zum Edukt, der Elektronenaustausch mit dem Mediator stattfindet. Die Elektrolyse wird dadurch besser steuerbar, das nötige Potential für die Elektrolyse und damit den Energieverbrauch wird gesenkt und Reaktionen selektiver. Der Mediator kann dabei an die gewünschte Reaktion angepasst werden und damit bestimmte Reaktionen begünstigen. Dadurch wird eine große Anzahl an Reaktionen möglich, die ohne Mediator nicht durchzuführen sind.^{5,6}

Die organische Elektrosynthese hat allerdings auch gewisse Anforderungen, die für die klassische Synthese keine Bedeutung haben. Die häufigsten und am meisten diskutierten sind zusätzliche Trennschritte nach der erfolgten Elektrolyse sowie der Einsatz von wenig nachhaltigen Lösungsmitteln. Für Elektrolysen wird ein leitfähiger Elektrolyt benötigt, sodass ein Leitsalz in oft großen Mengen zugesetzt

werden muss, sowie ein Lösungsmittel, das dieses Leitsalz löst. Dadurch muss für die Aufarbeitung einer Elektrolyse meist ein weiterer Trennschritt erfolgen, in dem das Leitsalz zurückgewonnen wird. Beim Einsatz eines Mediators verstärkt sich dieses Problem weiter, da auch dieser abgetrennt und bestenfalls recycelt werden muss. Je nach Mediator kann dieser nur chromatographisch, also mit größerem Aufwand, abgetrennt werden. Damit Elektrolysen mehr Einsatzgebiete finden können, müssen diese Nachteile umgangen werden, indem beispielsweise die Abtrennung von Mediatoren und Leitsalzen vereinfacht wird. Dies kann beispielsweise durch Filtration oder Membranverfahren erfolgen. Dazu muss der Mediator entweder immobilisiert werden oder so modifiziert werden, dass sich seine Molekülgröße stark von möglichen Produkten entscheidet. Dies kann durch Polymerisation umgesetzt werden. Außerdem werden als Lösungsmittel in der organischen Elektrosynthese oftmals wenig nachhaltige Lösungsmittel wie zum Beispiel Dichlormethan, Dimethylformamid oder Acetonitril eingesetzt. Das Lösungsmittel in der Elektrosynthese muss im Vergleich zur klassischen Synthese deutlich mehr Anforderungen genügen, sodass bisher nur wenige nachhaltige Alternativen untersucht wurden.^{3,7}

1.1 GRUNDLAGEN DER ORGANISCHEN ELEKTROSYNTHESE UND MEDIATOREN

Für die elektrochemische Synthese gibt es verschiedene Aufbauten und Herangehensweisen an Elektrolysen, die im Folgenden erläutert werden. Ein Großteil dieser Herangehensweisen fand in dieser Arbeit auch Anwendung. Jede Elektrolyse findet in einer Zelle statt, die aus mindestens zwei Elektroden und einem Elektrolyten aus einem Lösungsmittel und einem darin gelösten Leitsalz besteht. Das Leitsalz wird benötigt, um eine ausreichende ionische Leitfähigkeit zu gewährleisten und den Widerstand zwischen den Elektroden gering zu halten. Die einfachste Form der Elektrolyse ist eine galvanostatische Elektrolyse.³ Bei galvanostatischen Elektrolysen wird eine konstante Stromstärke eingestellt, wofür

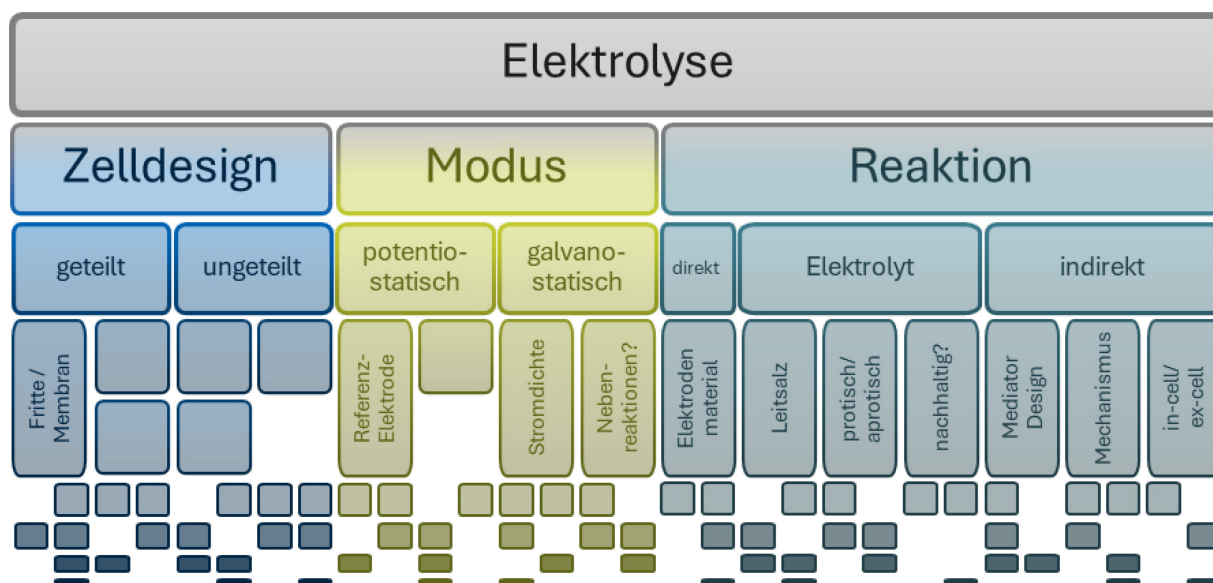


Abbildung 1: Einige Facetten für die Durchführung einer Elektrolyse.

ausschließlich eine Arbeitselektrode (WE) und eine Gegenelektrode (CE) benötigt wird. An der Arbeitselektrode findet hierbei die Reaktion von Interesse statt und an der Gegenelektrode die Gegenreaktion, die den Stromkreis schließt. Die Variable bei dieser Elektrolyse ist die Stromstärke und das Potential an den Elektroden stellt sich entsprechend ein. Bei einer potentiostatischen Elektrolyse wird ein konstantes Potential an der Arbeitselektrode angelegt, wofür eine weitere Elektrode, die Referenzelektrode (RE) benötigt wird. Dies ist meist eine Elektrode zweiter Art, die ein bekanntes und konstantes Potential hat.⁸ Mit dieser Referenz wird dann das Potential an der Arbeitselektrode verglichen und konstant gehalten und es stellt sich die entsprechende Stromstärke ein. Bei der potentiostatischen Elektrolyse kann besser gesteuert werden, was genau an der Elektrode oxidiert oder reduziert werden soll und so unerwünschte Elektronenübergänge vermieden werden. Die zusätzliche Elektrode sorgt allerdings auch für mehr Komplexität und damit verbunden auch für höhere Kosten.^{9,10}

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit ist die Einteilung in geteilte und ungeteilte Elektrolysen. Bei einer ungeteilten Elektrolyse sind Arbeits- und Gegenelektrode in dieselbe Lösung getaucht, bei einer geteilten Elektrolyse befindet sich zwischen den Elektroden noch ein Separator. Der Separator muss durchlässig sein für Ionen oder andere Ladungsträger, um einen Ladungstransfer zu ermöglichen. Dieser Separator kann beispielsweise eine Membran sein oder eine Glasfritte und soll verhindern, dass Produkte, die an einer der beiden Elektroden entstehen, an der anderen Elektrode zurück reagieren, oder dass es an einer der beiden Elektroden zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt. Die Elektrolyse kann dann in zwei nahezu unabhängige Halbzellen unterteilt werden. Die beiden Halbzellen teilen sich zwar ein elektrisches Feld und mindestens ein Ion, das den Separator durchdringt, bleiben aber ansonsten voneinander getrennt. Durch den Separator steigt jedoch die Zellspannung der Elektrolyse stark an, wodurch mehr Energie benötigt wird.¹¹

Zusätzlich lassen sich Elektrolysen noch in direkte und indirekte Elektrolysen einteilen. Bei direkten Elektrolysen wird das Edukt direkt an der Elektrodenoberfläche oxidiert beziehungsweise reduziert. Das bei der Oxidation beziehungsweise Re-

duktion durch einen „outer sphere“ Elektronentransfer entstehende Radikation reagiert im Folgenden weiter zu dem gewünschten Produkt. Dies ist einerseits ein sehr simpler Ansatz, hat jedoch auch Nachteile. Da es sich bei Radikationen um sehr energiereiche Intermediate handelt, ist diese Art der Elektrolyse oft nicht selektiv, sodass

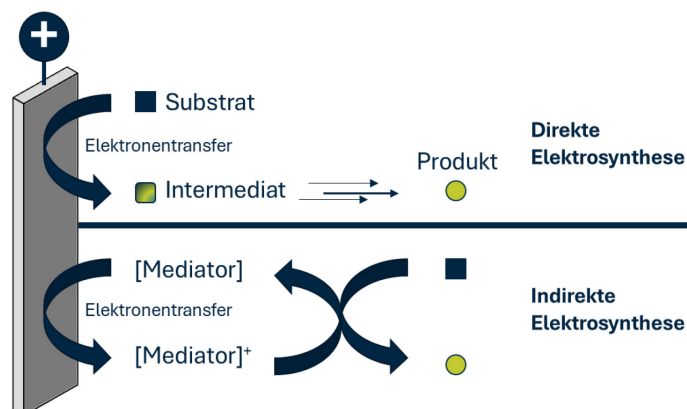


Abbildung 2: Schematische Darstellung von direkter und indirekter Elektrosynthese.

viele Nebenprodukte entstehen können.¹²⁻¹⁴ Ebenfalls sind oft hohe Überspannungen notwendig, die durch kinetische Limitierungen entstehen. Dadurch wird das Edukt nicht bei seinem eigentlichen Gleichgewichtspotential umgesetzt, sondern erst bei höheren Potentialen. Dieser Umstand kann mithilfe eines sogenannten Mediators umgangen werden. Beim Einsatz eines Mediators handelt es sich um eine indirekte Elektrolyse, bei der der Elektronentransfer zuerst auf zu dem Mediator erfolgt und dieser anschließend mit dem Edukt zu dem gewünschten Produkt reagiert. Dabei kann es sich um einfache Mediatoren wie Bromidionen handeln, organische Moleküle wie TEMPO oder auch metallorganische Komplexe. Die Funktionsweise ist auf Abbildung 2 am Beispiel einer Oxidation gezeigt. Dadurch können Reaktionen besser gesteuert werden, sodass weniger Nebenprodukte entstehen oder auch neue Reaktionen ermöglicht werden. Dies kann durch sogenannte „Redox-Katalyse“ geschehen, die vor allem die Überspannung reduziert. Der Mediator gibt in dem Fall in einem „outer-sphere“ Mechanismus die Ladung an das Edukt weiter und ändert den Mechanismus der Reaktion verglichen zur direkten Elektrolyse nicht. Reagiert der angeregte Mediator in einem „inner-sphere“ Mechanismus mit dem Edukt wird ein neuer Reaktionsmechanismus ermöglicht, die Reaktion also auch chemisch katalysiert, und so die Selektivität der Reaktion verbessert werden kann.⁹ Eine Ausnahme sind „inner-sphere“ Elektroden, bei denen die Oberfläche der Elektrode mit dem Edukt Übergangszustände bilden kann und sich auch so ein ähnlicher Effekt wie bei dem Einsatz eines Mediators mit chemischer Katalyse zeigt.¹⁵

In dem Fall, dass sich der Mediator leichter oxidieren beziehungsweise reduzieren lässt, können Mediator und Edukt zusammen in eine Elektrolyse gegeben werden und in einem „in-cell“ Prozess umgesetzt werden. Dabei wird neben der erhöhten Selektivität außerdem das benötigte Potential der Elektrolyse gesenkt und damit auch die benötigte Energie verringert. So können auch Mediatoren eingesetzt werden, um hohe Überspannungen zu umgehen. Der Mediator muss außerdem nur in geringen Mengen zugesetzt werden, da er nach der Reaktion wieder unverändert vorliegt. Ist das Potential des Mediators nicht niedrig genug, der angeregte Mediator aber zu chemischer Katalyse in der Lage, muss ein „ex-cell“ Prozess genutzt werden, bei dem in einer Elektrolyse erst nur der Mediator umgesetzt und dann in einem zweiten Schritt das Edukt zugegeben wird. Dabei bleibt der Vorteil der erhöhten Selektivität bestehen, jedoch gibt es kein verringertes Potential und der Mediator muss in stöchiometrischen Mengen zugegeben werden.

^{12, 16} Damit haben Mediatoren viele Gemeinsamkeiten mit klassischen Katalysatoren. Anders als ein Katalysator senkt ein Mediator jedoch nicht zwingend die Aktivierungsenergie im üblichen Sinne, weswegen die Begrifflichkeiten nicht gleichgesetzt werden sollten.

Ebenso wie bei klassischen organischen Synthesen haben auch die Beschaffenheit der Lösungsmittel, Reaktionstemperatur etc. einen Einfluss auf die Elektrolysen. Diese Parameter werden an entsprechender Stelle im Auswertungsteil diskutiert.

1.2 CYCLOVOLTAMMETRIE

Die Cyclovoltammetrie ist eine elektrochemische Methode zur Untersuchung redoxaktiver Stoffe. Dazu wird in einer Drei-Elektroden-Zelle das Potential an der Arbeitselektrode linear erhöht und gesenkt und der resultierende Strom gemessen.⁸ Die dabei erhaltene Strom-Potential-Kurve nennt man Cyclovoltammogramm (CV). Für eine bessere Vergleichbarkeit wird dabei der Strom I auf die Elektrodenfläche A der Arbeitselektrode bezogen und als sogenannte Stromdichte j angegeben.¹⁷ Als häufige Referenzsubstanz in organischen Medien hat sich Ferrocen etabliert, da es ein reproduzierbares reversibles CV zeigt. Beispiel CVs von Ferrocen sind auf Abbildung 3 zu sehen.

Das Potential, das an einer Elektrode in einem Elektrolyten mit einem Redoxpaar (ox/red) im Gleichgewicht vorliegt ist definiert durch die Nernst-Gleichung:

$$E' = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (1)$$

Mit E' für das Elektrodenpotential im Gleichgewicht, auch „open circuit potential“ oder „OCP“ genannt, E^0 für das Standardgleichgewichtspotential, R für die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, z die Anzahl der übertragenen Elektronen, F für die Faraday Konstante und a_{ox} sowie a_{red} für die Aktivität der des jeweiligen Redoxpartners. Bei ausreichend niedrigen Konzentrationen können die Aktivitäten durch die Konzentrationen der jeweiligen Verbindungen ersetzt werden.^{17, 18} Ein CV wird üblicherweise mit reinen Substanzen durchgeführt, wodurch E' weit über oder unterhalb von E^0 liegt. Bei diesem Potential beginnt man die Messung und variiert dann das Potential linear mit dem sogenannten Potentialvorschub v , das angibt, wie schnell das Potential variiert wird. Der resultierende Stromfluss wird dabei durch die Butler-Volmer-Gleichung gegeben¹⁸:

$$j = j_0 \left(e^{\frac{\alpha_a z F}{RT} (E - E')} - e^{-\frac{\alpha_k z F}{RT} (E - E')} \right) \quad (2)$$

Mit j für die Stromdichte, j_0 für die Austauschstromdichte, α für die jeweiligen Symmetriefaktoren der Oxidation und der Reduktion und E für das angelegte Elektrodenpotential. Wenn also das angelegte Potential von E' abweicht, sollte ein Strom zu messen sein, der mit steigender Abweichung exponentiell ansteigt. Tatsächlich ist auf Abbildung 3 zu erkennen, dass dies bei kleinen Abweichungen stimmt, sich jedoch später ein Peak ausbildet und die Stromdichte wieder fällt. Dieser Peak entsteht durch den Verbrauch an Edukt, das erst wieder an die Elektrodenoberfläche gelangen muss, sodass sich eine Diffusionslimitierung einstellt. Diese Teilchenstromdichte an die Elektrodenoberfläche J kann durch das erste Ficksche Gesetz beschrieben werden:

$$J = D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3)$$

Mit D für den Diffusionskoeffizienten des Analyten und $\partial c/\partial x$ für den Konzentrationsgradienten zwischen der Elektrodenoberfläche und dem Rest der Lösung. Je höher also D ist, umso höher muss auch die sich im CV bildende Peakstromdichte j_p sein. Die Bildung des Peaks selbst kann durch das zweite Ficksche Gesetz beschrieben werden:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4)$$

Dieses beschreibt eine instationäre Diffusion, wie sie in diesem Beispiel vorliegt, da sich die Konzentrationen der Analyten an der Elektrodenoberfläche während der Messung ändert. Der Peak in diesem Beispiel von Ferrocen ist der Oxidationspeak mit der Peakstromdichte $j_{p,ox}$. Der Zusammenhang zwischen Peakstromdichte und Diffusionskoeffizienten wird mit der Radles-Sevcik-Gleichung beschrieben^{17,18}:

$$j_p = 0.4463 z F c_0 \left(\frac{z F \nu D}{RT} \right)^{0.5} \quad (5)$$

Mit c_0 für die Startkonzentration des Analyten, und ν für den Potentialvorschub. Des Weiteren steigt j_p also auch mit steigendem Potentialvorschub und steigender Konzentration des Analyten. Über die Variation von Potentialvorschub oder Konzentration können Diffusionskoeffizienten ermittelt werden, indem die Peakstromdichten gegen die Konzentration oder gegen die Wurzel der Potentialvorschübe aufgetragen werden.

Nachdem der Potentialvorschub umgekehrt wird, also in entgegengesetzte Richtung mit gleichem Potentialvorschub gemessen wird, ist auf Abbildung 3 auch die Ausbildung eines Peaks in negative Richtung zu erkennen, der Reduktionspeak mit der Peakstromdichte $j_{p,red}$. Dabei laufen die beschriebenen

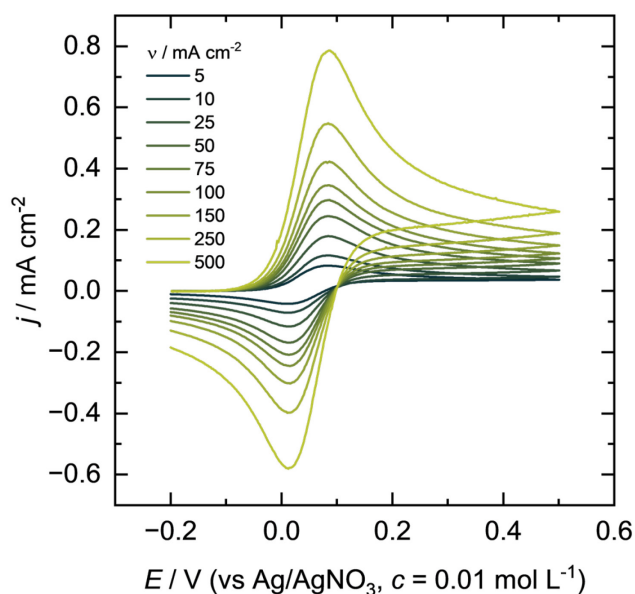


Abbildung 3: CV von Ferrocen (2.5 mM) in Propylencarbonat bei verschiedenen Potentialvorschüben, $c(\text{TBATFB}) = 0.1 \text{ M}$.

Vorgänge für die elektrochemisch erzeugte Spezies in entgegengesetzte Richtung genauso ab. In diesem Beispiel zeigt dies, dass das Ferrocenium-Ion in dem gewählten Lösungsmittel stabil ist und der Elektronenübergang reversibel ist. Wenn der Peak erheblich kleiner sein würde, vor allem bei kleinen Potentialvorschüben, würde dies auf eine Folgereaktion hindeuten oder auf elektrochemische Irreversibilität. Der Elektronentransfer wäre dann nicht reversibel. Die Reversibilität des CVs lässt sich mit Hilfe der empirischen Nicholson Gleichung bestimmen¹⁹:

$$\frac{j_{\text{ox}}}{j_{\text{red}}} = \frac{j_{\text{p,ox}}}{j_{\text{p,red}}} + \frac{0.485 j_{\text{u}}}{j_{\text{p,red}}} + 0.086 \quad (6)$$

Mit $j_{\text{ox}}/j_{\text{red}}$ als das Verhältnis zwischen Oxidation und Reduktion, $j_{\text{p,ox}}$ und $j_{\text{p,red}}$ für die jeweiligen Peakstromdichten sowie j_{u} für die Stromdichte am Umkehrpotential. Das Umkehrpotential muss dabei verglichen mit dem Gleichgewichtspotential ausreichend hoch sein. Für einen reversiblen Elektronenübergang ergibt sich für $j_{\text{ox}}/j_{\text{red}}$ ein Wert von 1, für nicht reversible ein Wert unter 1.¹⁹ Die Cyclovoltammetrie ermöglicht auch die Charakterisierung von chemischen Folgereaktionen von Mediatoren. Dies ist in Abschnitt 1.2.2 erläutert.

Zusätzlich zu den gewünschten Redoxprozessen treten immer auch Elektronenübergänge von kleinsten Verunreinigungen und kapazitive Ströme durch die Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht auf. Um diesen Effekten bei der Messung entgegenzuwirken, werden zusätzlich zu den CVs des Analyten auch CVs des reinen Elektrolyten aufgenommen und von der Messung des Analyten abgezogen. Diese Hintergrundkorrektur bewirkt eine präzisere Messung der Stromdichten, die durch den Analyten entstehen.

Ein weiterer Effekt, der die CV-Messung beeinflussen kann, ist der sogenannte iR -Drop. Dieser bewirkt eine Abweichung des gemessenen Potentials an der Arbeitselektrode von dem tatsächlich angelegten Potential, ausgelöst durch den unkompenzierten Widerstand R zwischen RE und WE. Die Abweichung ΔE des tatsächlich an der WE vorliegenden Potentials und des gewünschten Potentials ergibt sich durch das Ohmsche Gesetz:

$$\Delta E = iR \quad (7)$$

Der Effekt tritt vor allem bei schlecht leitfähigen Elektrolyten mit hohem Widerstand und bei hohen Strömen auf. Die Oxidationspeaks verschieben sich dann augenscheinlich zu weiter positiven Potentialen und die Reduktionspeaks zu weiter negativen. Dieser Effekt kann von dem Potentiostat größtenteils ausgeglichen werden, indem der Widerstand zwischen Arbeits- und Referenzelektrode mittels Impedanzspektroskopie vor jeder Messung ermittelt wird und mittels Feedbackschleife berichtigt wird. Jedoch ist es nicht möglich, den gesamten iR -Drop zu korrigieren, sondern lediglich einen Großteil (~90%), da ansonsten der Stromkreis beginnt zu oszillieren. Daher sind bei sehr hohen Lösungsmittelwiderständen

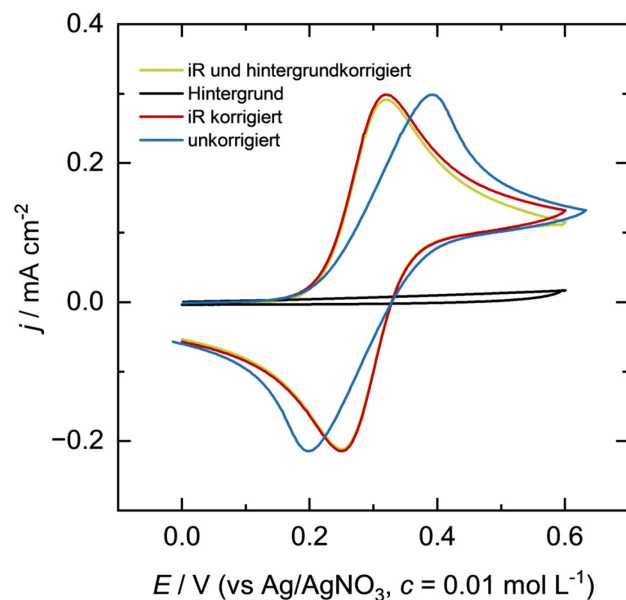


Abbildung 4: CVs von Ferrocen (2.5 mM) in PC unkorrigiert, iR -Drop korrigiert und iR -Drop und hintergrundkorrigiert sowie Hintergrund von PC mit 0.1 M TBATFB.

oder sehr hohen Strömen diese Effekte nicht mehr zu korrigieren und bei den Bedingungen gemessene CVs nicht mehr auswertbar. ^{20,21}

1.2.1 CVs VON REDOXAKTIVEN FILMEN

Werden Elektroden mit redoxaktiven Stoffen beschichtet, oder solche kovalent an der Elektrodenoberfläche befestigt, so spricht man von redoxaktiven Filmen. Auch diese können mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht werden, zeigen aber anderes Verhalten, als die für gelöste Stoffe der Fall ist. Da eine Diffusionslimitierung ausbleibt, stellt sich das Gleichgewicht im Film nahezu sofort ein, sodass sich die Oxidations- und Reduktionspeaks exakt am Gleichgewichtspotential bilden. Die Potentialdifferenz ist entsprechen im Idealfall 0 und Oxidations- und Reduktionspeak sind gleich hoch (siehe Abbildung 5) Die Peakstromdichte $j_{p,ads}$ folgt dabei der Beziehung

$$j_{p,ads} = 0,25FC_p^A d_f \frac{Fv}{RT} \quad (8)$$

mit C_p^A für die Filmkonzentration und d_f für die Dicke des Films. Filmkonzentration und Dicke des Films lassen sich auch durch Γ für die Oberflächenkonzentration ersetzen. ^{17, 22, 23} Zwischen $j_{p,ads}$ und v herrscht also ein linearer Zusammenhang. Mithilfe des Anstiegs kann die Oberflächenkonzentration berechnet werden. Dies kann auch durch die übertragene Ladung während des CVs, also dem Integral unter der Kurve ermittelt werden. Im Fall eines reversiblen Elektronenübergangs ergibt sich hierbei für die Reduktion dasselbe Ergebnis wie für die Oxidation. Auch bei der Messung von Filmen sind Hintergrundmessungen und iR -Drop- Korrekturen genauso durchzuführen wie bei der Messung gelöster Analyten. ²¹

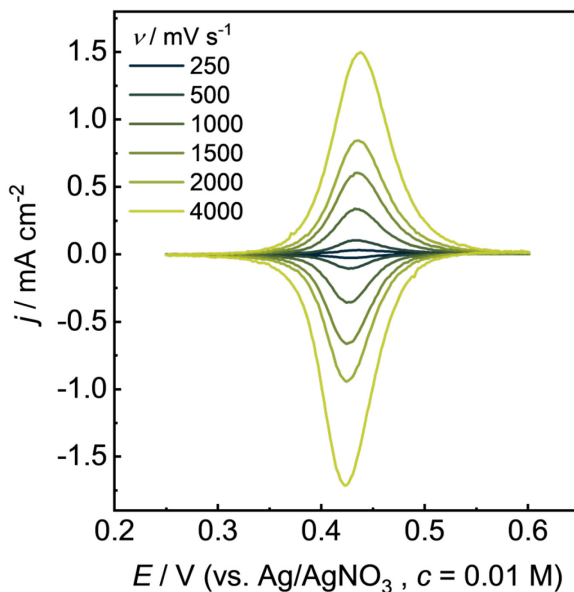


Abbildung 5: CVs eines 3.6-TPMA Films bei variierendem v .

1.2.2 CYCLOVOLTAMMETRISCHE UNTERSUCHUNG EINES MEDIATORS AM BEISPIEL VON TEMPO

2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO) kann als Mediator für die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden genutzt werden. Dabei sind verschiedene Derivate von TEMPO denkbar, die alle nach demselben Mechanismus reagieren.²⁴ Der Mechanismus dieser Reaktion ist auf Abbildung 6 dargestellt. Im ersten Schritt wird TEMPO an der Elektrodenoberfläche zum Oxoammoniumion oxidiert. Im zweiten Schritt oxidiert dieses Oxoammoniumion unter Abspaltung eines Protons den Alkohol, in diesem Beispiel Anisalkohol, in einem „inner-sphere“ Mechanismus. Es wird also anders als bei der direkten Oxidation des Alkohols nicht das Radikalkation des Alkohols gebildet, sondern ein nicht radikalischer Übergangszustand mit TEMPO gebildet, der energetisch sehr viel günstiger ist. Dadurch wird nicht nur die hohe Überspannung der direkten Alkoholoxidation umgangen, sondern ein anderer Mechanismus der Oxidation ermöglicht, wodurch die Selektivität der Reaktion im Vergleich zur direkten Oxidation verbessert wird und das Oxidationspotential nochmal geringer wird.²⁵ Es entsteht dabei der Anisaldehyd und außerdem das Hydroxylamin des TEMPOs. Dieses wird unter erneuter Protonenabspaltung mit einem weiteren Oxoammoniumion im vierten Schritt zu zwei TEMPO Molekülen zurück regeneriert. Für die Aufnahme der Protonen wird zu dieser Reaktion eine Base zugegeben. TEMPO wird in dieser Reaktion entsprechend nicht verbraucht, sondern liegt am Ende der Reaktion unverändert vor.²⁵

Der Mediator TEMPO und die Folgereaktion mit Alkohol kann mittels Cyclovoltammetrie untersucht werden. Dazu werden die CVs von reinem TEMPO mit denen in Gegenwart von Alkohol und Base verglichen. Durch das Regenerieren von TEMPO durch einen Alkohol und eine Base und die damit nicht mehr notwendige Diffusion, steigen die gemessenen Peakströme.²⁶ Die Stromdichte in Gegenwart von Substrat ergibt sich durch¹⁸:

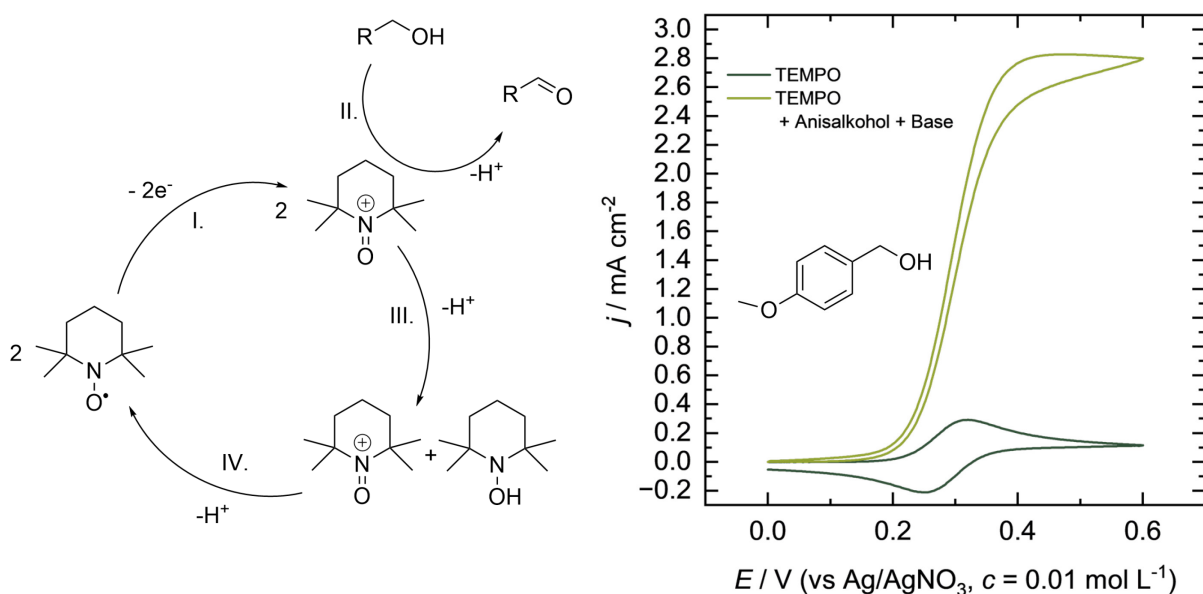


Abbildung 6: Mechanismus der elektrochemischen Alkoholoxidation mit TEMPO als Mediator (Links) und CV von 2,5 mM TEMPO in PC in Gegenwart und Abwesenheit von Anisalkohol und 1-Methylimidazol (rechts).

$$j = \frac{zFc_0\sqrt{Dk_{cat}c_s \cdot n}}{1 + e^{-\frac{zF}{RT}(E-E^0)}} \tag{9}$$

Mit k für die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit der gekoppelten chemischen Reaktion, c_s für die Konzentration des Edukts und n für die Anzahl der Elektronen, die für die Reaktion benötigt werden (in diesem Fall 2) und z für die Anzahl an Elektronen für die Oxidation des Mediators (in diesem Fall 1). Die Konzentration des Eduktes an der Elektrodenoberfläche nimmt mit der Zeit ab, sodass die Stromdichte auch zeitabhängig wird, und damit im CV-Experiment auch abhängig vom Potentialvorschub. Erhöht man diesen, steigen die Peakströme, bis zur Grenzstromdichte j_{max} an:

$$j_{max} = zFc_0\sqrt{Dnk_{cat}c_s} \tag{10}$$

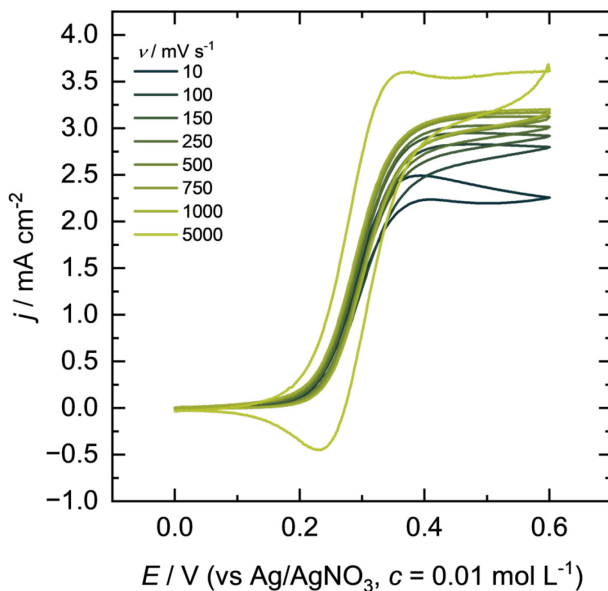


Abbildung 7: CVs von TEMPO in PC in Gegenwart von Alkohol und Base bei variierendem v .

Aus diesem lässt sich die Geschwindigkeitskonstante der gekoppelten chemischen Reaktion ermitteln.¹⁸ Dieses Verhalten ist anhand einer Beispielmessung auf Abbildung 7 zu sehen. Man kann das beschriebene Ansteigen der Stromdichten bei kleinen Potentialvorschüben erkennen, sowie das Annähern an die Grenzstromdichte. Erhöht man die Stromdichte weiter, so ist erkennbar, dass sich erneut ein Reduktionspeak ausbildet und auch die Stromdichte in oxidative Richtung wieder ansteigt. Dies geschieht dadurch, dass die Geschwindigkeit der Messung bei hohen Potentialvorschüben, die Geschwindigkeit der Kinetik der Folgereaktion

übertrifft und es so möglich wird, die in diesem Beispiel entstandenen Oxoammoniumion wieder zu reduzieren, bevor sie mit einem Alkohol reagieren konnten. Die Grenzstromdichte ist also bei einem Potentialvorschub zu ermitteln, an dem kein zugehörige Reduktionspeak auftritt.

Es ist ebenfalls möglich aus dem Verhältnis der Peakstromdichte von reversiblen und katalytischem CV dieselben Informationen zu gewinnen. Voraussetzung hierfür ist es, die Daten des reversiblen CVs erlangen zu können. Diese Methode ermöglicht dann auch das Auslassen der Ermittlung des Diffusionskoeffizienten.^{18, 27}

1.3 AKTUELLER STAND DER FORSCHUNG

Bei vielen Studien zu Elektrosynthesen wird oft hervorgehoben, wie grün oder nachhaltig diese seien. Im Folgenden werden im Detail die inhärenten Vorteile der Elektrosynthese sowie einige Studien zur Vermeidung der meistdiskutierten Nachteile von Elektrosynthesen vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf den Einsatz von Leitsalzen und Mediatoren, die Aufarbeitung der Reaktionslösung nach der Elektrolyse sowie der Wahl des Lösungsmittels.

1.3.1 ELEKTROSYNTHESE ALS „GRÜNE METHODE“

Oft wird die Elektrosynthese als „inhärent grüne“ oder „nachhaltige Methode“ bezeichnet.²⁸ Dies wird häufig dadurch begründet, dass die Elektrochemie viele der zwölf Postulate der „grünen Chemie“ beziehungsweise nachhaltigen Chemie angeht.²⁹ Zu grüner oder nachhaltiger Chemie gehören demnach nicht nur Umweltfaktoren, Energieverbrauch oder das Nutzen nachwachsender Rohstoffe, sondern auch einfach umsetzbare Arbeitssicherheit,



Abbildung 8: Die zwölf Postulate der grünen Chemie.

durch das Vermeiden von leicht entzündlichen oder giftigen Stoffen oder das Vermeiden von Abfällen im Allgemeinen.³⁰ Einige Beispiele wie die Elektrosynthese bei der Umsetzung dieser Postulate helfen kann sind im Folgenden aufgeführt:

- *Gefährliche Stoffe als Gefahrenquelle und Abfälle* nach der Reaktion können bei dem Einsatz von Elektrosynthesen dadurch verhindert werden, dass die reaktiven Intermediate in situ durch den Elektronenübertrag erzeugt werden. Anders kommen teils gefährliche Oxidations- oder Reduktionsmittel zum Einsatz, die wiederum auch Reagenzabfälle erzeugen.
- *Energie* kann in der Elektrosynthese dadurch gespart werden, dass bei niedrigen Temperaturen gearbeitet werden kann und Wirkungsgrade erhöht werden können. Das Erhitzen des Reaktionsgemisches entfällt also. Zudem kann durch Mediatoren das nötige Potential für die Elektrosynthese gesenkt werden und damit der nötige Energiebedarf. Zudem können, anders als bei klassischen Oxidations- und Reduktionsmitteln an Anode und Kathode gleichzeitig eine Reduktion

und eine Oxidation ablaufen. Dies nennt man eine gepaarte Elektrolyse mit einer Stromausbeute von bis zu 200%.³¹

- Als *erneuerbare Rohstoffe* für die Elektrosynthese sind auch Beispiele für den Einsatz von Zuckern, Lignin oder Aminosäuren bekannt.³² Diese werden durch die Umsetzung in Elektrolysen für Folgereaktionen nutzbar gemacht.
- *Echtzeitmessungen* sind durch Überwachung von Potential und Stromstärke oder durch weitere Elektroanalytik leicht umsetzbar. Dadurch ist eine Kontrolle der Reaktion in der Elektrolyse einfach und unerwünschte Reaktionen können gut unterdrückt werden.²⁸

Wie bereits erwähnt, bringt die Elektrosynthese auch gewisse Nachteile mit sich, die den Postulaten entgegenwirken. So sind Leitsalz und Mediator auch Quellen für möglichen Abfall und sind teils nur schwer von einem Produktgemisch trennbar.³³ Außerdem werden als aprotische Lösungsmittel in der Elektrosynthese oft Acetonitril (ACN), Dimethylformamid (DMF) oder Dichlormethan (DCM) eingesetzt.¹¹ Diese werden von vielen „solvent selection guides“ als nicht nachhaltig eingestuft, da sie zu leicht flüchtig sind, teilweise umweltschädlich sind und Gesundheitsgefahren mit sich bringen.³⁴⁻⁴¹ Es gilt also die Faktoren Leitsalz und Mediator-Abtrennung zu verbessern sowie Alternativen für bisher gängige Lösungsmittel zu finden. Leitsalz und Lösungsmittel müssen dabei inert sein gegenüber den Reaktionen und den angelegten Potentialen. Die Spanne zwischen dem kleinstmöglichen und höchstmöglichen anlegbaren Potential, ohne Lösungsmittel oder Leitsalz zu zersetzen, nennt sich elektrochemisches Fenster. Dieses muss entsprechend groß sein, um für elektrochemische Anwendungen zum Einsatz zu kommen. Das Lösungsmittel soll außerdem sowohl den umzusetzenden Stoff gut lösen als auch das Leitsalz gut dissoziieren können, um eine gute Leitfähigkeit zu gewährleisten.

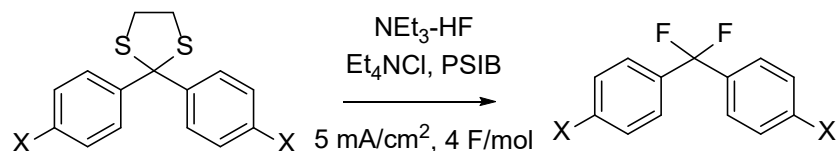
1.3.2 LEITSALZE

Übliche Leitsalze für elektroorganische Synthesen sind Ammonium- oder Lithiumperchlorate, Tetrafluoroborate oder Hexafluorophosphate.⁴² Um zusätzliche Abfälle und aufwendige Trennschritte für das Abtrennen von Leitsalzen zu vermeiden oder zu vereinfachen, sind eine Vielzahl an Methoden entwickelt worden. Unter anderem soll die Zugaben von Leitsalzen so weit wie möglich reduziert werden bei genügend hoher Leitfähigkeit des Elektrolyten, um Abfälle zu vermeiden. Die nötige Menge Leitsalz sollte dann möglichst einfach vom Rest der Lösung zu trennen sein. Dies kann dadurch umgesetzt werden, das Leitsalz so zu modifizieren, dass es durch eine Filtration oder Zentrifugation von der Reaktionslösung zu trennen ist.⁴³ So wurden Compositelektrolyte aus Kohlenstoff und polymerisierten ionischen Flüssigkeiten entwickelt, die eine gute Leitfähigkeit gewährleisten und sich gleichzeitig sehr gut durch Filtration von Produktgemischen trennen lassen und mehrfach wiederverwenden lassen.⁴³ Gleichzeitig stiegen bei

der Verwendung dieses Komposits auch die beobachteten Aktivitäten des Mediators Tris(*p*-bromphenyl)amin für eine beispielhafte Alkoholorxidation.

Um die Abtrennung des Leitsalzes zu vereinfachen, gibt es alternativ noch die Möglichkeit der Polyelektrolyte. Polyelektrolyte sind Polymere mit kationischen oder anionischen Monomeren und deren Gegenion. Diese können mittels Ultrafiltration am Ende der Elektrolyse einfach getrennt werden. Jedoch liefern diese Polyelektrolyte eine geringere Leitfähigkeit als herkömmliche Leitsalze und müssen daher in höheren Konzentrationen zugegeben werden.⁴⁴ Dafür zeigen sie interessante Eigenschaften für andere Anwendungsgebiete. So können sie für Kondensatoren oder Ionenaustauschmembranen eingesetzt werden und sorgen dort für eine höhere Kapazität beziehungsweise für bessere Eigenschaften von Membranen.^{45, 46}

Ionische Flüssigkeiten wie Trifluortris(pentafluorethyl)phosphat bilden eine interessante Alternative zu gewöhnlichen Leitsalzen, da sie selbst leitfähig sind und größere elektrochemische Fenster haben als andere Leitsalze. Da sie jedoch sehr viskos sind, werden ihnen oft organische Lösungsmittel zugesetzt, sodass das Trennproblem erhalten bleibt.⁴⁷ Andere Methoden ermöglichen sogar eine Elektrosynthese in reinen ionischen Flüssigkeiten wie zum Beispiel bei Fluorierungsreaktionen in $\text{NEt}_3 \cdot n\text{HF}$ (Siehe Schema 1).⁴⁸ Als Mediator wurden Polystyrol unterstützte Iodobenzole eingesetzt und so Ausbeuten zwischen 40 und 86% erreicht. Ionische Flüssigkeiten sind also in einigen Fällen eine gute Alternative, um das Problem des Leitsalzes zu umgehen. Gleichzeitig gelten sie als nachhaltige Lösungsmittel, sind jedoch kostspielig und schwierig abtrennbar.⁴⁹



Schema 1: Fluorinierungsreaktion in einer ionischen Flüssigkeit.

Statt nur die Leitsalzmenge zu verringern, es zu immobilisieren oder durch ionische Flüssigkeiten zu ersetzen, ist es in einigen Fällen sogar möglich das Leitsalz ganz auszulassen. Dies ist in Durchflusszellen möglich, wenn die Elektroden nahe genug aneinander platziert sind. So wurde dies zum Beispiel bei der elektrochemischen Newman-Kwart Reaktion umgesetzt. Bei dieser Reaktion werden arylsubstituierte Thionouretane zu Thiourethanen umgelagert. Das besondere dieser Reaktion ist, dass es sich hierbei um eine redoxneutrale Reaktion handelt und die Elektronen nicht in stöchiometrischen Mengen benötigt werden. Es konnte für ein Derivat dieser Reaktion gezeigt werden, dass auch ohne Leitsalz sehr hohe Ausbeuten erzielt werden konnten und nach Destillation des Lösungsmittels ausschließlich Produkt übrigblieb.^{50, 51}

1.3.3 REDOXAKTIVE PARTIKEL UND POLYMEDIATOREN

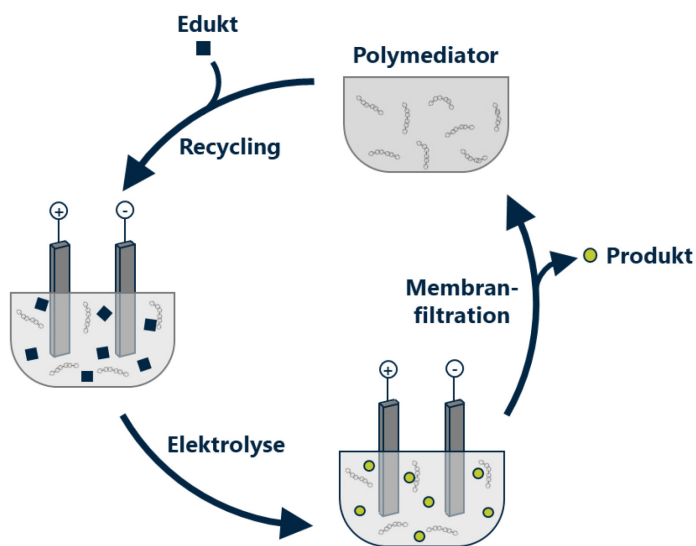
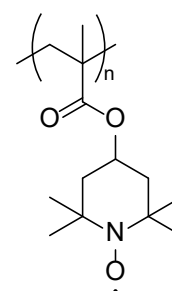


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Polymediator-Konzepts.

Auch das Recycling von Mediatoren wurde schon in verschiedenen Studien untersucht. So wurden ausführliche Studien zur Abtrennung der Mediatoren Methyleneblau und anderen üblichen Mediatoren für bioelektrochemische Prozesse durchgeführt. Dabei gab es die Ansätze der Adsorption auf verschiedene Adsorber und der anschließenden Desorption, Membranfiltration von Polymeren, Extraktionen und Immobilisierungen auf Partikeln.

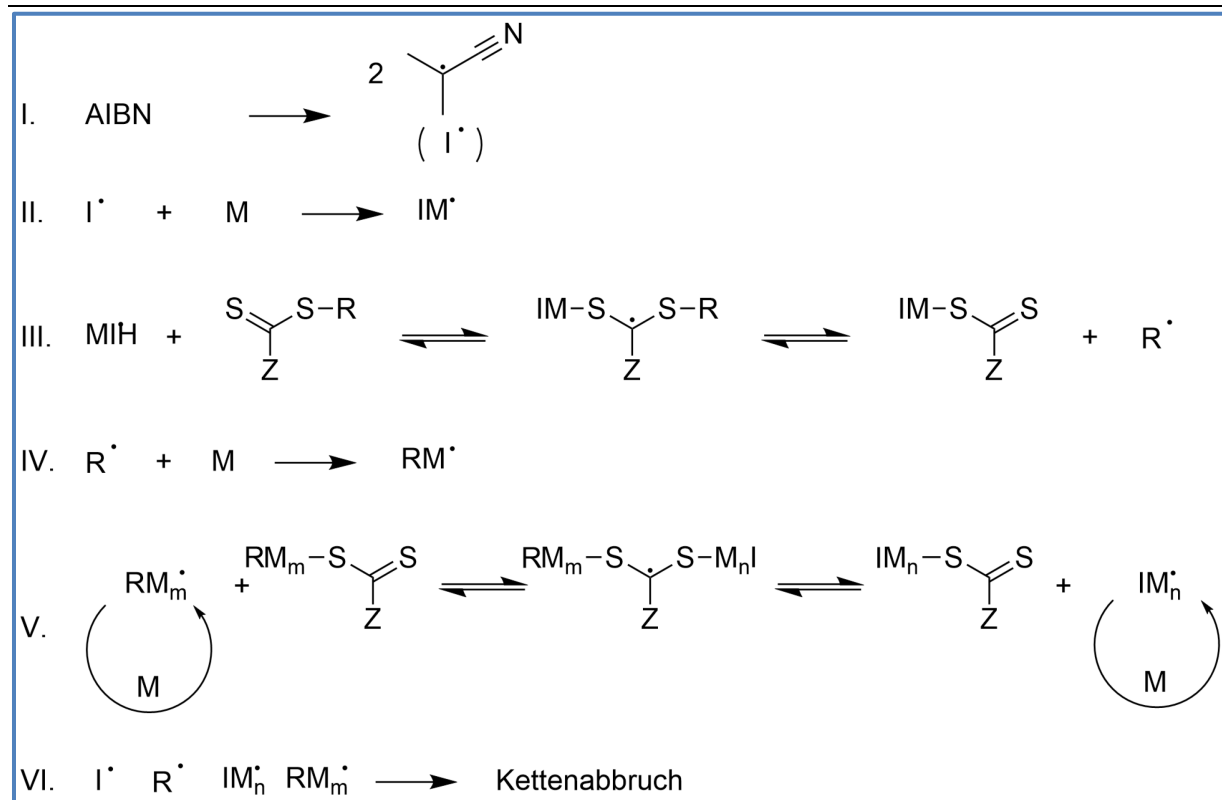
Dabei war vor allem die Rückgewinnung durch die Adsorber mit 99% Rückgewinnung des Mediators sehr umfangreich, benötigt aber zusätzliche Lösungsmittel für die regelmäßige Aufarbeitung des Adsorbers.⁵² Auch bei TEMPO als Mediator ist die Abtrennung schwierig und wird im Labormaßstab häufig durch Säulenchromatographie ermöglicht. Als Alternative wurde eine Immobilisierung entwickelt, sodass sich das immobilisierte TEMPO einfach abtrennen lässt. Dafür kam eine Dispersion aus auf Silicagel immobilisiertem TEMPO zum Einsatz. Diese Dispersion ließ sich einfach durch Filtration trennen und mehrfach wieder verwenden. Da der Elektronentransfer zu den suspendierten Partikeln langsam ist, musste für dieses Verfahren ein Co-Mediator, Natriumhypochlorid, in stöchiometrischen Mengen zugegeben werden. Auch dieses erzeugt nach der Reaktion ein erneutes Trennproblem.⁵³ Ebenfalls bekannt sind andere TEMPO-Polymere, die in heterogenen, also zweiphasigen Systemen, die Oxidation von Alkoholen katalysieren können. Auch hier werden für eine Umsetzung Co-Mediatoren benötigt.^{54,55} Um das Problem der Co-Mediatoren zu umgehen, aber die Vorteile der einfachen Abtrennung durch einen Filtrationsprozess zu erhalten, wurde das Polymediatorskonzept von Schille et. al. erarbeitet (Abbildung 9).⁵⁶ Dabei wird der Mediator an ein Polymerrückgrad gebunden, in homogener Phase eingesetzt und nach vollendeter Reaktion durch Größenausschlussmembranen von der übrigen Reaktionslösung getrennt. Anders als in den bisherigen Beispielen ist dieses Polymer löslich und kann ohne Co-Mediator eingesetzt werden.⁴⁴ Die Möglichkeit diese Polymere wiederzugewinnen konnte über mehrere Zyklen demonstriert werden. Als Trennmethode wurde dafür eine Ultrafiltration bzw. eine Dialyse verwendet. Der Polymediator konnte dabei für die Oxidation einer Vielzahl an Alkoholen eingesetzt werden und erreichte dabei sogar höhere Reaktionsgeschwindigkeiten als TEMPO, zeigte



Schema 2: Struktur des Polymediators aus Ref. 46.

jedoch eine wesentlich langsamere Diffusion, wodurch die Elektrolysen insgesamt ähnlich schnell waren wie mit TEMPO. Dieses und ähnliche Polymere bilden die Grundlage für Kapitel 3.1 dieser Arbeit. Der Stand der Technik zu redoxaktiven Polymeren in Flussbatterien, Biosensoren sowie in der Katalyse wird in Abschnitt 1.3.6 beschrieben.

1.3.4 SYNTHESE VON POLYMEREN MIT DEFINIERTEM MOLGEWICHT



Schema 3: Reaktionsschema einer RAFT-Polymerisation.

Bei der Synthese von Polymeren kann durch die Wahl der richtigen Reaktion deren Kettenlänge beeinflusst werden. Auch für den Einsatz in der Elektrochemie ist die Kettenlänge ein wichtiger Parameter, den es einzustellen gilt, um mögliche Polymere untersuchen zu können.⁵⁶ Eine Methode Polymere zu synthetisieren ist die radikalische Polymerisation. Dabei werden mit einem Radikalstarter Radikale erzeugt, die dann in einer Kettenreaktion beispielsweise Alkylgruppen verknüpfen, bis langkettige Polymere entstehen. Diese Reaktion ist jedoch weitestgehend unkontrolliert, sodass die entstehenden Polymere nicht definierte Molmassen haben, also jede Polymerkette unterschiedlich lang ist. Um dies zu steuern, wurden verschiedene Methoden entwickelt. Eine davon ist die „reversible-addition-fragmentation chain-transfer“ Polymerisation (RAFT).⁵⁷ Das Reaktionsschema dieser Polymerisation ist auf Schema 3 dargestellt. Auch hier erfolgt die Erzeugung von Radikalen mittels eines Radikalstarters, in diesem Beispiel Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in Schritt I., dass dann mit einem Monomer in Schritt II. reagiert. Das Monomerradikal reagiert dann im nächsten Schritt mit dem Kettentransferreagenz (CTA).

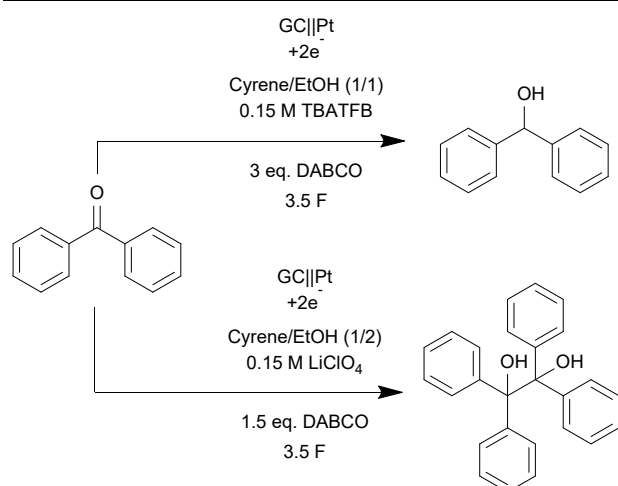
Dabei ist die „Z-Gruppe“ verantwortlich für die Reaktivität der C=S Bindung (oft ein S-Aryl oder eine Phenylgruppe). Die R-Gruppe hat einen geringeren Einfluss, sollte aber eine gute Abgangsgruppe sein, ähnlich zum Monomer oder Radikalstarter. Dieses CTA selbst ist reaktiv Radikalen gegenüber, und liegt zusammen mit den Monomerkettenradikalen im Gleichgewicht vor. Im Schritt V. wird deutlich, dass die Kettenreaktion sich nur fortsetzt, wenn sich die Monomerkette vom CTA trennt. So verlängert sich nach und nach gleichmäßig die Polymerkette Schritt für Schritt um einzelne Monomereinheiten und alle Polymerketten haben nach der Reaktion eine ähnliche Länge. Die Kettenlänge des hierbei entstehenden Polymers hängt nun von dem Gleichgewicht zwischen der Kette mit freiem Radikal am Ende und Kette am CTA gebunden ab, und somit von dem Verhältnis zwischen CTA, Monomer und Radikalstarter. Es entstehen Polymere, deren äußerste funktionelle Gruppe vom CTA und dem Radikalstarter abhängt.

Um Polymergrößen zu bestimmen, kann die Größenausschlusschromatographie (GPC) verwendet werden. Dabei werden die verschiedenen Polymerketten über eine Säule mit porösem Material geleitet. Kleine Polymere sind in der Lage in diese Poren zu gelangen, sodass sie langsamer eluieren als große Polymere. Die Probe wird dann mit einem Polymerstandart verglichen.⁵⁸ Es handelt sich somit um eine relative Bestimmung der Molmassen. Deshalb ist darauf zu achten den Standard hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften möglichst ähnlich zum zu untersuchenden Polymer zu wählen.⁵⁹ Dabei kommen ähnliche Detektoren zum Einsatz wie bei anderen Methoden der Flüssigchromatographie, Brechungsindex, Wärmeleitfähigkeit oder UV-Vis Detektoren.⁶⁰ Als Maßstab dafür wie definiert ein Polymer ist, hat sich die Polydispersität \mathfrak{D} etabliert:

$$\mathfrak{D} = \frac{M_w}{M_n} \quad (11)$$

Mit M_w für das Massenmittel, die durchschnittliche Molekülmasse, wenn man zufällige Monomereinheiten betrachtet und M_n für das Zahlenmittel, die durchschnittliche Molekülmasse, wenn man zufällige Polymerketten betrachtet. Im Idealfall ist dieser Wert 1, also das Massenmittel genauso wie das Zahlenmittel. Ist das Polymer weniger gut definiert steigt dieser Wert an. Die Methode der RAFT-Polymerisation wurde angewandt, um Mediatoren zu Polymerisieren und gut definierte Polymediatoren zu erhalten und diese hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften bei verschiedenen Kettenlängen zu betrachten (siehe Abschnitt 1.3.6 und 3.1.).

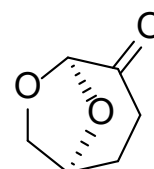
1.3.5 LÖSUNGSMITTEL



Schema 4: Direkte Reduktion von Benzophenon.

In der organischen Elektrosynthese werden organische Lösungsmittel eingesetzt, da diese für eine ausreichende Löslichkeit der Edukte und Produkte sorgen können. Neben der Löslichkeit der Produkte ist eine ausreichend hohe Polarität entscheidend für den Einsatz in der Elektrosynthese. Ist die Polarität des Lösungsmittels zu niedrig, kann es die Leitsalze nicht mehr dissoziieren und sorgt somit nicht mehr für eine ausreichende Leitfähigkeit. Auch sollte das gewählte Lösungsmittel selbst nicht zu einfach oxidier- oder reduzierbar sein. Idealerweise sollte dieses elektrochemische Fenster möglichst groß sein. Lösungsmittel, die diese Eigenschaften erfüllen sind beispielsweise DCM, ACN, DMF oder Hexafluorisopropanol (HFIP). All diese Lösungsmittel bringen jedoch Gesundheitsgefahren mit sich oder sind umweltschädlich. Daher gibt es Bestrebungen diese durch nachhaltige Lösungsmittel auszutauschen. DCM ist ein chloriertes Lösungsmittel und daher besonders schädlich für die Atmosphäre, während sich HFIP besonders schwierig in der Umwelt abbauen lässt. DMF und Acetonitril bergen eine Reihe an Gesundheitsgefahren und sind daher nicht als nachhaltig einzustufen.^{61, 62} Wasser kann üblicherweise nicht als alleiniges Lösungsmittel eingesetzt werden, da dies die organischen Edukte und Produkte meist schlecht löst. Ein Ansatz ist jedoch, die organischen Lösungsmittel teilweise durch Wasser zu ersetzen. Dies kann zum Beispiel mit Acetonitril, Alkoholen oder Aceton Wasser Mischungen erfolgen. So wurden in Mischungen aus Wasser und *tert*-Butanol Dihydroxyierungen von unaktivierten Alkenen durchgeführt.⁶³ Dabei wurde Tetraethylammoniumiodid als Mediator verwendet und gute Ausbeuten für eine große Zahl an Substraten erzielt. Die Wahl des Lösungsmittels kann hier als nachhaltig bewertet werden, jedoch wurde für eine Erhöhung der Ausbeuten Trifluoressigsäure zugesetzt.

Es gibt auch Studien zu grünen Alternativen zu klassischen organischen Lösungsmitteln. Eines dieser Lösungsmittel ist Dihydrolevoglucosenon (Cyrene™), das aus Zucker und somit einem nachwachsenden Rohstoff gewonnen wird. Dieses Lösungsmittel weist nach Frontana-Urbe et.al. mit Leitsalzen zusammen eine schlechte Leitfähigkeit auf, sodass es mit anderen Lösungsmitteln in Mischungen eingesetzt werden kann. So wurde die direkte Reduktion von Benzophenon beispielsweise in Gemischen aus Cyrene™ und Ethanol durchgeführt (Siehe Schema 4). Die erreichten



Schema 5: Cyrene™ als Beispiel eines potenziell nachhaltigen Lösungsmittels.

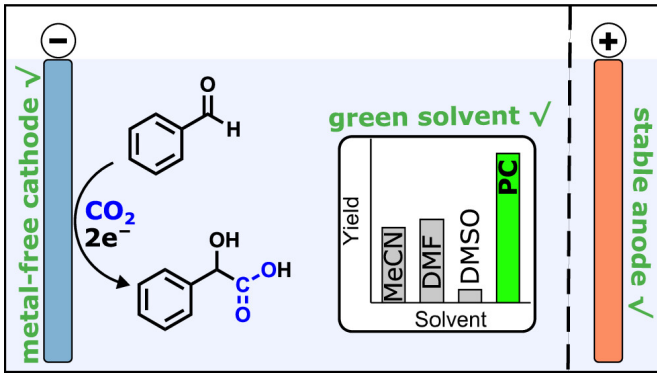


Abbildung 10: Elektrochemische Synthese von Mandelsäure mit CO₂ in Propylencarbonat (Abbildung aus Ref. 40).

Ausbeuten an Diphenylmethanol übertreffen mit 85% die kurz vorher veröffentlichten Ergebnissen in DMF.^{7,64} Da die Reduktion über das Radikalanion stattfindet kann ebenfalls das Pinakolkupplungsprodukt entstehen. Dies entsteht jedoch nur in Gegenwart des Leitsalzes Lithiumperchlorat und bei höheren Stromdichten. Die Ausbeute dieses Produkts konnte auf 85% optimiert werden.

Auch Propylencarbonat kann als nachhaltiges Lösungsmittel eingesetzt werden. So wurden für die elektrochemische Herstellung von Mandelsäure aus CO₂ und Benzaldehyd mehrere Lösungsmittel getestet und in Propylencarbonat die höchsten Ausbeuten erzielt. Dies wurde mit der besonders hohen Dielektrizitätskonstante von PC begründet. Die Ausbeute betrug hier 56%. Diese Reaktion ist ebenfalls in ionischen Flüssigkeiten durchführbar, jedoch nur in Verbindung mit einer Opferanode.³⁷

1.3.6 REDOXPOLYMERE

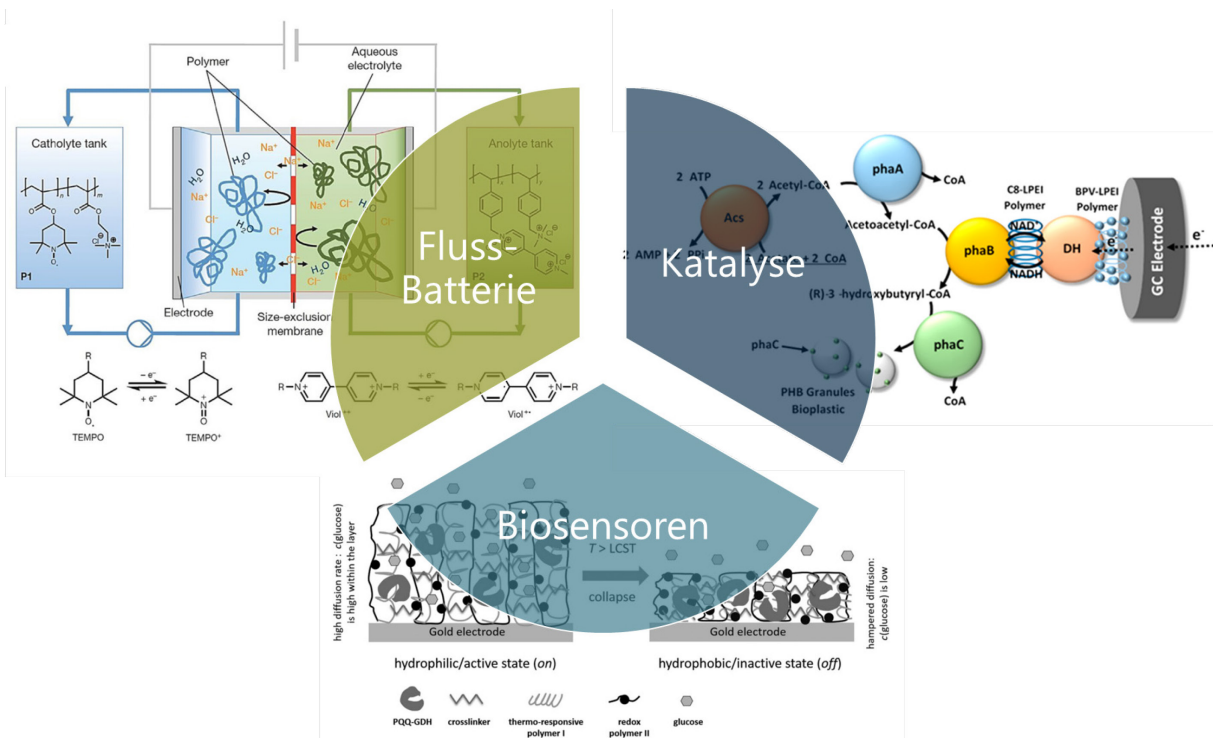


Abbildung 11: Mögliche Einsatzgebiete von Redoxpolymeren. (Grafiken adaptiert aus Ref. 65-67).

Bei Polymeren für einen elektrochemischen Einsatz wird zwischen Ionenaustauschpolymeren, Polymeren mit nicht leitfähigem Gerüst aber ionischen Seitenketten, elektrisch leitfähigen Polymeren und

Redoxpolymeren unterschieden. Die in Abschnitt 1.3.3 beschriebenen Polymediatoren sind Redoxpolymere. Diese haben eine große Zahl an Einsatzgebieten auch außerhalb der organischen Elektrosynthese. Die möglichen Anwendungen der Redoxpolymere reichen von der Beschichtung von Sensoren, über Elektrobiosynthese bis hin zum Einsatz in Redox-Flow-Batterien.⁶⁶ Vor allem für den Einsatz als Bestandteil eines Sensors sind die Redoxpolymere gut erforscht. Dabei werden die Polymere auf eine Elektrodenoberfläche immobilisiert. An dieser verändern sie für einen bestimmten Stoff sehr selektiv ihr elektrochemisches Verhalten. Dabei können auch Enzyme mit in die Polymere eingearbeitet werden, sodass die Selektivität dieser Elektroden weiter gesteigert wird. Dies ist eine vor allem für die Bestimmung von Glucose viel genutzte Methode.⁶⁸⁻⁷⁰ Ziel dieser Sensoren ist es, für bestimmte Analyten eine Quantifizierungsmethode mit möglichst wenig aufwendiger Probenaufbereitung zu bieten. Das beste Beispiel für eine erfolgreiche Anwendung von diesen Sensoren sind Blutzuckermessgeräte.⁷¹

Eine ähnliche Methode kann auch für elektroorganische Synthese eingesetzt werden. Dazu werden sehr ähnliche Methoden wie den Biosensoren genutzt und für die Elektrolyse verwendet. Dabei ist auch ein innerhalb oder durch die Polymere ausgelöster enzymatischer Prozess möglich. Durch den Einsatz der Enzyme können dann auch Selektivitäten von Reaktionen weiter erhöhen. Aber auch die Regeneration von Cofaktoren für die Biokatalyse ist denkbar. Diese Elektrolysen befinden sich überwiegend noch in sehr kleinem Maßstab. So wurden von Minter et. al. Polyhydroxybutyrat Enzymatisch aus Acetat hergestellt und der Cofaktor NADH durch eine mit Polymer und Diaphorase beschichteten Elektrode regeneriert werden. Dabei konnten in 6 Stunden 1.6 mg Polymer gewonnen werden.⁶⁶

Redoxpolymere in Lösung, ähnlich wie die Polymediatoren, wurden für Redox-Flow-Batterien getestet. Redox-Flow-Batterien sind Energiespeicher, bei denen im Ladungsvorgang per Elektrolyse redoxaktive Stoffe in Lösung oxidiert/reduziert werden beim Laden. Beim Entladen kehren die Stoffe wieder unter Freisetzung elektrischer Energie in ihren Ausgangszustand zurück. Dabei wird die maximale Leistung dieser Batterie durch die Elektrodenoberfläche bestimmt und die Kapazität durch das Volumen der Lösung und der Konzentration der Redoxpaare. Dabei müssen die Elektrolyte der Anodenseite und Kathodenseite getrennt sein, was meist durch eine Ionenaustauschmembran geschieht. Der Vorteil von Redoxpolymeren für dieses Einsatzgebiet ist, dass sie mithilfe einer günstigen Größenausschlussmembran zurückgehalten werden können und dadurch die Gesamtkosten einer Redox-Flow-Batterie in Zukunft erheblich gesenkt werden könnten.^{67,72}

II. MOTIVATION UND ZIELE

Damit Elektrosynthesen breiter verwendet werden und nachhaltig eingesetzt werden können, müssen vor allem die Nachteile dieser bewältigt werden. Die größten Nachteile bestehen im Leitsalz, den

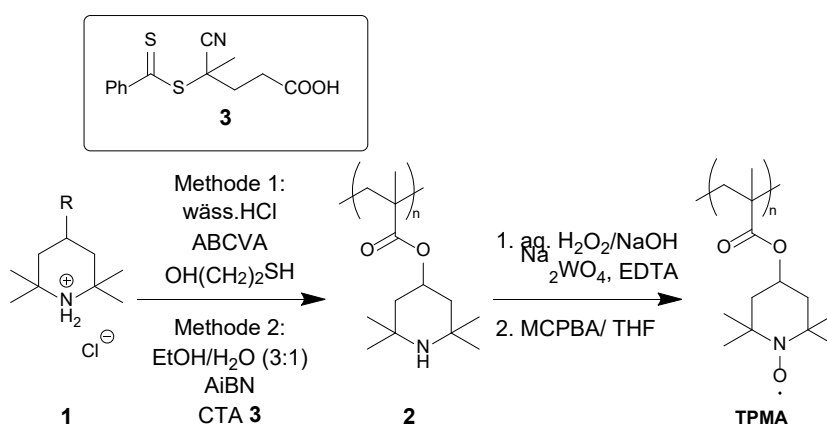
verwendeten Lösungsmitteln und der Abtrennung der Mediatoren.³ Einen möglichen Ansatz zur Lösung der letzten beiden Probleme, Mediatoren und Lösungsmitteln, soll in dieser Arbeit entwickelt werden. Dabei soll auf Grundlage der Polymediatoren tiefgehend untersucht werden, welche Eigenschaften verschiedene TEMPO-modifizierte Polymethacrylate haben und welche Reaktivitäten sie zeigen. Hierbei soll der Fokus vor allem auf dem Einfluss des Molgewichts der Polymediatoren liegen. Ebenfalls soll untersucht werden, inwieweit die Polymediatoren ungewöhnliches Verhalten zeigen wie Adsorption, eine Weiterreichung der Ladung im Polymer oder Deaktivierung der redoxaktiven Zentren. Anschließend soll überprüft werden, inwieweit das Molgewicht der Polymediatoren ihre Fähigkeit zum Einsatz in einer indirekten Elektrolyse beeinflusst.

Als Alternative zu den oft genutzten aprotischen Lösungsmitteln sollen Gemische aus Propylencarbonat und Dimethylcarbonat für mehrere Beispielreaktionen herangezogen werden, da diese als nachhaltig eingestuft werden.³⁴⁻⁴¹ Dabei soll die direkte Reduktion von Benzophenon untersucht werden, die Synthese von Diaryliodoniumsalzen als Beispiel einer direkten Oxidation sowie eine indirekte Oxidation von Alkoholen mit TEMPO als Mediator. Diese Beispiele sollen dazu dienen herauszufinden, ob sich die Gemische aus Propylencarbonat und Dimethylcarbonat genauso verhalten wie die Lösungsmittel, die im Idealfall ersetzt werden sollen. Grundlage für die direkte Reduktion soll unter anderem die Arbeit von Frontana-Urbe et. al. sein, die in Abschnitt 1.3.5 erläutert wurde. Dabei ist die Reaktionsoptimierung für bekannte Reaktionen im Fokus, wobei Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu herkömmlichen Reaktionsmedien herausgearbeitet werden sollen. Parallel dazu sollen die für die Elektrochemie wichtigsten physikochemischen Eigenschaften der Elektrolyte auf Basis von Propylen- und Dimethylcarbonat untersucht werden. Dabei sind vor allem Parameter, die ausschlaggebend für die Elektrosynthese sind zu untersuchen, wie Polarität, Viskosität oder Leitfähigkeit und deren Effekte auf die Nutzbarkeit für die Elektrolysen und den Einfluss auf Mediatoren.

III. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Publikationen „TEMPO-Modified Polymethacrylates as Mediators in Electrosynthesis–Redox Behavior and Electrocatalytic Activity toward Alcohol Substrates“, „TEMPO-Modified Polymethacrylates as Mediators in Electrosynthesis: Influence of the Molecular Weight on Redox Properties and Electrocatalytic Activity“ und “On the use of propylene carbonate and dimethyl carbonate as green solvents in organic electrosynthesis” zusammengefasst dargestellt. Dabei werden die Publikationen über die Polymediatoren^{26, 73} in einem Abschnitt zusammengefasst und anschließend ein Abschnitt der Publikation über Propylencarbonat und Dimethylcarbonat in der Elektrolyse gewidmet.

3.1 POLYMEDIATOREN IN DER ELEKTROSYNTHESE



Schema 6: Reaktionsschema der Synthese von TEMPO-Polymediatoren.

Es wurde auf Grundlage des von Schille et al. entworfenen Polymediator-Konzepts weitergearbeitet.⁵⁶ Diese wurden mit 2-Mercaptoethanol als Modifikator synthetisiert, um die bei der Reaktion entstehende Kettenlänge zu beeinflussen. Diese war jedoch weit verteilt und nicht monomodal. Um mehr über die Funktionsweise der Polymediatoren und den Einfluss des Molgewichts erfahren zu können, wurde zuerst die Synthese angepasst. Dies geschah mittels RAFT-Polymerisation, um definierte Polymere mit einstellbaren Molgewichten zu erhalten. Das Reaktionsschema dazu ist auf Schema 6 zu sehen. Dazu wird im ersten Schritt die Polymerisation in Ethanol/Wasser durchgeführt. Als Radikalstarter dient AIBN. Anschließend wird das Amin zum N-Oxyl durch Zugabe von Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) Natriumwolframat, und basischer Wasserstoffperoxid-Lösung oxidiert. Der entstandene Niederschlag wird in THF gelöst und nochmals mit *meta*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) versetzt, um eine vollständige Oxidation sicherzustellen.⁷⁴

Durch Einstellen des Verhältnisses von RAFT-Reagenz, Monomer und Radikalstarter kann die Kettenlänge der Polymere eingestellt werden. Im Anschluss wurden diese mittels Dialyse aufgereinigt und mit

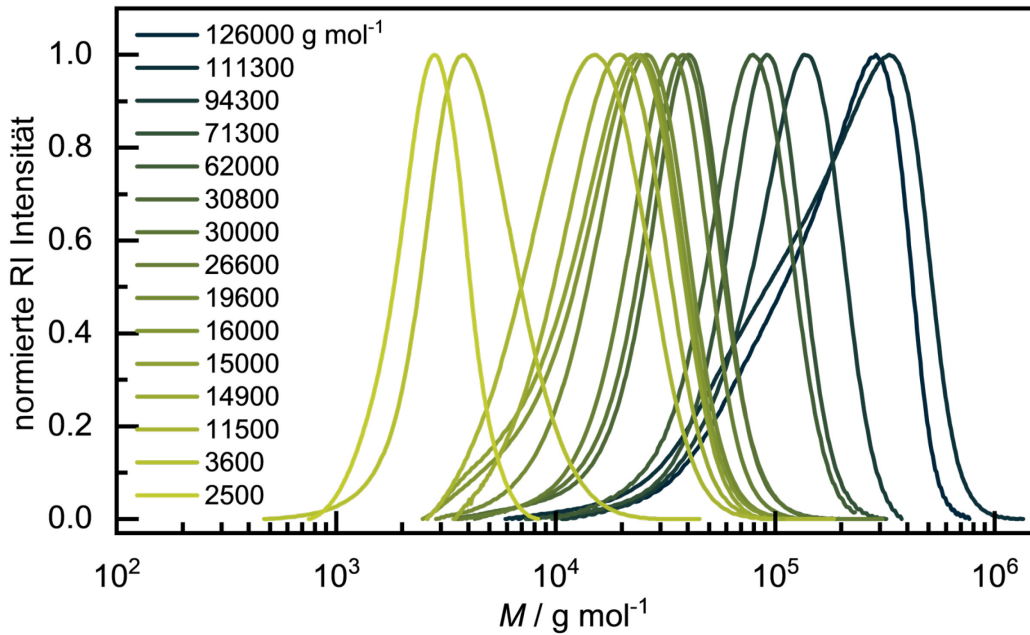


Abbildung 12: Molmassenverteilungen der mittels RAFT-Synthese hergestellten Polymediatoren mit ihrer jeweiligen zahlenmittelten molaren Masse.

Größenausschlusschromatographie charakterisiert. Die gemessenen Molmassenverteilungen sind auf Abbildung 12 zu sehen.⁵⁷ Aufgetragen ist dabei die normierte Signalintensität gegen die kalibrierte molare Masse (ermittelt über den Brechungsindex „RI“). Die Polymere verschiedener Kettenlänge werden in dieser Arbeit „TPMA“ mit dem Zusatz ihrer durchschnittlichen Masse in kDa genannt.

Es ist zu erkennen, dass monomodale und enge Massenverteilungen für die Polymediatoren vorliegen. Die Polydispersitäten aller TPMA-Proben liegen unter 2. Einzig die langkettigen Polymediatoren zeigen eine etwas breitere Verteilung zu kleineren Molmassen, da die RAFT-Polymerisation bei geringem Anteil an RAFT-Reagenz immer mehr zu einer freien Polymerisation übergeht. Die Zahlenmittel der Molmassen erstrecken sich dabei über einen Bereich von 2.5 kDa bis zu 126.0 kDa. Diese Polymere wurden im Fol-

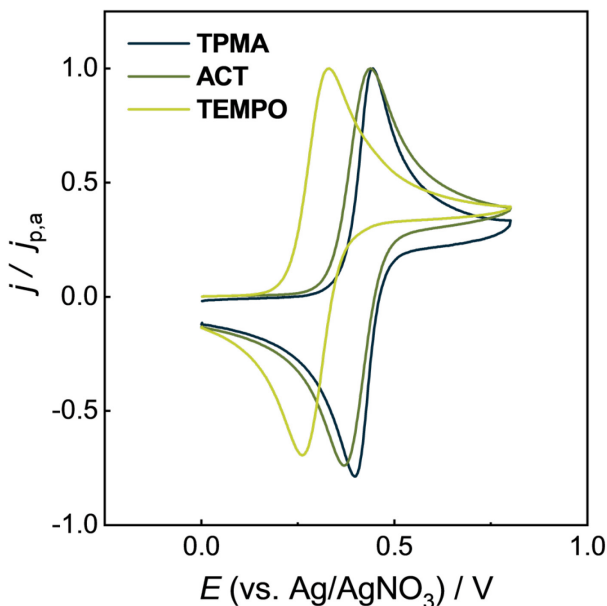


Abbildung 13: Auf die Oxidationspeaks normierte CVs bei $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ in ACN/H₂O (8:1), $c(\text{TBAPC}) = 0.1 \text{ M}$.

genden mittels Cyclovoltammetrie untersucht, um anschließend für die Elektrosynthese genutzt zu werden. Dabei wurde zuerst ein Polymer mit einer durchschnittlichen Molmasse von 3.6 kDa ausgewählt und mit TEMPO sowie 4-Acetoxy-TEMPO (ACT) verglichen. ACT wurde dabei als ein TEMPO Derivat gewählt, was ähnlich substituiert ist wie die TEMPO Einheiten im Polymer und daher für eine bessere Vergleichbarkeit sorgen soll.

Als Elektrolyt wurde ein Gemisch aus Acetonitril und Wasser (8:1) gewählt, um eine ausreichende Löslichkeit der Polymediatoren zu gewährleisten.

Als Leitsalz wurde Tetrabutylammoniumperchlorat (TBAPC) eingesetzt. Zuerst wurden die CVs von ACT, TEMPO und 3.6-TPMA miteinander verglichen (siehe Abbildung 13). Dabei wurden die Konzentrationen des TPMA bezogen auf die TEMPO-Monomereinheiten (TU) eingestellt. Alle drei Verbindungen zeigen ein reversibles CV. Dabei sind die Oxidations- und Reduktionspeaks von ACT und TPMA um 100 beziehungsweise 120 mV in anodische Richtung verschoben. Dies lässt sich durch die Substitution am TEMPO Molekül erklären, die bei beiden Molekülen ähnlich ist.²⁵ Durch die elektronenziehende Substitution sinkt das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und es wird mehr Energie benötigt um es zu oxidieren. Dadurch steigt das benötigte Oxidationspotential. Beim CV von TPMA fällt auf, dass es verglichen mit dem von ACT „gestaucht“ wirkt, also die Peakpotentialdifferenz kleiner ist. Ebenfalls ist der Reduktionspeak ausgeprägter als dies bei TEMPO und ACT der Fall ist. Dies deutet auf einen Adsorptionsanteil der gemessenen Polymere hin. Bei reinen adsorbierten Spezies wird eine Peak-Potential-Differenz von 0 V erwartet und gleich hohe Oxidations- wie Reduktionspeaks.²² Dadurch, dass sich die Adsorptionsanteile mit den diffusiven Anteilen im CV vermischen, entsteht ein CV, das weder eindeutig diffusionskontrolliert noch eindeutige Adsorptionseigenschaften zeigt. Dies spiegelt sich auch in der Auftragung der Peakströme gegen die Wurzel der Potentialvorschübe wider (siehe Abbildung 14). Bei rein diffusiven Prozessen sollte sich ein linearer Zusammenhang ergeben, bei rein adsorbierten Spezies ist die Auftragung der Peakströme gegen den Potentialvorschub linear. Bei den Messungen der Polymediators zeigt sich auch hier eine Mischung der beiden Verhalten. Bei kleinen Potentialvorschüben zeigt sich ein überwiegend diffusives Verhalten, bei hohen Vorschüben geht dieses immer mehr zu Adsorptionsverhalten über. Um den Einfluss der Adsorption besser einschätzen zu können wurden Kontrollexperimente durchgeführt, in denen die Elektrode erst in eine TPMA-Lösung eingetaucht wurde, dann abgespült und anschließend in einen Elektrolyten ohne Polymediator getaucht wurde. So wurden die entstehenden Filme in einem Elektrolyten ohne weitere redoxaktive Spezies untersucht. Die Ergebnisse dieser Kontrollmessungen zeigen jene Eigenschaften im CV von minimalen Peakpotentialdifferenzen und gleich hohen Oxidations- wie Reduktionspeaks sowie linearen Zusammenhang zwischen Potentialvorschub und Peakströmen. Außerdem kann anhand dieser Messungen abgeschätzt werden, dass sich das adsorptive und das diffusive Verhalten näherungsweise additiv zusammensetzen. Auch entspricht die Menge an adsorbiertem TPMA, abgeschätzt durch Peakströme und gemessener Ladung, etwa einer Mono-Lage, also einem sehr dünnen Film von TPMA. TEMPO und ACT zeigen dieses Verhalten nicht, sondern ein rein diffusives Verhalten. Messungen bei variierenden Konzentrationen zeigen jedoch auch, dass die Konzentrationsabhängigkeit des Peakstroms von TPMA gegeben ist. Dies legt nahe, dass gerade bei höheren Konzentrationen der Effekt der Adsorption im Verhältnis immer kleiner wird und zusehends vernachlässigt werden kann.

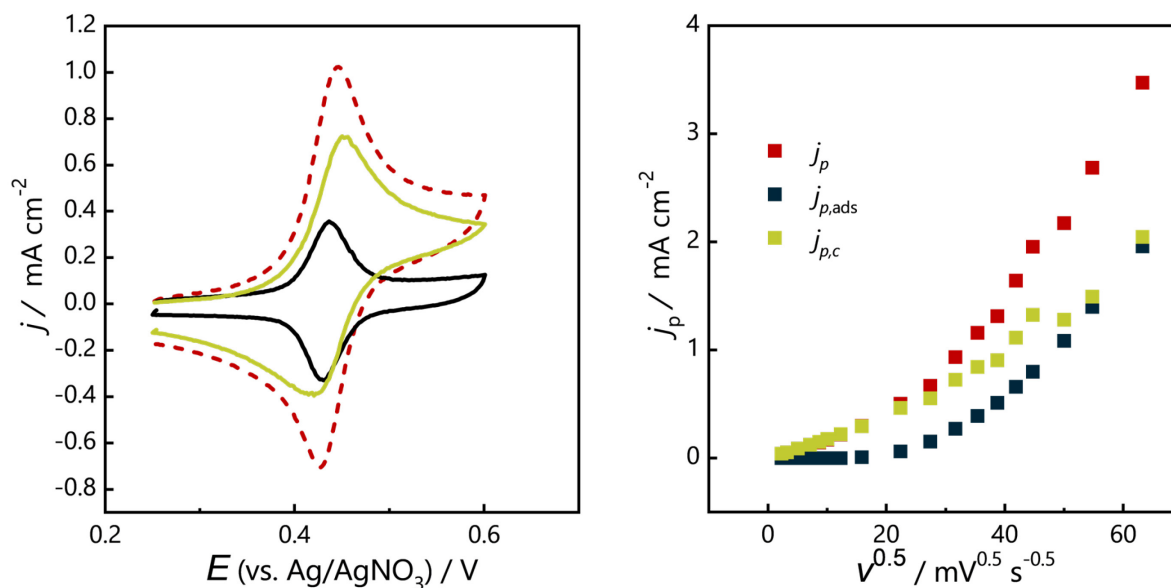


Abbildung 14: Vergleich von 3.6-TPMA-Messungen $c(\text{TPMA})=5 \text{ mM}$ (rot) mit den Kontrollexperimenten des adsorbierten TPMA-Films (dunkelblau) $\nu = 1000 \text{ mV s}^{-1}$ (links) und Peakstromdichte bei variierendem ν (rechts) sowie die Differenz aus beiden (grün). ¹ in $\text{ACN}/\text{H}_2\text{O}$ (8:1) $c(\text{TBAPC}) = 0.1 \text{ M}$.

Beim Betrachten der Beträge der Peakstromdichten aller drei Spezies fällt auf, dass die Ströme für das 3.6-TPMA niedriger sind als bei ACT oder TEMPO. Dies spiegelt sich auch in der Randles-Sevcik-Auftragung wider, bei denen die Peakstromdichten weniger stark mit dem Potentialvorschub steigen. Der Grund dafür ist ein kleinerer Diffusionskoeffizient, also ein langsamer Stofftransport von redoxaktiven TEMPO-Einheiten an die Elektrodenoberfläche. Dies ist durch das größere Volumen des Polymers begründet, weshalb es sich langsamer durch die Lösung bewegen kann. Der mittels der Randles-Sevcik-Gleichung ermittelte Diffusionskoeffizient für TEMPO beträgt $2.26 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ in diesem Elektrolyten. Der Diffusionskoeffizient von ACT ist mit $1.53 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ geringfügig kleiner und der von 3.6-TPMA beträgt $2.35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dabei wurden für das TPMA nur die Potentialvorschübe bis 250 mV s^{-1} ausgewertet, da bei diesen noch kein Einfluss der Adsorption sichtbar wurde.

Um zu überprüfen, ob die einzelnen TEMPO Einheiten im 3.6-TPMA alle zugänglich sind, wurde eine Polymerlösung potentiostatisch bei einem Potential oberhalb des Gleichgewichtspotentials oxidiert.⁷² Aus der geflossenen Ladung konnte geschlossen werden, dass mindestens 89% der TEMPO Einheiten im TPMA oxidierbar sind. Dies ist ein erstes Indiz dafür, dass das Redoxverhalten der einzelnen TEMPO-Einheiten im Polymer durch die Polymerisation nicht miteinander interagieren und weiterhin unabhängig voneinander oxidiert und reduziert werden können.

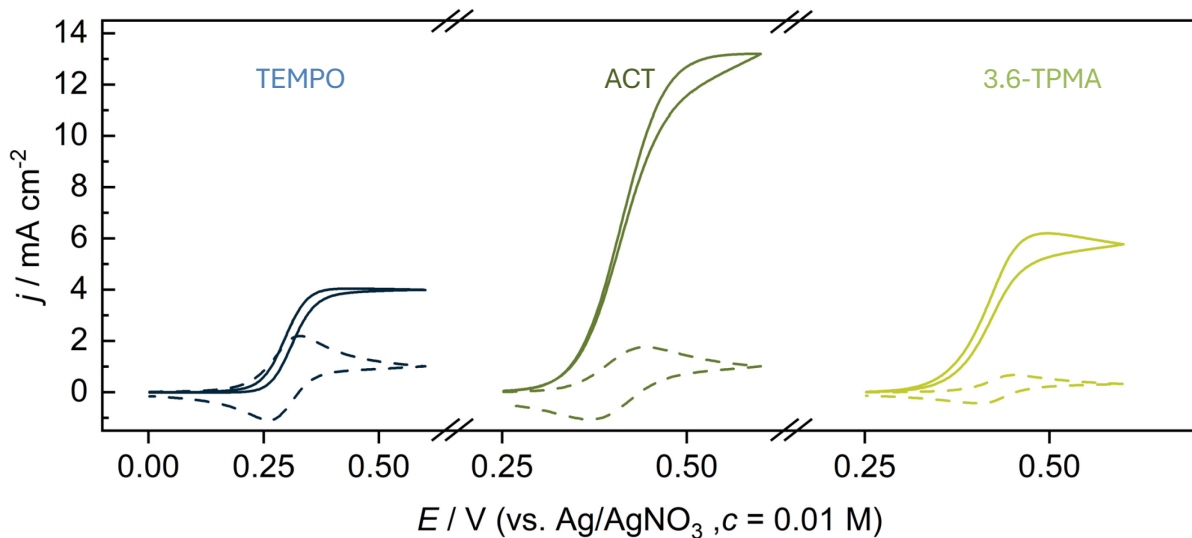


Abbildung 15: Vergleichende elektrokatalytischen Studien an TEMPO, ACT und TPMA in ACN/H₂O (8:1), $c(\text{TBAPC}) = 0.1 \text{ M}$ (gestrichelt) und mit 4-MBA (0.1 M) und 1-MI (0.45 M) (durchgezogen).

Für Studien der Leistungsfähigkeit der Polymediatoren für die Elektrolyse wurden CV-Messungen in Gegenwart von Anisalkohol (4-Methoxybenzylalkohol, 4-MBA) und 1-Methylimidazol (1-MI) als Base durchgeführt. Mit dieser Methode lässt sich beobachten, ob die oxidierten TEMPO Spezies in dem Polymer tatsächlich mit Alkoholen reagieren und wie schnell sie das tun. Auch hier wurde der Polymediator mit ACT und TEMPO (siehe Abbildung 15) verglichen. Alle drei Mediatoren zeigen erhöhte Stromdichten und das Verschwinden des Reduktionspeaks, was auf eine katalytische Reaktion der Oxoammoniumspezies mit dem Alkohol hindeutet. Dabei fällt auf, dass ACT die höchsten Stromdichten liefert, gefolgt von TPMA und TEMPO. Da bereits gezeigt wurde, dass TPMA einen kleineren Diffusionskoeffizient hat, müssen die einzelnen TPMA-Einheiten eine schnellere Reaktionskinetik aufweisen als TEMPO selbst. Derselbe Grund muss auch für die erhöhten katalytischen Stromdichten von ACT verglichen mit TEMPO verantwortlich sein. TPMA und ACT zeigen etwa eine zehnfach erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit verglichen mit TEMPO. Dies lässt sich durch die höheren Oxidationspotentiale erklären, das die Triebkraft der Reaktion verstärkt.²⁵ Ein höheres Oxidationspotential bedeutet eine Erhöhung des HOMO und somit eine größere Potentialdifferenz als Triebkraft. Da ACT und TPMA sehr ähnliche Oxidationspotentiale haben, zeigen sie auch ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten. Derselbe Effekt kann bei verschiedenen Edukten beobachtet werden. Dabei wurden vor allem Edukte aus nachwachsenden Rohstoffen wie Glucose oder Hydroxymethylfurfural (HMF) untersucht. So sind bei allen untersuchten Substraten die Geschwindigkeitskonstanten von 3.6-TPMA und ACT ähnlich, während die Stromdichten von TEMPO und 3.6-TPMA sich mehr ähneln. Diese sind aus den Grenzstromdichten nach Gleichung 8 ermittelt worden. Dabei zeigen sich besonders hohe Ströme und Geschwindigkeitskonstanten bei primären Alkoholen, während sekundäre Alkohole sehr langsam umgesetzt werden. Die Geschwindigkeitskonstanten geben hierbei vor allem Auskunft über die Reaktionskinetik, jedoch nicht über die Raum-Zeit-Ausbeute. Diese hängt eher mit den erreichten Grenzstromdichten zusammen, ist also bei Verwendung von ACT als

Mediator am höchsten. TPMA und TEMPO erreichen ähnlich hohe Grenzstromdichten, da TEMPO eine langsamere Kinetik zeigt und TPMA einen kleineren Diffusionskoeffizienten hat.

Im Anschluss wurden die übrigen Polymere, auch zuerst ohne Substrat und Base, untersucht. Zu erwarten war, ähnlich wie bei TEMPO, ACT und 3.6-TPMA, dass größere Polymere kleinere Stromdichten im CV-Experiment zeigen. Durch Ergänzung wurde ein weiteres TEMPO Derivat, ähnlich zum ACT untersucht, das bis-*O*-(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-4-oxyl)malonat (BTM). Dies soll als Vergleichssubstanz für ein mögliches Dimer dienen. Auf Abbildung 17 sind beispielhaft CVs von ACT, BTM und einigen TPMAs und die dazugehörigen Randles-Sevcik-Auftragungen dargestellt. Man erkennt, dass alle Analyten reversible CVs generieren. Die Gleichgewichtspotentiale sind dabei alle auf einem sehr ähnlichen Niveau. Auch sind für alle gemessenen Spezies die Randles-Sevcik-Auftragungen bis 250 mV s^{-1} linear. Bei höheren Vorschüben weicht die Auftragung für alle Polymere von dem erwarteten Verhalten ab. Dies ist wie bereits diskutiert durch die Adsorption an der Elektrodenoberfläche erklärbar. Dieser Effekt scheint bei allen Polymeren ähnlich groß zu sein, sodass es für große Polymer anteilig einen größeren Effekt hat. Dies ist durch den langsameren Stofftransport und augenscheinlich gleichbleibender Adsorption zu erklären.

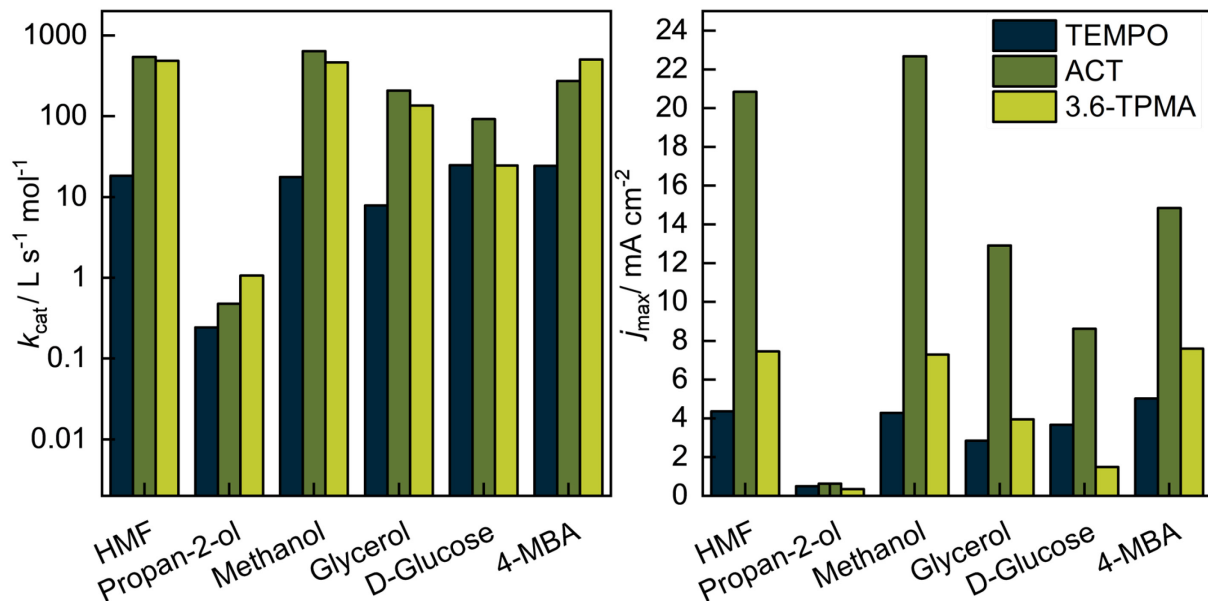


Abbildung 16: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten k_{cat} und Grenzstromdichten j_{max} von TEMPO; ACT und 3.6-TPMA für die Oxidation verschiedener Alkohole in ACN/H₂O (8:1), $c(\text{TBAPC}) = 0.1 \text{ M}$, $c(\text{Alkohol}) = 0.1 \text{ M}$, und 1-MI (0.45 M), für Untersuchung von Glucose: ANC/H₂O (3:1).

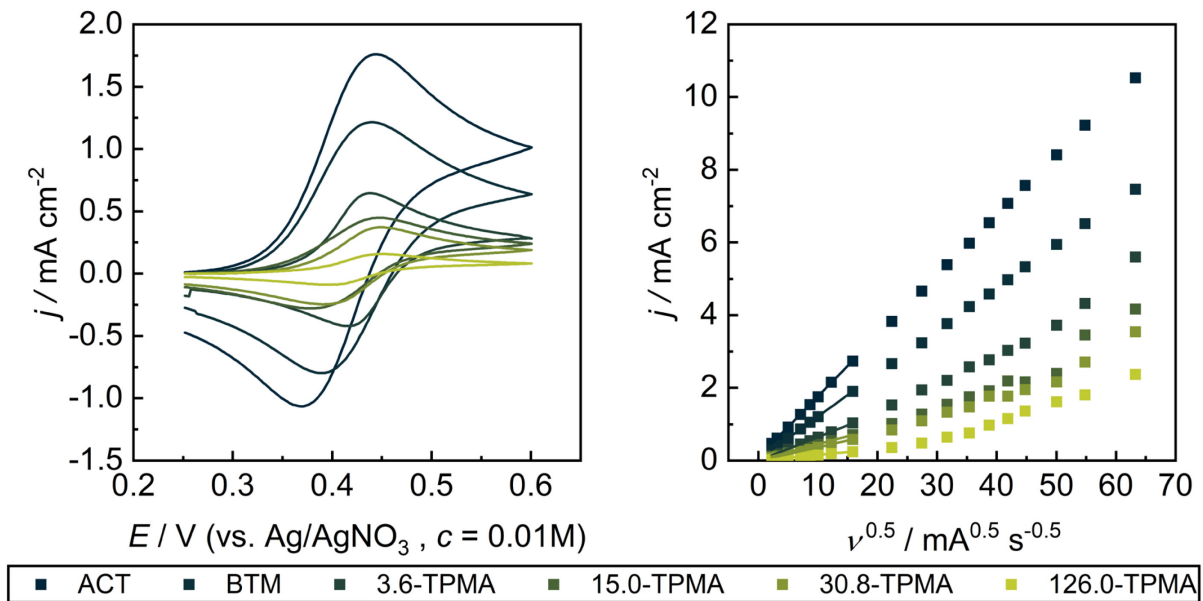


Abbildung 17: Links: beispielhafte CVs der verschiedenen TEMPO Spezies (5 mM) in ACN/H₂O (8:1) mit 0.1 M TBAPC bei $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$. Rechts: beispielhafte Randles-Sevcik-Auftragungen zu den Analysen aus der linken Abbildung.

Die aus den Randles-Sevcik-Auftragungen gewonnenen Diffusionskoeffizienten sind auf Abbildung 19 dargestellt. Man erkennt große Unterschiede der Diffusionskoeffizienten für ACT und BTM sowie kleine TPMA's, hingegen zu größeren Polymeren fast keine Unterschiede mehr. Daneben ist eine Auftragung der Diffusionskoeffizienten nach der empirischen Gleichung

$$D_{\text{pol}} = D_{\text{mon}} \left(\frac{M_{\text{mon}}}{M_n} \right)^{0.55} \quad (12)$$

gezeigt, mit M_{mon} für die molare Masse des Monomers, D_{mon} für den Diffusionskoeffizienten des Monomers und D_{pol} für den Diffusionskoeffizienten des Polymers.⁷² Man erkennt, dass in dieser Auftragung sich die Diffusionskoeffizienten annähernd linear verhalten, also Gleichung 9 folgen. Der Exponent von 0.55 entspricht hier dem Flory-Exponenten. Dieser gibt an, wie das Polymer in Lösung vorliegt. Bei einem Wert von 1 würde sich das Polymer linear in Lösung befinden, bei einem Wert von 0.33 auf eine Kugel kollabiert und bei einem Wert von 0.5 handelt es sich um ein ideal gelöstes Polymer. Ein Exponent von 0.6 deutet auf ein geschwollenes Polymer hin, das mehr Lösungsmittel in sich aufnimmt, als es im idealen Lösungsmittel der Fall wäre. Die Art wie das Polymer sich in Lösung befindet hängt von den Wechselwirkungen innerhalb der Polymerkette und mit dem Lösungsmittel zusammen. In einem

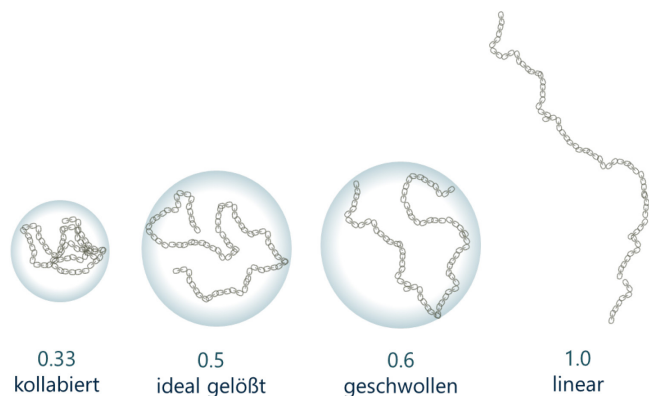


Abbildung 18: Geometrien von Polymeren in Lösung und den dazugehörigen Flory-Exponenten.

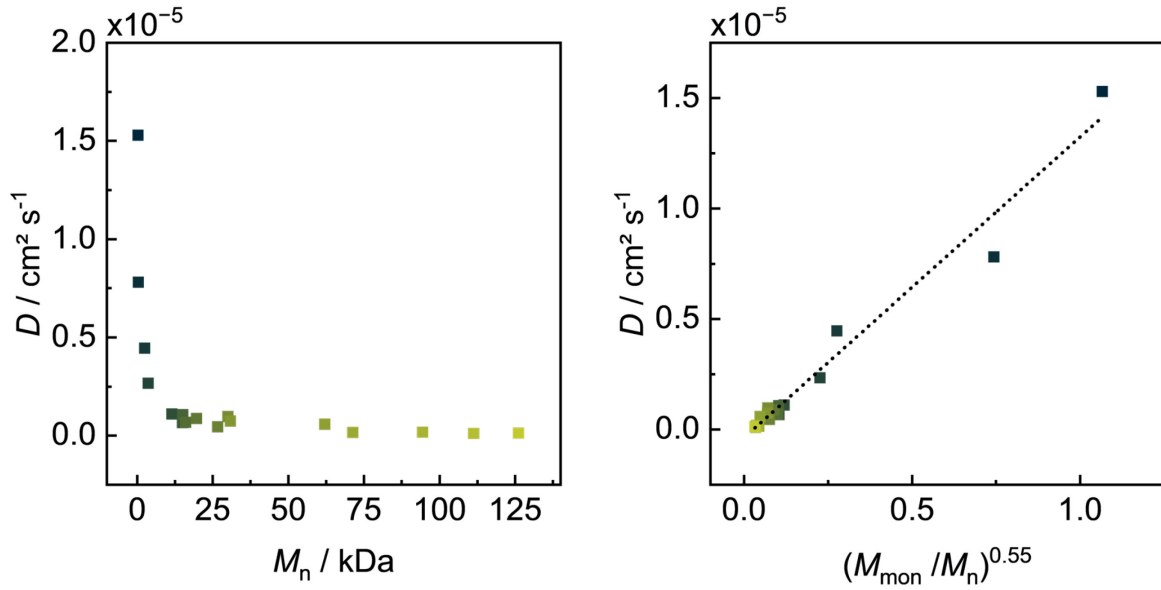


Abbildung 19: Links: Auftragung der ermittelten Diffusionskoeffizienten aller TEMPO Spezies in ACN/H₂O (8:1) mit 0.1 M TBAPC gegen die molare Masse. Rechts: Auftragung der Diffusionskoeffizienten gegen den Term $M_{\text{mon}}^{0.55} M_n^{-0.55}$.

idealen Lösungsmittel sind diese Wechselwirkungen gleich groß.^{75,76} Der Exponent von 0.55 zeigt, dass das Polymer annähernd ideal gelöst vorliegt, jedoch etwas stärkere Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel vorliegen und daher mehr Lösungsmittel zwischen die Polymerketten gelangt als im Idealfall. Dieses Verhalten wurde für ähnliche Polymere bereits mehrfach beschrieben.⁷² Auch in dieser Auftragung fällt die Häufung niedriger Diffusionskoeffizienten auf. Will man also den Stofftransport an die Elektrodenoberfläche beschleunigen, sollte ein möglichst kleines Polymer gewählt werden.

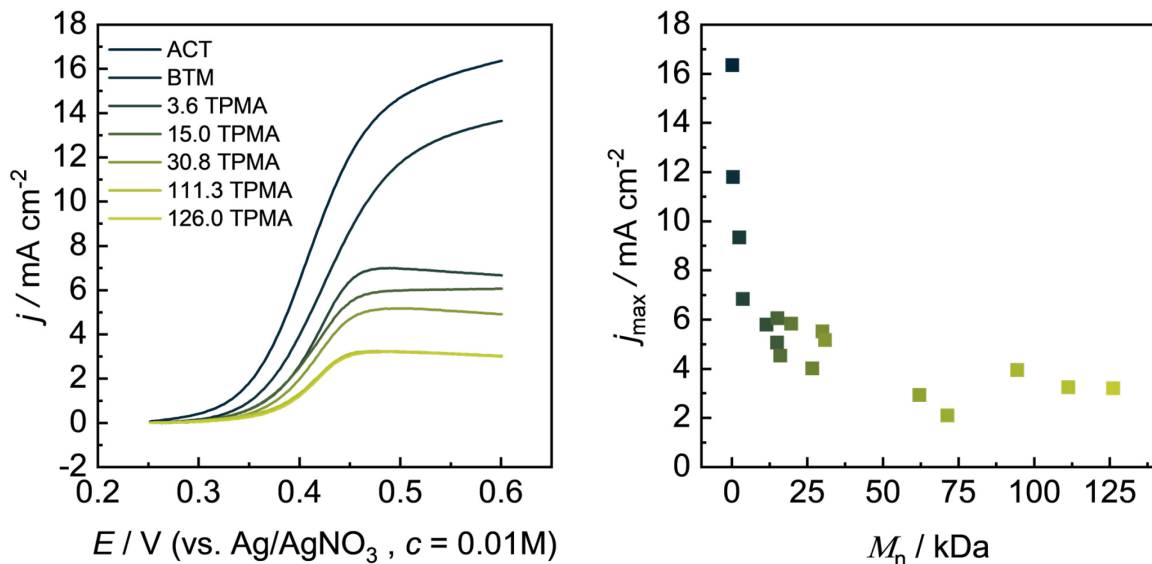


Abbildung 20: Einfluss von M_n auf die katalytische Aktivität von ACT, BTM und der TPMA, 4-MBA (0.1 M) und 1-MI (0.45 M) bei 100 mV s^{-1} (links) und ermittelte Grenzstromdichten (rechts).

Auch für all diese Polymere wurde die Leistung als Mediator untersucht. Hier ist ebenfalls ein ähnlicher Trend zu erwarten, dass mit größeren Polymeren kleinere Werte für j_{\max} erreicht werden. Die Messergebnisse der CVs in Gegenwart von 4-MBA und 1-MI sind auf Abbildung 20 dargestellt. Für alle Polymere kann eine Erhöhung der Stromdichte verglichen mit den Bedingungen ohne Alkohol beobachtet werden. Somit können für alle Polymere auch die Folgereaktion mit dem Alkohol zum Aldehyden angenommen werden. Die Peakstromerhöhung, oder auch j_{\max}/j_p liegt dabei in allen Fällen auch in einer ähnlichen Größenordnung, sodass sich auch hier die Annahme bestätigt, dass die Geschwindigkeit der Folgereaktion (k_{cat}) in diesem Fall eher vom Oxidationspotential abhängt und unabhängig ist von der Kettenlänge des Polymers. Die Werte für j_{\max} folgen ebenfalls dem erwarteten Trend, jedoch mit größeren Streuungen als es bei den Diffusionskoeffizienten beobachtet worden ist. Entsprechend kann daraus geschlossen werden, dass der langsamere Stofftransport der größeren Polymere für das Sinken der katalytischen Stromdichten sorgt. Ebenfalls zeigt das gezeigte Verhalten, dass jede TEMPO Einheit im Polymer für sich diffundiert und an die Elektrodenoberfläche gelangen muss, da augenscheinlich keine Weitergabe der Ladung im Polymer geschieht. Ebenfalls zeigt dies, dass alle TEMPO Einheiten schnell genug für die Oxidation des Alkohols zur Verfügung stehen und kein Einfluss des Molgewichts auf die Reaktionskinetik feststellbar ist. Auch hier deuten die Messergebnisse darauf hin, dass kleine TPMA-Polymere für eine schnelle Elektrolyse zu bevorzugen sind.

Die Ergebnisse dieser CV-Untersuchungen wurden anschließend in Elektrolysen überprüft. Dazu wurden potentiostatische Elektrolysen in geteilten Zellen mit unterschiedlichen TPMA-Proben durchgeführt. Bei den Elektrolysen bestätigt sich der beobachtete Trend. Während bei kleinen Polymediators 90% der theoretisch nötigen Ladung in etwa doppelter Zeit übertragen werden wie bei ACT, dauert dies bei immer größer werdenden Polymeren bereits erheblich länger. Dadurch ist auch erkenntlich, dass die Adsorption in der tatsächlichen Elektrolyse keinen großen Einfluss hat, da die Elektrolysedauer sehr stark vom Molgewicht der Polymere und damit ihrer Diffusionsgeschwindigkeit abhängt, hingegen dieser Effekt bei überwiegend katalytisch aktiven Filmen nicht aufträte. Dabei unterscheiden sich die Selektivitäten der Polymediators nicht von denen des ACT, mit einer Faraday-Ausbeute von bis zu 95%. Insgesamt zeigen also alle Analysen, dass der Mechanismus der

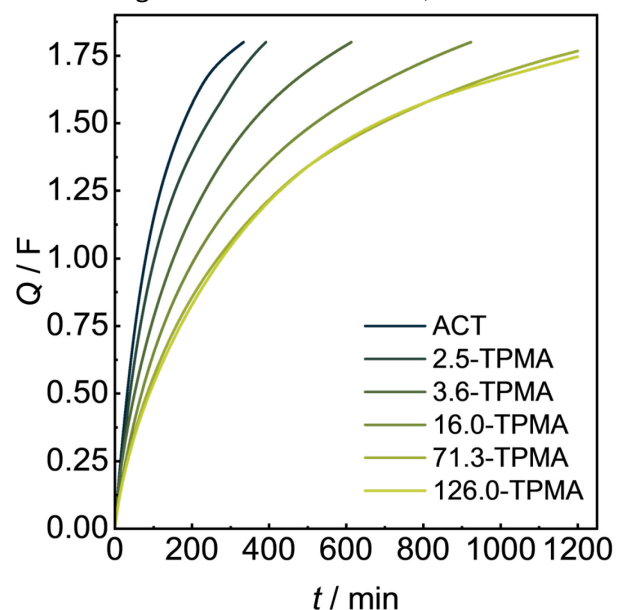


Abbildung 21: Ladungs-Zeit-Kurven für die Alkoholoxidation mit ACT und verschiedenen TPMA-Proben als Mediator.

Alkoholorxidation nicht von der Kettenlänge der Polymediatoren abhängt, aber der Stofftransport und damit die Raum-Zeit-Ausbeute mit steigender Kettenlänge sinkt. Dieser Trend deutet auf Vorteile der kleineren Polymere hin. Für das gesamte Konzept muss jedoch auch die Filtration der Polymediatoren, und damit das Recycling jener beachtet werden. Hier ist ein gegenläufiger Trend zu erwarten, dass gerade große Polymediatoren sich gut durch Membranen zurückhalten lassen. Mit diesen Daten kann dann, je nach Anwendung, ein Kompromiss aus gutem Stofftransport und effektivem Recycling gefunden werden.

3.2 NACHHALTIGE LÖSUNGSMITTEL FÜR DIE ELEKTROSYNTHESE

Die klassischen Lösungsmittel für organische Elektrosynthesen sind ACN, DMC oder DCM (siehe Abschnitt 1.3.5). Diese gehen jedoch einher mit Gefahren und Risiken für Gesundheit und Umwelt.⁴⁰ Als Alternative für diese Lösungsmittel sollten Propylen- und Dimethylcarbonat untersucht werden. Für die Untersuchung der Lösungsmittel PC und DMC als nachhaltige alternative Lösungsmittel für die Elektrosynthese wurden zuerst die physikochemischen Eigenschaften (Polarität, Viskosität, Leitfähigkeit) der Gemische betrachtet. Dies dient dazu festzustellen, welche Gemische sich am besten für eine Verwendung als Elektrolyt in der Elektrosynthese eignen. Anschließend wurden drei Reaktionen, eine direkte Reduktion, eine direkte Oxidation und eine indirekte Oxidation, als Beispiele in diesen Lösungsmitteln und deren Gemischen durchgeführt. In diesen sollte sich zeigen, wie universell das entwickelte Elektrolytensystem ist, oder ob sich große Abweichungen zu den Elektrolysen in klassischen Lösungsmitteln zeigen.

3.2.1 PHYSIKOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN VON PC/DMC-GEMISCHEN BASIERTEN ELEKTROLYTSYSTEMEN

Tabelle 1: Dichte, Polaritäten und Viskositäten ausgewählter Lösungsmittel.

Lösungsmittel	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	E_T^0	$\eta / \text{mPas (25}^\circ\text{C)}$
DCM	1.326	0.309	0.38
ACN	0.782	0.460	0.35
DMF	0.950	0.386	0.80
PC	1.200	0.483	2.53
DMC	1.070	0.245	0.59

Als physikochemische Lösungsmiteleigenschaften, die einen Einfluss auf Elektrosynthesen haben sind die Viskosität η , die Polarität E_T^0 und die Leitfähigkeit in Verbindung mit einem Leitsalz hervorzuheben. Einige dieser Werte sind insbesondere für die reinen Lösungsmittel literaturbekannt. Diese sollen verglichen werden mit Messwerten der Gemische und der Leitsalzlösungen. Dafür wurde

TBATFB als typisches Leitsalz für die Elektrosynthese ausgewählt. Die Viskosität beeinflusst hauptsächlich den Stofftransport. Hohe Viskositäten sind dabei von Nachteil und sorgen für niedrige Raum-

Zeitausbeuten und damit letztlich zu längeren Elektrolysezeiten. Die Polarität ist maßgeblich für Löslichkeiten von anderen Stoffen und hat Einfluss auf die Reaktion an sich. Außerdem sorgt sie für die Dissoziation des Leitsalzes. Polare Lösungsmittel dissoziieren das Leitsalz besser und sorgen so für eine bessere Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit sollte idealerweise möglichst hoch sein, damit der Energieverbrauch während der Elektrolyse möglichst gering ist. Des Weiteren wurde noch das elektrochemische Fenster untersucht, das angibt in welchem Potentialbereich das Lösungsmittel für eine Elektrolyse nutzbar ist. Dabei werden die Ergebnisse mit den von den üblichen organischen Lösungsmitteln Dichlormethan (DCM), Dimethylformamid (DMF) und Acetonitril verglichen. Die Dichte, Polaritäten und Viskositäten⁷⁷ der reinen Lösungsmittel sind auf Tabelle 1 abzulesen.⁷⁸⁻⁸⁴ Für die Polarität wurde dabei der E_T^0 Wert angegeben, der mit Hilfe solvatochromer Farbstoffe ermittelt wird. Auf dieser Skala hat Wasser eine Polarität von 1 und Tetramethylsilan einen E_T^0 -Wert von 0. Dabei berücksichtigt dieser Wert sowohl die Einflüsse der Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment sowie anderer Effekte, die die Polarität beeinflussen können⁸⁵. Die aufgelisteten Lösungsmittel haben dabei ähnliche Eigenschaften. Es ist jedoch auffällig, dass DMC sehr unpolar ist und PC sehr viskos. Dies macht beide Lösungsmittel problematisch bezüglich Anwendungen in der Elktrosynthese, weswegen untersucht wurde, ob Mischungen der beiden Lösungsmittel in der Lage sind diese Nachteile auszugleichen.⁸⁶⁻⁸⁸

Die Viskositäten dieser Mischungen sind auf Abbildung 22 a) abgebildet. Man erkennt, dass mit steigendem Anteil an PC die Viskosität immer weiter steigt. Bei Zugabe eines Leitsalzes konnte festgestellt werden, dass dieses die Viskosität weiter erhöht. Bei der Polarität (Abbildung 22 b)) erkennt man bei kleinem PC-Anteilen, dass die Polarität stark steigt und sich bei über 40 Massenprozent PC nur noch wenig ändert. Eine Zugabe des Leitsalzes ändert die Viskosität nochmal und verringert diesen Effekt.⁸⁷ Beim Leitwert (Abbildung 22 c)) zeigt sich diese Mischung der Effekte von Viskosität und Polarität. In reinem DMC dissoziiert das Leitsalz wenig, sodass die Leitfähigkeit sehr niedrig ist. Bei so einer geringen Leitfähigkeit kann der Elektrolyt gar nicht, oder nur sehr eingeschränkt für Elektrolysen oder Elektroanalytik verwendet werden. Je mehr PC in der Mischung vorhanden ist, desto höher ist dann die Polarität der Mischung und entsprechend die auch die Leitfähigkeit. Bei über 60 Massenprozent PC sinkt die Leitfähigkeit dann

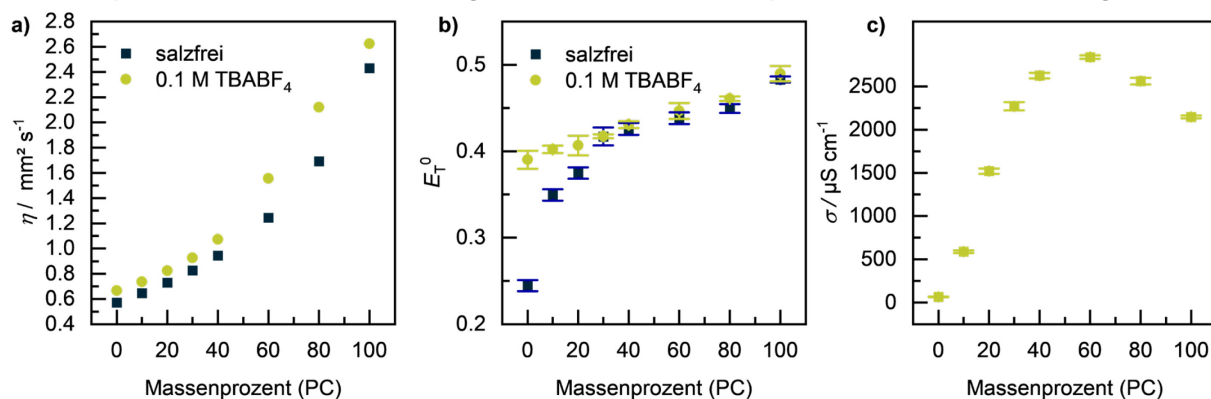


Abbildung 22: Viskosität, Polarität und Leitfähigkeit von PC/DMC Gemischen mit und ohne 0.1 M TBATFB. Vergleichsleitwerte von 0.1 M Lösungen von TBATFB: $10.25 \pm 0.02 \text{ mS cm}^{-1}$ in ACN, $5.15 \pm 0.03 \text{ mS cm}^{-1}$ in DMF und $1.33 \pm 0.03 \text{ mS cm}^{-1}$ in DCM.

wieder aufgrund immer weiter steigender Viskosität. Dieses Verhalten ist auch für andere binäre Gemische von Carbonaten bekannt.⁸⁹ Es lässt sich durch die Gemische von PC und DMC die Nachteile der reinen Lösungsmittel in gewissem Rahmen ausgleichen. Es ist zu beachten, dass all diese Parameter auch durch veränderte Temperatur oder anderes Leitsalz und dessen Konzentration beeinflusst werden können.⁹⁰

Die elektrochemischen Fenster werden mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Dabei wird das Potential bei einem Vorschub von 10 mV s^{-1} bis zu einer Stromdichte von 0.1 mA cm^{-2} erhöht. Diese Stromdichte wurde als Grenze für das elektrochemische Fenster definiert. Dabei wurde statt reinem DMC ein PC/DMC Gemisch mit 20 Massenprozent PC verwendet, da eine Ermittlung des elektrochemischen Fensters in DMC wegen der geringen Leitfähigkeit nicht möglich war. DCM zeigt das kleinste Fenster, das von -2.1 V bis 1.4 V reicht. DMF ist von allen untersuchten Lösungsmitteln am stabilsten gegen Reduktion, aber wenig stabil gegenüber Oxidationen. Das PC/DMC Gemisch, PC und ACN haben sehr ähnliche elektrochemische Fenster von -3 V bis etwa 2.5 V , wobei das Fenster des PC/DMC Gemisches noch ein wenig größer ist als bei reinem PC. Die Gemische aus PC und DMC sind also aus Sicht dieser ermittelten elektrochemischen Fenster genauso gut geeignet sowohl für Reduktionsreaktionen als auch Oxidationsreaktionen wie Acetonitril. Daher können alle der gewählten Beispielreaktionen in diesem Elektrolyten untersucht werden.

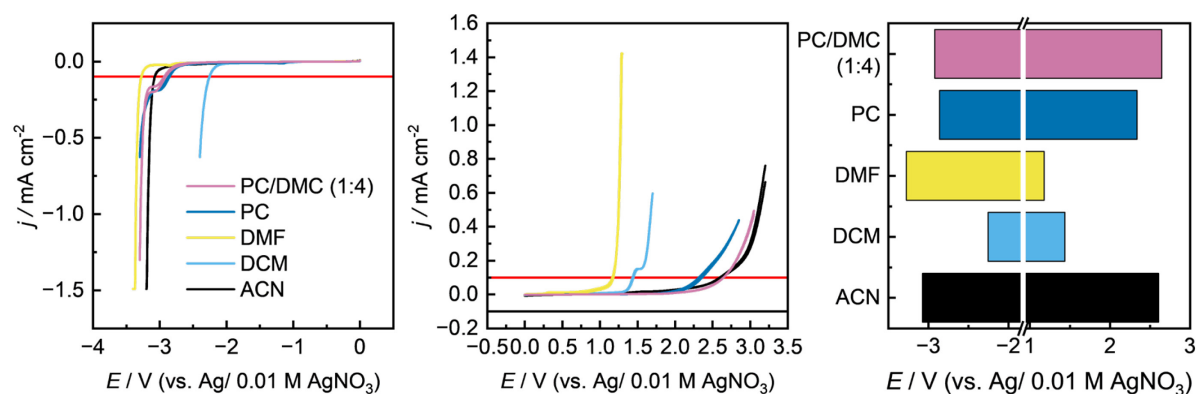
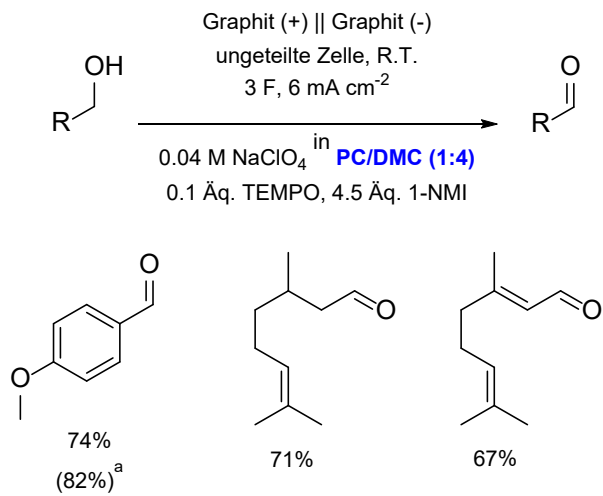


Abbildung 23: Elektrochemische Fenster ausgewählter Lösungsmittel mit 0.1 M TBATFB .

3.2.2 TEMPO-VERMITTELTE ALKHOLOXIDATION

Ähnlich wie in Abschnitt 3.1 wurden auch in diesem Beispiel zuerst die Eigenschaften des Mediators in diesen Lösungsmitteln ohne Gegenwart von Alkoholen mittels Cyclovoltammetrie untersucht, anschließend in Gegenwart von Alkohol und Base, um dann den Mediator in einer Beispiellektrolyse einzusetzen. Im Fokus soll dabei die Änderung des Verhaltens in Gemischen aus PC und DMC in unterschiedlichen Zusammensetzungen liegen. Die Ergebnisse der CVs sind auf Abbildung 24 zu sehen. Dabei zeigt sich erneut, dass aufgrund des sehr hohen Widerstands durch das



Schema 7: TEMPO medierte Alkoholoxidation mit NMR-Ausbeuten. (a: nach weiterer Optimierung).

Lösungsmittel Messungen in reinem DMC nur schwer durchführbar ist. Ähnlich wie bei den Leitfähigkeiten der Elektrolyte ist ein Effekt der Viskosität auf die Diffusion des TEMPO Moleküls erkennbar (Abbildung 24 a). So sinkt der ermittelte Diffusionskoeffizient mit steigendem Anteil an PC, also mit steigender Viskosität. Gleichzeitig zu einer Änderung der Diffusion und damit Änderung der Peakstromdichte geschieht eine Verschiebung des Oxidationspotentials zu höheren Oxidationspotentialen bei geringem

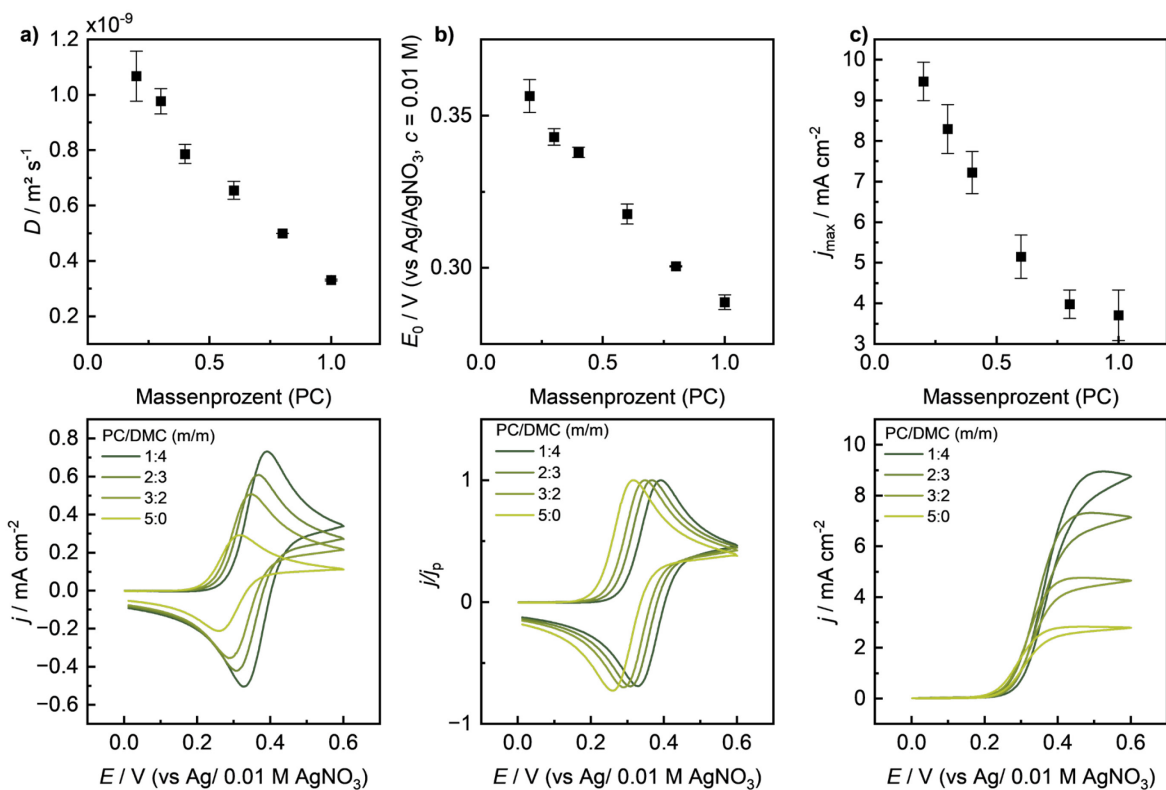


Abbildung 24: a) Diffusionskoeffizient, b) Gleichgewichtspotential und c) Grenzstromdichte von TEMPO in verschiedenen Mischungen aus PC und DMC.

Anteil an PC (Abbildung 24 b). Dieses Verhalten wurde überprüft, indem auch Ferrocen in diesen Gemischen untersucht wurde und eine sehr ähnliche Änderung des Oxidationspotentials festzustellen war. Diese Verschiebung ist vermutlich auf eine Änderung des Einflusses der Lösungsmittel auf das entstehende Kation zurückzuführen ist. Anscheinend wird mit steigendem Anteil an DMC, also in weniger polaren Gemischen, das entstehende Kation wenig gut stabilisiert, sodass mehr Energie beziehungsweise ein höheres Potential für die Oxidation notwendig wird. Dadurch wird auch bei den Messungen in Gegenwart des Alkohols ein vergleichbarer Effekt sichtbar, wie bei der Substituierung von TEMPO. Während bei ACT verglichen mit TEMPO ein höheres Oxidationspotential für eine schnellere Folgereaktion gesorgt hat, ist es hier dass weniger polare Lösungsmittel. Durch das immer weiter steigende Oxidationspotential steigen entsprechend auch die Grenzstromdichten mit steigendem DMC-Anteil.^{9,24} Diese ist allein

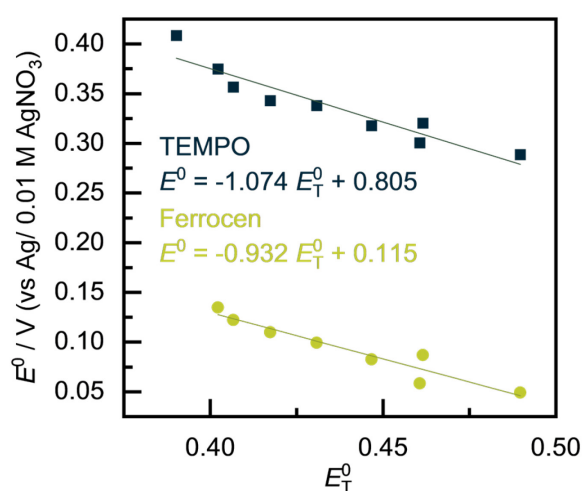


Abbildung 25: Zusammenhang zwischen Gleichgewichtspotential von TEMPO und Ferrocen und Polarität des Elektrolyten.

auf die Änderung der Polarität des Elektrolyten zurückzuführen. Es herrscht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Polarität des Elektrolyten und den Oxidationspotentialen von TEMPO und Ferrocen (siehe Abbildung 25).

Entsprechend Schema 7 wurde für die Elektrosynthese in diesen Lösungsmittelgemischen ein galvanostatischer Modus in einer ungeteilten Zelle mit zwei Graphitelektroden gewählt, also ein möglichst simpler Aufbau. Auch im Hinblick auf einen schonenden Umgang mit Ressourcen wurde dieser Aufbau ausgewählt, ebenso wie eine möglichst

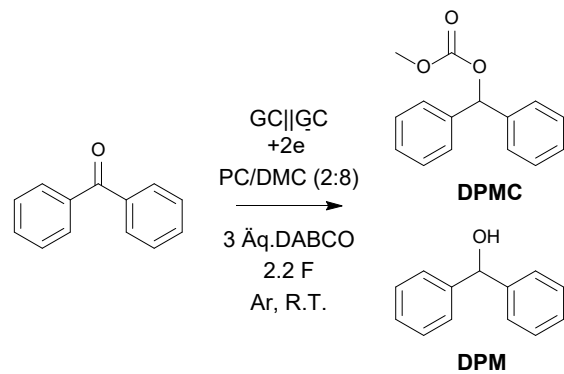
geringe Konzentration von einem günstigen Leitsalz (0.04 M Natriumperchlorat). Bei ungeteilten Zellen ist ein Problem die mögliche Reduktion des entstehenden Aldehyds an der Gegenelektrode oder die Zersetzung von TEMPO. Dieses Problem wurde durch die Wahl von Natriumperchlorat als Leitsalz umgangen. Dadurch wird an der Gegenelektrode elementares Natrium erzeugt, das wiederum die verbrauchte Base unter Wasserstoffentwicklung regeneriert. In Acetonitril konnten unter diesen Bedingungen Ausbeuten von 47% Anisaldehyd erzielt werden, während in verschiedenen PC/DMC-Mischungen keine Trends festgestellt werden konnten und die Ausbeuten zwischen 60 und 75% schwanken. Eine Optimierung der Stromdichte konnten die Ausbeute auf 82% erhöhen. In dem Gemisch aus PC und DMC im Verhältnis 2:8 konnten die Oxidationen von Citronellol (71%) und Geraniol (67%) durchgeführt werden und es wurden vergleichbare Ausbeuten erzielt.

3.2.3 REDUKTION VON BENZOPHENON

In Abschnitt 1.3.5 wurde die Reduktion von Benzophenon in DMF und Cyrene™/Ethanol vorgestellt. Auch diese Reaktion sollte auf das Lösungsmittelgemisch PC/DMC übertragen werden, um dessen Eignung für reduktive Prozesse zu untersuchen. Als Produkt wird Diphenylmethanol (DPM) erwartet. Dieses entsteht durch die direkte Reduktion von Benzophenon zum Radikalanion, Protonierung und anschließend erneuter Reduktion und Protonierung (EC-EC-

Mechanismus).^{7, 64} Als Opferreagenz wurde wie in der Vergleichsliteratur 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)octan (DABCO) genutzt, das zusammen mit Spuren an Wasser als Protonenquelle dienen soll.

In den Literaturbeispielen in Cyrene/Ethanol und DMF konnten die Reduktionen ohne Ausschluss von Sauerstoff durchgeführt werden, benötigten jedoch einen Überschuss an Ladung. In PC/DMC wurden dieser Ansatz weiterverfolgt und die Ausbeute auf 61% optimiert. Es konnten keine klaren Trends der Ausbeuten bei verschiedenen Zusammensetzungen des Gemisches PC/DMC ausgemacht werden. Auch hier war ein Überschuss an Ladung (4 F) notwendig. Dieser Überschuss an Ladung ist auf die Reduktion von Sauerstoff zurückzuführen, weswegen für das Lösungsmittelgemisch PC/DMC auch Elektrolysen unter Argon-Atmosphäre mit kleinem Ladungsüberschuss (2.2 F) durchgeführt wurden. Unter Sauerstoffausschluss sank die Ausbeute an DPM auf 45% und es konnte Diphenylmethylmethylcarbonat (DPMC) als Nebenprodukt identifiziert werden. Dieses entsteht durch Umesterung des Dimethylcarbonats und zeigt, dass diese Umesterung und die Protonierung konkurrierende Folgereaktionen der Reduktion von Benzophenon sind. Das Lösungsmittel ist entsprechend in diesem Fall nicht inert gegenüber der Reaktion. Durch die Zugabe kleiner Mengen Wasser als Protonenquelle konnte die Bildung des DPMC unterdrückt werden und in der galvanostatischen Elektrolyse 83% Ausbeute erreicht werden. In weiteren Kontrollexperimenten konnte ebenfalls Diphenylmethan als mögliches Produkt der Reduktion von DPMC ermittelt werden. Entsprechend ist in diesem Lösungsmittel eine kathodische Deoxygenierung des Benzophenons in DMC-haltigen Lösungsmittelgemischen über DPMC möglich. In CV-Experimenten wurde außerdem gezeigt, dass das Reduktionspotential von Benzophenon bei -2.14 V liegt, das von DPMC bei -2.92 V. Sauerstoff hat ein Reduktionspotential von etwa -1 V. Daher sind die Ergebnisse folgendermaßen zu interpretieren. Bei einer galvanostatischen Elektrolyse wird zuerst Sauerstoff reduziert, bis die Konzentration so gering ist, dass Benzophenon reduziert wird, wobei gleichzeitig der reduzierte Sauerstoff auch an der Anode leicht wieder oxidiert werden kann. Der Sauerstoff trägt also



Schema 8: Direkte elektrochemische Reduktion von Benzophenon in PC/DMC.

unabhängig davon, ob er in Folgereaktionen involviert ist, kontinuierlich zu einer Verringerung der Faradausbeute bei. Die bei der Reduktion des Benzophenons entstehenden Radikalkationen benötigen eine Protonenquelle, da sie sonst mit dem DMC zu DPMC reagieren. Wenn das Benzophenon aufgebraucht ist, wird das entstandene DPMC weiter reduziert zu Diphenylmethan.⁹¹ Mit diesem Wissen konnte in einer potentiostatischen Elektrolyse eine Ausbeute von 95% Diphenylmethanol durchgeführt werden bei minimalem Ladungsüberschuss. Dies liegt über den Ergebnissen in Cyrene™/Ethanol und DMF mit wesentlich weniger Ladungsverbrauch, allerdings auch bei höherem apparativem Aufwand. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Bedingungen und Ergebnisse der elektrochemischen Reduktion von Benzophenon, ^A Sauerstoffausschluss, ^B 0.56 M H₂O, ^C Potentiostatisch ($E = -2.2$ V).

Eintrag	$j / \text{mA cm}^{-2}$	Lösungsmittel	Ladung	Y (DPM) /%	Y (DPMC) /%	Anmerkung
1	10	DMF	6.2 F	79		64
2	5	Cyrene™/ EtOH (1:1)	3.5 F	85		7
3	7.5	PC/DMC (2:8)	2.2 F	45	32	A
4	7.5	PC/DMC (2:8)	2.2 F	83		A,B
5	-	PC/DMC (2:8)	2.02 F	95	2	A,B,C

3.2.4 ELEKTROCHEMISCHE SYNTHESE VON DIARYLIODONIUMSALZEN

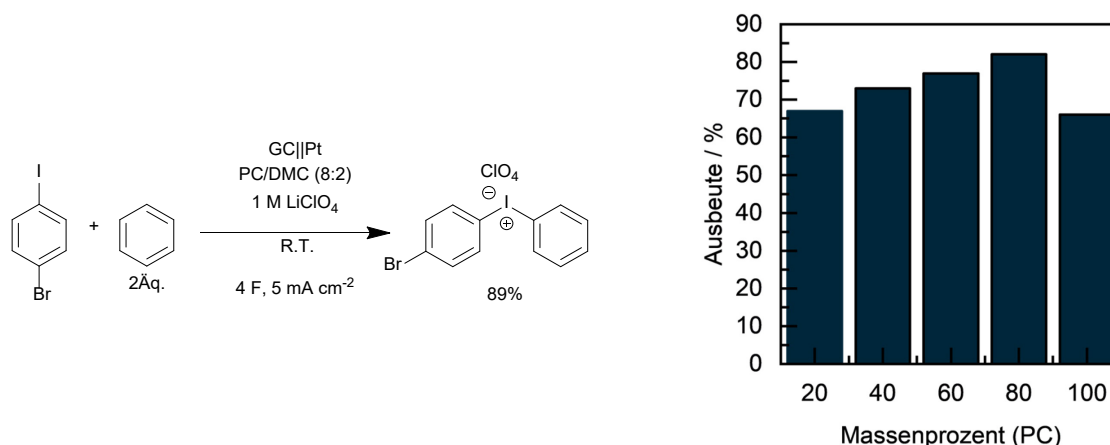


Abbildung 26: Reaktionsschema und Ausbeuten bei unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen für die elektrochemische Synthese von Diaryliodoniumsalzen.

Diarylodoniumsalze sind bekannt dafür, gute und selektive Arylierungsmittel zu sein.⁹²⁻⁹⁴ Diese wird bei gleichzeitig geringer Toxizität erreicht. Kürzlich wurde eine elektrochemische Methode für die Synthese entwickelt, die ohne die sonst nötige Trifluormethansulfonsäure auskommt und statt in 1,1,1,3,3,3-Hexafluoroisopropanol in Acetonitril durchgeführt wurde.^{92, 95} Auch hier wurde versucht, Acetonitril durch Mischungen aus PC und DMC zu ersetzen. Als Edukt wurde *p*-Bromiodbenzol ausgewählt, da dies in vorherigen Studien mit Acetonitril als Lösungsmittel in sehr guten Ausbeuten (97%) umgesetzt werden konnte. In den PC/DMC-Gemischen zeigte sich hier, anders als bei der Oxidation mit TEMPO und der Reduktion von Benzophenon, eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Zusammensetzung des

Gemisches. Die höchste Ausbeute mit 82% wurde bei einer Mischung aus PC und DMC mit dem Verhältnis 8:2 erzielt (Siehe Abbildung 26). Diese konnte noch durch die Variation der Benzoläquivalente und der Stromdichte auf eine Ausbeute von 89% optimiert werden. Damit liegt die Ausbeute in diesem Lösungsmittel nur wenig unter der in Acetonitril. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, dass durch eine Variation der Lösungsmittelzusammensetzung ein weiterer Parameter zur Optimierung der Ausbeuten zur Verfügung stehen kann.

IV. ZUSAMMENFASSUNG

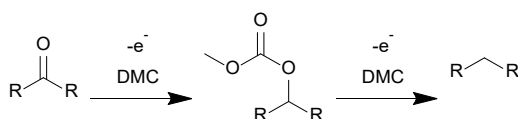
Ziel dieser Arbeit war es die Nachhaltigkeit von elektroorganischen Synthesen zu optimieren, indem neue Ansätze für die Verbesserung der Nachhaltigkeit elektroorganischer Synthese geschaffen werden. Dazu wurden einerseits sogenannte Polymediators als alternative zu niedermolekularen Elektrokatalysatoren untersucht, als auch in PC/DMC-Mischungen als Alternative zu üblichen aprotischen anorganischen Lösungsmitteln. Für die Polymediators zeigte sich, dass alle TEMPO Einheiten im Polymer reversibel oxidiert und reduziert werden können. Es konnte kein Einfluss zwischen Polymerkettenlänge und Aktivität einzelner TEMPO-Einheiten gefunden werden, dafür aber zwischen der Substitution, dem Oxidationspotential und der daraus resultierenden Reaktionskinetik. Diese ist in einem gewissen Maße in der Lage eine langsamere Diffusion der Polymere zu kompensieren. Große Polymere zeigen dabei eine noch langsamere Diffusion an die Elektrodenoberfläche. Diese äußert sich einerseits in kleinen katalytischen Strömen bei den CV-Untersuchungen, als auch in längeren Elektrolysezeiten bei der elektrochemischen Alkoholorxidation. Gleichzeitig konnten Adsorptionseffekte dieser Polymediators festgestellt werden, die die Elektroanalytik beeinträchtigen, jedoch bei Elektrolysen eine untergeordnete Rolle spielen. In Lösung hingegen zeigen die Polymediators ähnliche Ausbeuten wie andere TEMPO Mediators nur mit verringerten Stromdichten. Damit kann sowohl die Syntheseroute zum Erhalt definierter Polymediators als erfolgreich betrachtet werden, ebenso wie der Einsatz als Mediator, bei dem die Polymediators hinsichtlich der Kinetik gleich auf sind mit molekularem TEMPO. Kleinere Polymere sind dabei hinsichtlich ihrer Diffusion zu bevorzugen, wobei sich größere vermutlich einfacher abtrennen lassen. Einen guten Kompromiss könnten Polymere zwischen 3 und 15 kDa sein, da bei größeren Polymeren die Stromdichten sehr gering werden.

Das Lösungsmittelgemisch PC/DMC wurde auf seine physikochemischen Eigenschaften hinsichtlich ihres Einsatzes in Elektrolysen untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass PC und DMC allein jeweils nicht als Lösungsmittel anzustreben sind. PC ist sehr viskos und DMC zu unpolar, um Leitsalze zu dissoziieren. Mit Mischungen aus PC und DMC konnten die Probleme der reinen Lösungsmittel überwunden werden. Die nutzbaren Gemische sind dabei von 80% DMC bis 80% PC anzusiedeln. In diesen

Gemischen aus PC und DMC können ähnliche Lösungsmittleigenschaften erreicht werden wie bei den zu ersetzenden Lösungsmitteln. Die Untersuchungen von TEMPO zeigen die Verschiebung des Oxidationspotentials zu höheren Werten bei steigendem DMC-Anteil. Dies sorgt, ähnlich wie bei den Polymediatoren, für höhere katalytische Ströme in Gegenwart von Alkoholen. Die TEMPO-medierte Alkoholoxidation konnte anschließend in einem sehr einfachen Aufbau mit guten Ausbeuten umgesetzt werden. Ebenfalls konnten in dem Lösungsmittelgemisch die Reduktion von Benzophenon umgesetzt werden. Bei dieser konnte die Selektivität zum Hauptprodukt durch Zugabe kleiner Mengen Wasser gesteuert werden. Es wurde sowohl die Reaktion zum Diphenylmethanol in Gegenwart kleiner Mengen Wasser beobachtet als auch die Umesterungsreaktion zu Methyl(diphenylmethyl)carbonat. Die Ausbeute an Diphenylmethanol konnte auf 95% optimiert werden. Die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches spielt in diesen Beispielen in Bezug auf die Ausbeute eine untergeordnete Rolle. Ebenso konnte in dem Gemisch aus PC und DMC die Synthese von Diaryliodonium Salzen durchgeführt werden, die immer noch gute Ausbeuten liefert. Dies ist die einzige der drei Reaktionen bei der sich ein Trend zwischen Ausbeute und Lösungsmittelgemisch erkennen ließ. Alle drei Reaktionen konnten in dieses Lösungsmittelgemisch übertragen werden, was zeigt, dass dieses durchaus eine Alternative zu klassischen Lösungsmitteln darstellen kann.

V. AUSBLICK

Das Polymediatorkonzept ist anhand der TEMPO-medierten Alkoholoxidation als Modellreaktion gezeigt worden. Es sollte prinzipiell auf andere Reaktionen übertragbar sein. Das Recycling ist möglich, wurde aber noch nicht in Zusammenhang mit der molaren Masse der Polymere untersucht. Es ist anzunehmen, dass sich beim Recycling ein gegenläufiger Trend zu den elektrochemischen Eigenschaften zeigt und sich vor allem große Polymere besser wiedergewinnen lassen. Es sind auch Copolymere mit anderen Monomereinheiten denkbar, die gleichzeitig als Leitsalz und Mediator wirken können, also Polymediatoren und Polyelektrolyte vereinen. Ebenfalls wurden die Elektrolysen in kleinem Maßstab durchgeführt. Somit sind größere Reaktionsansätze von Interesse, um zu sehen, ob die Polymediatoren auch in einem großen Maßstab eingesetzt werden können beziehungsweise eine anwendungsbezogene Entwicklung dieses Konzepts von Interesse, um sich einem industriellen Maßstab anzunähern. Dazu wäre auch die Entwicklung eines kontinuierlichen Prozesses mit Recyclingstudien wünschenswert.



Schema 9: Möglicher Reaktionspfad einer elektrochemischen Deoxygenierung.

Für die Lösungsmittel konnte gezeigt werden, dass sich die Beispielreaktionen auch in einem Gemisch aus PC und DMC durchführen lassen. Propylencarbonat ist ein

hochsiedendes Lösungsmittel, sodass für dessen Einsatz die Aufarbeitung der Reaktionsmischung wieder aufwendiger wird. Daher sollte für die Abtrennung eine einfache Methode der Abtrennung gefunden werden, damit Propylencarbonat effizient als Lösungsmittel eingesetzt werden kann. Die Beispielreaktionen deuteten darauf hin, dass es sich bei PC/DMC-Gemischen um ein vielversprechendes Lösungsmittelsystem handelt, das für viele weitere Reaktionen denkbar ist, die sonst in weniger nachhaltigen Lösungsmitteln stattfinden. Im Fall der Benzophenonreduktion offenbart sich in Gegenwart von DMC ein neuer Reaktionsweg, der zur Deoxygenierung führen kann. Die Elektrolyse könnte weiter hinsichtlich dieser Reaktion untersucht und optimiert werden. Auch sind Mechanismus und Substratspektrum dieser Reaktion von Interesse. Ebenfalls ist es denkbar beide Konzepte, nachhaltige Lösungsmittel und Polymediatoren, zu kombinieren und so einen recyclingfähigen Mediator in einem nachhaltigen Lösungsmittel einsetzen zu können.

VI. LITERATURVERZEICHNIS

1. M. J. Palys und P. Daoutidis, *Comput. Chem. Eng.*, 2022, **165**, 107948.
2. R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2022, **36**, 101111.
3. Y. Yuan und A. Lei, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 802.
4. M. C. Leech und K. Lam, *Nat. Rev. Chem.*, 2022, **6**, 275-286.
5. F. Wang und S. S. Stahl, *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53**, 561-574.
6. A. Badalyan und S. S. Stahl, *Nature*, 2016, **535**, 406-410.
7. J. M. Ramos-Villasenor, J. Sotelo-Gil, S. E. Rodil und B. A. Frontana-Uribe, *Faraday Discuss.*, 2023, **247**, 182-194.
8. V. V. Pavlishchuk und A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta*, 2000, **298**, 97-102.
9. L. Ackermann, *Science of Synthesis: Electrochemistry in Organic Synthesis*, Thieme, 2021.
10. G. Hilt, *ChemElectroChem*, 2019, **7**, 395-405.
11. C. Kingston, M. D. Palkowitz, Y. Takahira, J. C. Vantourout, B. K. Peters, Y. Kawamata und P. S. Baran, *Acc. Chem. Res.*, 2020, **53**, 72-83.
12. R. Francke und R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 2492-2521.
13. O. Hammerich und B. Speiser, *Organic Electrochemistry: Revised and Expanded*, CRC press, 2015.
14. A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Mohle, E. Rodrigo, M. Zirbes und S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 5594-5619.
15. W. Jud, C. A. Salazar, J. Imbrogno, J. Verghese, S. M. Guinness, J.-N. Desrosiers, C. O. Kappe und D. Cantillo, *Organic Process Research & Development*, 2022, **26**, 1486-1495.
16. S. B. Coppock und A. J. J. Lennox, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2022, **35**, 101069.
17. N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart und J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.*, 2017, **95**, 197-206.
18. E. S. Rountree, B. D. McCarthy, T. T. Eisenhart und J. L. Dempsey, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 9983-10002.
19. R. S. Nicholson, *Anal. Chem.*, 1966, **38**, 1406-1406.
20. P. Cassoux, R. Dartiguepeyron, P. L. Fabre und D. De Montauzon, *Inorg. Chim. Acta*, 1985, **30**, 1485-1490.
21. C. Gabrielli, O. Haas und H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.*, 1987, **17**, 82-90.
22. C. Costentin und J.-M. Saveant, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 12174-12182.
23. C. Costentin und J.-M. Savéant, *ChemElectroChem*, 2015, **2**, 1774-1784.
24. R. Ciriminna, M. Ghahremani, B. Karimi und M. Pagliaro, *Chemistryopen*, 2017, **6**, 5-10.
25. M. Rafiee, K. C. Miles und S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 14751-14757.
26. N. Mohebbati, A. Prudlik, A. Scherkus, A. Gudkova und R. Francke, *ChemElectroChem*, 2021, **8**, 3837-3843.
27. I. Fokin und I. Siewert, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 14137-14143.
28. B. A. Frontana-Uribe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma und R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.*, 2010, **12**, 2099-2119.
29. P. Anastas und N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 301-312.
30. H. Xia, S. Xu, H. Hu, J. An und C. Li, *RSC Advances*, 2018, **8**, 30875-30886.
31. N. Sbei, T. Hardwick und N. Ahmed, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, **9**, 6148-6169.
32. Y. P. Wijaya, K. J. Smith, C. S. Kim und E. L. Gyenge, *Green Chem.*, 2020, **22**, 7233-7264.
33. R. Francke, *Chimia (Aarau)*, 2020, **74**, 49-56.
34. S. H. Pyo, J. H. Park, T. S. Chang und R. Hatti-Kaul, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2017, **5**, 61-66.
35. L. J. Diorazio, D. R. J. Hose und N. K. Adlington, *Org. Process. Res. Dev.*, 2016, **20**, 760-773.

-
36. C. C. Truong, D. K. Mishra und V. Mishra, in *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, Eds. Inamuddin, R. Boddula, M. I. Ahamed and A. M. Asiri, Elsevier, 2021, pp. 253-275.
 37. J. Seidler, A. Roth, L. Vieira und S. R. Waldvogel, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2023, **11**, 390-398.
 38. D. Prat, O. Pardigon, H. W. Flemming, S. Letestu, V. Ducandas, P. Isnard, E. Guntrum, T. Senac, S. Ruisseau, P. Cruciani und P. Hosek, *Org. Process Res. Dev.*, 2013, **17**, 1517-1525.
 39. B. Schaffner, F. Schaffner, S. P. Verevkin und A. Börner, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4554-4581.
 40. C. M. Alder, J. D. Hayler, R. K. Henderson, A. M. Redman, L. Shukla, L. E. Shuster und H. F. Sneddon, *Green Chem.*, 2016, **18**, 3879-3890.
 41. J. S. Bello Forero, J. A. Hernández Muñoz, J. Jones Junior und F. M. da Silva, *Curr. Org. Synth.*, 2016, **13**, 834-846.
 42. K. Gong, Q. Fang, S. Gu, S. F. Y. Li und Y. Yan, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 3515-3530.
 43. S. J. Yoo, L.-J. Li, C.-C. Zeng und R. D. Little, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2015, **54**, 3744-3747.
 44. B. Schille, N. O. Giltzau und R. Francke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2018, **57**, 422-426.
 45. N. Chen und Y. M. Lee, *Prog. Polym. Sci.*, 2021, **113**, 101345.
 46. G. Quek, B. Roehrich, Y. Su, L. Sepunaru und G. C. Bazan, *Adv. Mater.*, 2022, **34**, 2104206.
 47. M. C. Buzzeo, C. Hardacre und R. G. Compton, *ChemPhysChem*, 2006, **7**, 176-180.
 48. T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi und T. Fuchigami, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 2757-2760.
 49. S. Sadjadi, *J. Mol. Liq.*, 2021, **323**, 114994.
 50. T. Broese, A. F. Roesel, A. Prudlik und R. Francke, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 7483-7487.
 51. A. F. Roesel, M. Ugandi, N. T. T. Huyen, M. Majek, T. Broese, M. Roemelt und R. Francke, *J. Org. Chem.*, 2020, **85**, 8029-8044.
 52. A. Gemünde, B. Lai, L. Pause, J. Krömer und D. Holtmann, *ChemElectroChem*, 2022, **9**, e202200216.
 53. H. Tanaka, J. Chou, M. Mine und M. Kuroboshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, **77**, 1745-1755.
 54. A. Hinzmann, M. Stricker, J. Busch, S. Glinski, K. Oike und H. Gröger, *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, **2020**, 2399-2408.
 55. A. Dijkstra, I. W. C. E. Arends und R. A. Sheldon, *ChemComm*, 2000, 271-272.
 56. B. Schille, N. O. Giltzau und R. Francke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 422-426.
 57. S. Perrier, *Macromolecules*, 2017, **50**, 7433-7447.
 58. R. A. Fair, R. Xie, Y. Lee, R. H. Colby und E. D. Gomez, *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2021, **3**, 4572-4578.
 59. in *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography*, 2009, DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470442876.ch8>, pp. 193-229.
 60. H. Pasch und P. E. Bungu, *Macromol. Mater. Eng.*, *n/a*, 2300354.
 61. Z. Wang, S. M. Richter, M. J. Rozema, A. Schellinger, K. Smith und J. G. Napolitano, *Org. Process Res. Dev.*, 2017, **21**, 1501-1508.
 62. I. F. McConvey, D. Woods, M. Lewis, Q. Gan und P. Nancarrow, *Org. Process Res. Dev.*, 2012, **16**, 612-624.
 63. M. Liu, T. Feng, Y. Wang, G. Kou, Q. Wang, Q. Wang und Y. Qiu, *Nat. Commun.*, 2023, **14**, 6467.
 64. L. Wang, X. Zhang, R. Y. Xia, C. Yang, L. Guo und W. J. Xia, *Synlett*, 2022, **33**, 1302-1308.
 65. B. Alkotaini, S. Abdellaoui, K. Hasan, M. Grattieri, T. Quah, R. Cai, M. Yuan und S. D. Minter, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 4909-4915.
 66. M. Yuan und S. D. Minter, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, **15**, 1-6.
-

67. T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager und U. S. Schubert, *Nature*, 2015, **527**, 78-81.
68. M. E. Ghica, Y. Wintersteller und C. M. A. Brett, *J. Solid State Electrochem.*, 2013, **17**, 1571-1580.
69. M. M. Barsan, M. E. Ghica und C. M. Brett, *Anal. Chim. Acta.*, 2015, **881**, 1-23.
70. P. Pinyou, A. Ruff, S. Poller, S. Barwe, M. Nebel, N. G. Alburquerque, E. Wischerhoff, A. Laschewsky, S. Schmaderer, J. Szeponik, N. Plumere und W. Schuhmann, *Biointerphases*, 2015, **11**, 011001.
71. J. D. Newman und A. P. F. Turner, *Biosens. Bioelectron.*, 2005, **20**, 2435-2453.
72. G. Nagarjuna, J. Hui, K. J. Cheng, T. Lichtenstein, M. Shen, J. S. Moore und J. Rodriguez-Lopez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 16309-16316.
73. A. Prudlik, N. Mohebbati, L. Hildebrandt, A. Heck, L. Nuhn und R. Francke, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e202202730.
74. T. Janoschka, A. Teichler, A. Krieg, M. D. Hager und U. S. Schubert, *J. Polym. Sci.*, 2012, **50**, 1394-1407.
75. S. M. Bhattacharjee, A. Giacometti und A. Maritan, *J. Phys. Condens. Matter.*, 2013, **25**, 503101.
76. A. Chremos und J. F. Douglas, *J. Chem. Phys.*, 2018, **149**, 163305.
77. C. Reichardt, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2319-2358.
78. M. N. Roy, L. Sarkar und R. Dewan, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2010, **24**.
79. S. Schrödle, G. Annat, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, R. Buchner und G. Hefter, *Chem. Commun.*, 2006, 1748-1750.
80. A. G. Kontos, M. Fardis, M. I. Prodromidis, T. Stergiopoulos, E. Chatzivasiloglou, G. Papavassiliou und P. Falaras, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 767-776.
81. C. Mialkowski, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant und P. Willmann, *J. Chem. Thermodyn.*, 2002, **34**, 1847-1856.
82. J. Barthel und M. Kleebauer, *J. Solution Chem.*, 1991, **20**, 977-993.
83. E. Hawlicka und R. Grabowski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 486-489.
84. R. Schmid, *J. Solution Chem.*, 1983, **12**, 135-152.
85. V. Saini und R. Kumar, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 16981-16989.
86. R. Naejus, D. Lemordant, R. Coudert und P. Willmann, *J Chem Thermodyn*, 1997, **29**, 1503-1515.
87. S. Lee und S. S. Park, *J. Mol. Liq.*, 2012, **175**, 97-102.
88. H. Langhals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1982, **21**, 724-733.
89. G. Moumouzias, G. Ritzoulis, D. Siapakas und D. Terzidis, *J. Power Sources*, 2003, **122**, 57-66.
90. D. E. Jiang und J. Wu, *Nanoscale*, 2014, **6**, 5545-5550.
91. S.-F. Zhao, M. Horne, A. M. Bond und J. Zhang, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2242-2251.
92. M. Elsherbini und W. J. Moran, *Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 4706-4711.
93. A. Yoshimura und V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 3328-3435.
94. E. A. Merritt und B. Olofsson, *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, **48**, 9052-9070.
95. A. Scherkus, A. Gudkova, B. Müller, T. Bystron und R. Francke, *manuscript submitted*, 2024.

VII. PUBLIKATIONEN DIESER ARBEIT

Die aufgeführten Publikationen entstanden im Rahmen meines Promotionsvorhabens und bilden die Grundlage dieser kumulativen Arbeit. Der Eigenanteil an den Publikationen ist jeweils beschrieben und kenntlich gemacht. Weitere in diesem Zeitraum entstandene Publikationen sind im Lebenslauf mit aufgeführt.

1. N. Mohebbati, A. Prudlik, A. Scherkus, A. Gudkova, R. Francke, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 3837-3843. „TEMPO-Modified Polymethacrylates as Mediators in Electrosynthesis – Redox Behavior and Electrocatalytic Activity toward Alcohol Substrates”
2. A. Prudlik, N. Mohebbati, L. Hildebrandt, A. Heck, L. Nuhn, R. Francke, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202730. „TEMPO-Modified Polymethacrylates as Mediators in Electrosynthesis: Influence of the Molecular Weight on Redox Properties and Electrocatalytic Activity”
3. A. Prudlik, A. Matej, A. Scherkus, J. I. Bargadi, S. B. Beil, R. Francke, eingereicht bei *Green Chem.* **2024**, “On the use of propylene carbonate and dimethyl carbonate as green solvents in organic electrosynthesis”

PUBLIKATION 1

TEMPO-Modified Polymethacrylates as Mediators in Electrosynthesis – Redox Behavior and Electrocatalytic Activity toward Alcohol Substrates

Nayereh Mohebbati (60%), Adrian Prudlik (20%), Anton Scherkus (5%), Aija Gudkova (5%), und Robert Francke (10%).

DOI: 10.1002/celc.202100768.

Abstract: Homogeneous catalysts (“mediators”) are useful for tuning selectivity in organic electrosynthesis. However, they can have a negative impact on the overall mass and energy balance if used only once or recycled inefficiently. In a previous work, we introduced the polymediator concept, in which soluble redoxactive polymers catalyze the electrochemical reaction, allowing for recovery by dialysis or pressuredriven membrane filtration. Using anodic alcohol oxidation as a test case, it was shown that TEMPO-modified polymethacrylates (TPMA) can serve as efficient and reusable mediators. In the present study, the properties of a TPMA sample with well-defined molecular weight distribution were studied using cyclic voltammetry and compared to low-molecular TEMPO species. The non-catalytic profiles of TPMA are shaped by diffusive and adsorptive processes, whereby the latter only become pronounced at low mediator concentrations and high scan rates. Electrocatalytic studies suggest that under the applied conditions, TPMA catalyzed alcohol oxidation is a predominantly homogeneous process. The homogeneous kinetics are determined rather by the mediator potential than by steric influences of the polymer backbone.

Eigenanteil an der Arbeit (20%): Mein Anteil an der Arbeit ist die Durchführung und erstmalige Auswertung der elektroanalytischen Messungen der Polymediatoren, sowie die Bestimmung des Adsorptionsanteils. N. Mohebbati (60%) koordinierte das Projekt, war für die Synthesen der Polymediatoren zuständig und für das Schreiben des Manuskripts. A. Gudkova und A. Scherkus (je 5%) halfen bei der Durchführung der Cyclovoltammetrie und der Validierung der Daten. R. Francke war für die Konzeptionierung und Leitung des Projekts zuständig.



TEMPO-Modified Polymethacrylates as Mediators in Electrosynthesis – Redox Behavior and Electrocatalytic Activity toward Alcohol Substrates

Nayereh Mohebbati,^[a, b] Adrian Prudlik,^[a, b] Anton Scherkus,^[b] Aija Gudkova,^[b] and Robert Francke^{*[a, b]}

Dedicated to the memory of *Jean-Michel Savéant*.

Homogeneous catalysts ("mediators") are useful for tuning selectivity in organic electrosynthesis. However, they can have a negative impact on the overall mass and energy balance if used only once or recycled inefficiently. In a previous work, we introduced the polymediator concept, in which soluble redox-active polymers catalyze the electrochemical reaction, allowing for recovery by dialysis or pressure-driven membrane filtration. Using anodic alcohol oxidation as a test case, it was shown that TEMPO-modified polymethacrylates (TPMA) can serve as efficient and reusable mediators. In the present study, the properties of a TPMA sample with well-defined molecular weight

distribution were studied using cyclic voltammetry and compared to low-molecular TEMPO species. The non-catalytic profiles of TPMA are shaped by diffusive and adsorptive processes, whereby the latter only become pronounced at low mediator concentrations and high scan rates. Electrocatalytic studies suggest that under the applied conditions, TPMA-catalyzed alcohol oxidation is a predominantly homogeneous process. The homogeneous kinetics are determined rather by the mediator potential than by steric influences of the polymer backbone.

In organic electrochemistry, indirect electrolysis using homogeneous catalysts ("mediators") is a useful tool for shaping the course of the reaction and for reducing the energy consumption.^[1] Consequently, mediators are widely used and find application both in *in-cell* processes (homogeneous electrocatalysis) and in *ex-cell* protocols (transformations with electro-generated reagents).^[2] Another key advantage is that a variety of synthetic challenges can be addressed with a broad range of well-established mediators including organometallic compounds,^[3] halide salts,^[4] triarylaminines,^[5] iodoarenes,^[6] and *N*-oxyl radicals.^[7] However, these positive features may be offset by additional costs, a more complex separation procedure, and increased waste generation, which is why concepts to improve separability and recyclability deserve more attention.^[8]

The main cause of separation problems in indirect electrosynthesis is the similarity between mediator and product in

terms of polarity and molecular size. For example, column chromatography is necessary in protocols involving organo-mediators such as iodoarenes or 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxyl (TEMPO). While this is not a particular problem on a laboratory scale, more straightforward methods such as extraction and filtration are required when scaling up. In this context, tuning of the mediator polarity by attaching charged groups ("ionic tags") has turned out as a promising approach, facilitating recovery by extraction while eliminating the need for supporting electrolyte additives.^[9] In further studies, mediator immobilization on suspended particles was attempted. Using poly(styrene)-supported phenyl iodide^[10] and TEMPO attached to silica gel,^[11] a straightforward recovery via simple filtration was achieved. However, the use of halide salts as co-mediators was necessary for activation of the immobilized mediator units, which is symptomatic for poor kinetics of the electron exchange between electrode and immobilized phenyl iodide units.

Compared to the dispersed-phase strategy, the attachment of a mediator to soluble polymer backbones (polymediators) leading to homogeneous electrolyte systems represents a promising approach. Such systems do not require a co-mediator and allow for recovery via size exclusion membrane processes (ultra-/ nanofiltration and dialysis).^[12] Using the example of TEMPO-catalyzed alcohol oxidation as a test case, we have demonstrated for the first time that indirect electrosynthesis can be efficiently coupled to dialysis and ultrafiltration using polyelectrolyte HP-1 and polymediator HP-2 (see Figure 1). The polymer solutions are sufficiently conductive and exhibit a high electrocatalytic activity toward oxidation of various alcohols. Electrolysis on the preparative scale showed that various

[a] N. Mohebbati, A. Prudlik, Dr. R. Francke
Leibniz Institute for Catalysis
Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany
E-mail: robert.francke@catalysis.de

[b] N. Mohebbati, A. Prudlik, A. Scherkus, A. Gudkova, Dr. R. Francke
Institute of Chemistry
Rostock University
Albert-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/celec.202100768>

An invited contribution to a joint Special Collection in memory of Prof. Jean-Michel Savéant.

© 2021 The Authors. *ChemElectroChem* published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

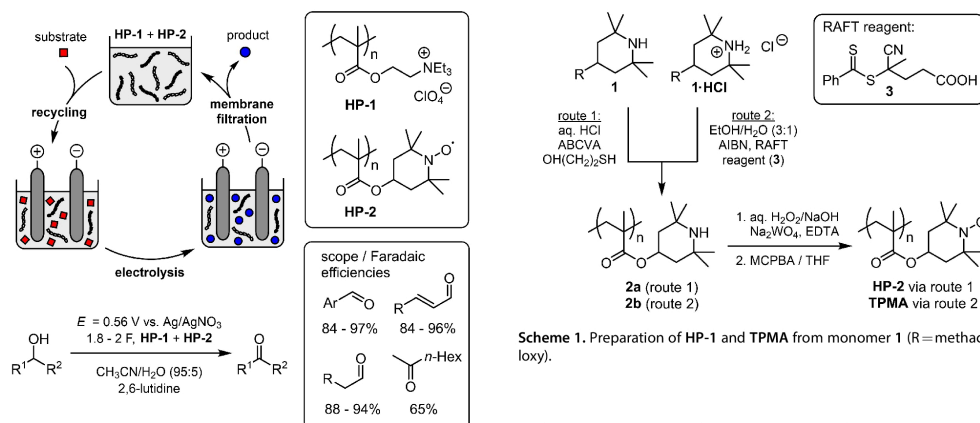


Figure 1. Summary of our previous study on the use of soluble polymediators and polyelectrolytes using the TEMPO-catalyzed oxidation of alcohols as a test case (Faradaic efficiencies determined after passing 1.8–2.0 charge equivalents).^[12]

benzylic, allylic and aliphatic alcohols can be selectively converted to the corresponding carbonyl compounds, and that the electrolyte solution can be reused multiple times.

Initial cyclic voltammetry (CV) studies on a glassy carbon electrode showed that compared to “regular” TEMPO, the peak currents obtained for HP-2 under non-catalytic conditions are smaller, whereas the catalytic currents are significantly higher. Furthermore, the voltammetric response of the polymer exhibited some distinctive features, such as a peak-to-peak separation (ΔE_p) of 35 mV (at a scan rate of $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$), which is atypical both for adsorptive and diffusive behavior.^[13] We believe that a better understanding of the voltammetry of polymediators is of high importance for future developments in the area of polymediated electrocatalysis. We have therefore carried out a detailed electroanalytical study on redox behavior and electrocatalytic properties of TEMPO-modified polymethacrylates, the results of which are presented herein.

1. Results and Discussion

1.1. Polymer Synthesis

In our previous work^[12] we employed a free radical polymerization of commercially available 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-methacrylate (**1**) for the synthesis of precursor polymer **2a** (see Scheme 1, route 1).^[14] 2-Mercaptoethanol was used as a modifier to lower the molar mass, to reduce the dispersity, and ultimately to guarantee sufficient solubility for electrochemical studies. A subsequent two-step oxidation with H₂O₂/Na₂WO₄ (step 1) and MCPBA (step 2) yielded the desired TEMPO-modified polymer HP-2 with a mass average molecular weight (M_w) of 2.74 kDa.^[15] A simple experimental procedure and good

scalability are among the advantages of the method. However, the method features only a limited control over the length of the polymer chain, which is reflected by a relatively high dispersity ($D = 1.89$).

For the present study, we intended to reduce the dispersity to exclude possible influences of large molar mass differences. We achieved this goal by RAFT polymerization^[16] of hydrochloride **1-HCl** using dithioester **3** as a chain transfer reagent (route 2). This approach, followed by oxidation of intermediate **2b** using the abovementioned two-step protocol, rendered the TEMPO-modified polymethacrylate (TPMA) in 87% yield with a higher molecular weight ($M_w = 4.67 \text{ kDa}$) compared to HP-2 and to our delight, a much smaller dispersity ($D = 1.29$).^[17] UV vis spectroscopic analysis indicates that intermediate **2b** contains intact thiobenzoylthio end groups, which are removed during conversion to TPMA. Cleavage under these reaction conditions is also in agreement with literature reports on the stability of thiobenzoylthio moieties.^[18] Further details regarding synthesis and characterization are summarized in the supporting information (SI).

1.2. Redox Behavior Under Non-Catalytic Conditions

For the electrochemical characterization of TPMA, cyclic voltammetry (CV) was carried out in a 0.1 M solution of NBu_4ClO_4 in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (8:1 vol/vol) using a glassy carbon working electrode and a $\text{Ag}/0.01 \text{ M AgNO}_3$ reference electrode ($E_0 = -87 \text{ mV vs. Fc/Fc}^+$ couple).^[19] The polymer content was adjusted to a concentration of TEMPO units (c_{TEMPO}) of 5 mM.^[20] To contrast the voltammetric behavior of TPMA against other *N*-oxyl radicals, we chose TEMPO as well as 4-acetoxy-TEMPO (ACT, Figure 2, top) for our studies. The CVs recorded at $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ are shown in Figure 2 (bottom, for extracted parameters see Table 1). For each species, the scan reveals a single reversible redox couple ($\text{R}_2\text{N-O}^*/\text{R}_2\text{N=O}^+$) with a typical diffusive profile. With respect to TPMA, this is well worth mentioning, as it suggests that there is no significant electronic coupling between the TEMPO motifs across the polymer chain,

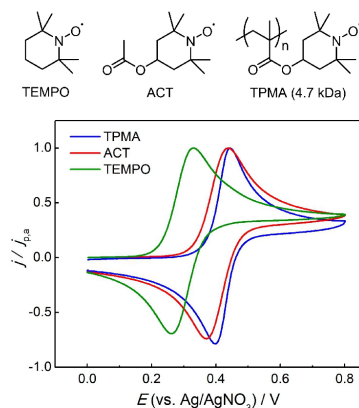


Figure 2. Top: Structures of the investigated mediators. Bottom: Background-corrected cyclic voltammetry (CV) of TEMPO, 4-acetoxy-TEMPO (ACT) and TEMPO-modified polymethacrylate (TPMA) normalized vs. the anodic peak current density $j_{p,a}$. Conditions: 0.1 M NBu_4ClO_4 in acetonitrile/water (8:1), $c_{\text{TM}} = 5 \text{ mM}$, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

Compound	E_0 [V]	ΔE_p [mV]	$j_{p,a}$ [mA cm^{-2}]	$ j_{p,c}/j_{p,a} $
TEMPO	0.30	69	1.94	1.0
ACT	0.40	67	1.73	1.0
TPMA	0.42	46	0.74	1.0

and that the redox characteristics at 100 mV s^{-1} are essentially the same as those displayed by the monomer.^[21]

For TPMA (blue line), the redox couple is centered around $E_0 = 0.42 \text{ V}$ with an anodic shift of 120 mV compared to free TEMPO (green line). The shift can be assigned to the presence of the acyloxy linker,^[22] which is confirmed by comparison to the CV of structurally similar ACT (red line, $E_0 = 0.40 \text{ V}$). There are also significant differences between the peak intensities: While ACT and TEMPO show comparable anodic peak current densities ($j_{p,a}$), TPMA achieves only about 40% of these values. The latter indicates that the availability of TEMPO units at the electrode surface is lower, which may be attributed to slower mass transfer (*vide infra*). Full chemical reversibility on the voltammetry timescale is confirmed for TPMA, ACT and TEMPO by calculation of the ratio between the cathodic and the anodic peak current density $|j_{p,c}/j_{p,a}|$ according to the method reported by Nicholson and Shain (for details see the SI).^[23]

For TPMA, the presence of only one redox couple and the magnitude of the j_p values suggest that each polymer chain can be oxidized multiple times at the same potential, which is confirmed by a controlled potential coulometry experiment carried out at $E = 0.6 \text{ V}$ in a divided cell (for details see the SI). The results show that at least 89% of the available TEMPO units

are oxidized before the current drops from the initial value of 1.6 mA to the baseline.^[24]

Further differences between TPMA and ACT become apparent upon variation of v (Figure 3A and Figure 3B). While ACT exhibits a good linear correlation between $j_{p,a}$ and $v^{0.5}$ in the entire range, indicating a diffusive process,^[25] for TPMA this is only the case between 5 and approx. 250 mV s^{-1} (Figure 3E). A possible explanation for the deviation of TPMA above 250 mV s^{-1} is a superposition of adsorptive and diffusive processes, i.e., charge transfer to both dissolved and adsorbed polymer chains. Thus, the square root dependency of j_p at low scan rates would indicate that at long time scales, the majority of the charge is transferred via diffusive processes. As the scan rate increases, the adsorptive fraction of j_p that increases linearly with $v^{1/3}$ would become more pronounced. At this point, the v range dominated by the diffusive process is evaluated first to allow a comparison between the transport properties of the different N -oxyl species, while the unusual behavior of TPMA at high v will be discussed in detail below. The diffusion coefficients D were calculated from the slope of j_p versus $v^{0.5}$ from Eq. 1,^[25]

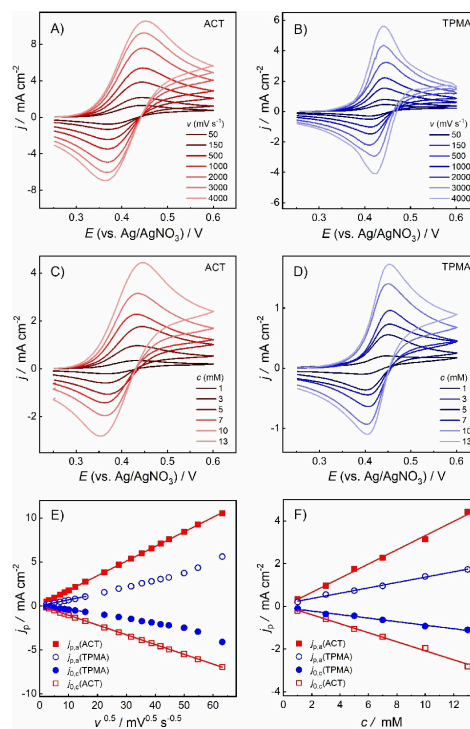


Figure 3. Top: Background-corrected voltammetry of ACT (A) and TPMA (B) at $c_{\text{TM}} = 5 \text{ mM}$ and varying v . Middle: Background-corrected CVs of ACT (C) and TPMA (D) at 100 mV s^{-1} and varying c . Bottom: Comparison between the peak current densities (j_p) of ACT and TPMA at varying v (E) and c_{TM} (F). Electrolyte: 0.1 M NBu_4ClO_4 in acetonitrile/water (8:1).

$$j_p = 0.4463zF c_{TU} \sqrt{\frac{zFvD}{RT}} \quad (1)$$

where z is the number of transferred electrons ($z=1$), F the Faraday constant, R the gas constant, and T the temperature (the other parameters are defined above). The results are summarized in Table 2 and more details are provided in the SI.

For TPMA, only the range between 5 and 250 mVs^{-1} was analyzed, whereas the full range was used for ACT and TEMPO. With $2.35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, D_{TPMA} is one order of magnitude lower than D_{TEMPO} and approximately seven times smaller than D_{ACT} . The decrease in D follows the pattern predicted by the Stokes-Einstein equation in the sense that diffusion is curbed with increasing molecular size. The same effect is observed upon increasing c_{TU} (Figure 3C and Figure 3D), which also leads to a slower increase of j_p for TPMA as compared to ACT (Figure 3F).

To verify the assumption that adsorption of TPMA causes a deviation of j_p from the square root dependency, another experiment was performed in which CVs were first recorded at

$c_{TU} = 1 \text{ mM}$ (see Figure 4A, dashed blue line), followed by careful rinsing of the glassy carbon electrode with acetonitrile, transfer to a blank electrolyte solution, and repeated cycling (Figure 4A, solid blue line). At 100 mVs^{-1} , the appearance of a redox couple with weak intensity and without peak-to-peak separation confirms irreversible adsorption of TPMA on the electrode surface. Increasing v leads to well-defined and nearly symmetric features centered around 0.43 V with very small splitting between the oxidative and the reductive peak ($\Delta E_p \leq 10 \text{ mV}$), which is characteristic for identical and independent redox-active species attached to the electrode surface (Figure 4B).^[25] At constant scan rate, the profiles do not significantly change over ten cycles (see Figure S7), indicating a good stability of the TPMA film on the voltammetry time scale. A control experiment in which the electrode was immersed into the TPMA-containing solution without applying a potential, followed by transfer to a blank electrolyte and cycling, gave similar results. This indicates that the adsorption process is not electrochemically induced but more likely due to a mixture of physisorption and low solubility of the polymer. Similar adsorption behavior was previously observed for other soluble redox-active polymers tested for energy storage applications.^[26]

A comparison between the CVs of 1 mM TPMA and of the TPMA film at 1 Vs^{-1} confirms that at higher scan rates, the contribution of the TPMA film to the overall current response becomes more pronounced (Figure 4C), thus underlining the abovementioned responsibility of the adsorptive process for the deviations from the square root dependency. As expected, the deviation also increases with decreasing c_{TU} (compare $c_{TU} = 1 \text{ mM}$ in Figure 4D with $c_{TU} = 5 \text{ mM}$ in Figure 3E).

The key parameters extracted from the film CV recorded at 1 Vs^{-1} are summarized in Table 3. Both analysis of the anodic and cathodic peak charges (q_a and q_c) and calculation of the peak current ratio indicates a high chemical reversibility of the adsorbed redox couple ($q_c/q_a = 1.03$, $j_{p,c}/j_{p,a} = 0.94$). The apparent surface concentration of TEMPO units calculated from q_a corresponds to $\Gamma_{TU} = 1.44 \cdot 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$, which is in the same order of magnitude but well below sterically limited Γ values reported for monolayers of other redox-active molecules (e.g. ferrocene) covalently attached to smooth surfaces.^[27] The peak widths at half of the maximum heights ($W_{1/2}$) are significantly smaller than the ideal value of 90 mV .^[25]

By subtracting the film voltammogram from the one measured in TPMA solution, a correction for adsorption contributions was attempted (Figure 4C, orange line). The resulting profile exhibits a ΔE_p of 34 mV . This value is significantly higher than the ΔE_p of the uncorrected CV (20 mV), but still well below the 57 mV expected for a purely diffusive process. Considering that for other redox-active polymers, e.g.

Compound	slope [$\text{mA s}^{0.5} \text{ cm}^{-2} \text{ mV}^{-0.5}$]	D [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$]
TEMPO	0.202	$2.26 \cdot 10^{-5}$
ACT	0.166	$1.53 \cdot 10^{-5}$
TPMA	0.065	$2.35 \cdot 10^{-6}$

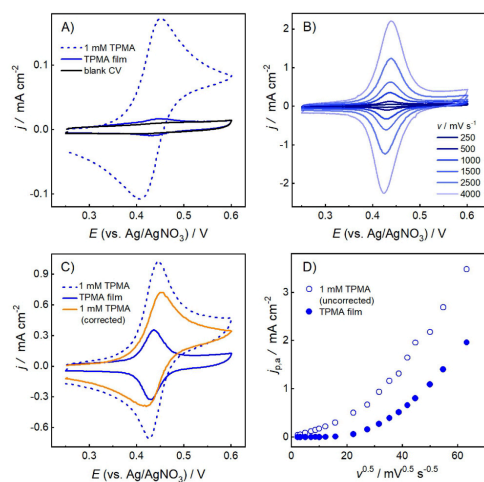


Figure 4. A) CV of 1 mM TPMA (dashed blue line) recorded at 100 mVs^{-1} , repeated scan after replacing the solution with blank electrolyte (solid blue line), and repeated scan after polishing the electrode (solid black line). B) CV of the TPMA film at various scan rates. C) CV of 1 mM TPMA recorded at 1 Vs^{-1} (dashed blue line), repeated scan in blank electrolyte (solid blue line), and CV of 1 mM TPMA after subtraction of adsorption contributions (solid orange line). D) Plot of j_p vs. $v^{2.5}$ for 1 mM TPMA (hollow circles) and the TPMA film (filled circles). Electrolyte: $0.1 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$ in acetonitrile/water (8:1).

Table 3. Analysis of the TPMA film CV recorded at $v = 1 \text{ Vs}^{-1}$ (see Figure 4C).

Peak	E_p [V]	q [10^{-7} C]	j_p [mA cm^{-2}]	$W_{1/2}$ [mV]
anodic	0.44	2.79	0.35	46
cathodic	0.43	2.86	0.33	49

linear chains carrying ferrocene, anthraquinone, or tris (dialkylamino)cyclopropenium units, ΔE_p values of 60 mV and higher have been reported,^[28] the behavior of TPMA is quite unusual. While investigations of the unusual peak-to-peak separation are ongoing, it can already be concluded from the results presented in this section that i) the high molecular weight of TPMA reduces the diffusion-controlled current compared to TEMPO and ACT, ii) TPMA forms a redox-active film by irreversible adsorption on the glassy carbon surface, iii) the voltammetric profiles of TPMA are shaped both by diffusive and adsorptive processes, and iv) the influence of adsorbed TPMA becomes negligible at low ν and high c_{TU} .

1.3. Electrocatalytic Studies

We continued our investigations by characterizing the electrocatalytic behavior of TPMA. A comparison between the voltammetric profiles of TPMA, ACT, and TEMPO recorded at 100 mV s⁻¹ in the absence and presence of 4-methoxybenzyl alcohol (4-MBA) is depicted in Figure 5. To facilitate alcohol oxidation, *N*-methylimidazole (NMI) was added as a proton scavenger. A separate CV recorded in absence of any mediator confirmed that direct alcohol oxidation does not proceed in the studied potential regime (see Figure S24). Interestingly, the catalytic peak current density (j_{cat}) for TPMA is slightly higher than for TEMPO, but well below the value of ACT. Moreover, the ratio j_{cat}/j_p that reflects the rate of the homogeneous reaction, is significantly higher for TPMA (9.6) as compared to TEMPO (2.5). In our previous work,^[12] we attributed this observation to the electron-withdrawing acyloxy linker in position 4 of the piperidinyl ring, the resulting increase of the redox potential and thereby to a higher driving force for alcohol oxidation. This conjecture is supported by the similar magnitude of the j_{cat}/j_p values of TPMA and ACT (9.6 and 7.8), which would also be in line with a previous report by Rafiee, Stahl et al. that highlights the strong influence of the redox potential on the electrocatalytic activity of *N*-oxyl radicals.^[22]

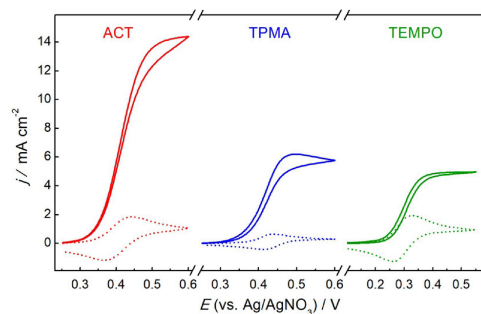


Figure 5. Comparison between background-corrected CVs of ACT (left), TPMA (middle), and TEMPO (right) under non-catalytic and catalytic conditions ($c_{TU} = 5$ mM, $\nu = 100$ mV s⁻¹). Electrolyte: 0.1 M NBu₄ClO₄ in acetonitrile/water (8:1). Substrate: 0.1 M 4-methoxybenzyl alcohol (4-MBA). Base: 0.45 MNMI.

For a quantitative treatment of the kinetics of the catalytic process, ν was systematically increased to achieve “no substrate consumption – pure kinetic conditions”^[29,30] with S-shaped voltammetric profiles (for details see the SI). For homogeneous electrocatalysts, the corresponding plateau current densities (j_{max}) are given by Eq. 2,

$$j_{max} = zFc_{TU}\sqrt{nDk_{cat}c_{sub}} \quad (2)$$

where k_{cat} is the homogeneous rate constant, n the number of catalyst units required per turnover, and c_{sub} the substrate concentration (the other parameters are defined above). A comparison between the catalytic responses of ACT and TPMA is shown in Figure 6A and B. Linear correlations between j_{max} and c_{TU} as well as between j_{max} and $\sqrt{c_{sub}}$ (Figure 6C and D) suggests that i) the TPMA-catalyzed process is at least to a large extent a homogeneous one,^[31] ii) ACT- and TPMA-catalyzed alcohol oxidation is first order both in catalyst and substrate, and iii), ACT renders higher j_{max} values over the entire ν and c regimes.

The homogeneous rate constants k_{cat} calculated from the j_{max} values (for details see the SI) amount to 397 L mol⁻¹ s⁻¹ for TPMA and 330 L mol⁻¹ s⁻¹ for ACT. In comparison, the value for TEMPO (24 L mol⁻¹ s⁻¹) turns out to be much lower, confirming that the homogeneous rate of alcohol oxidation is determined by the redox potential of the TEMPO unit rather than by its attachment to the polymer backbone. To generalize the comparison between the polymediator and the low-molecular weight benchmark systems, the catalytic study was extended to 5-(hydroxymethyl)furfural (HMF), glycerol, methanol and prop-

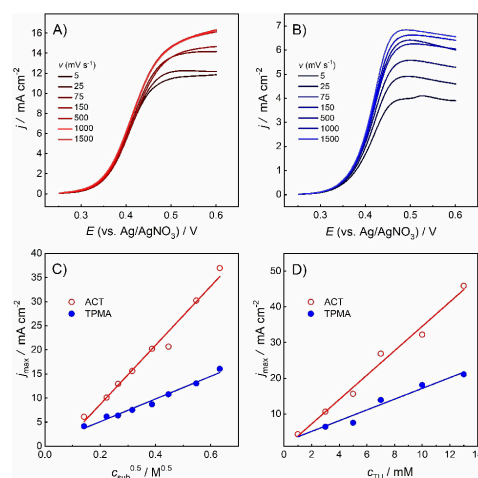


Figure 6. Top: Background-corrected catalytic profiles of 5 mM ACT (A) and 5 mM TPMA (B) in presence of 0.1 M 4-MBA and 0.45 M *N*-methylimidazole (NMI) at varying scan rates. Bottom: Comparison between the achievable j_{max} values of ACT and TPMA at varying substrate concentrations (C) and varying concentrations of TEMPO units (D). Electrolyte: 0.1 M NBu₄ClO₄ in acetonitrile/water (8:1).

an-2-ol (see Figure 7 and the SI). In all of these cases, ACT and TPMA exhibit similar rate constants, whereas TEMPO shows comparatively low k_{cat} values (Figure 7B).

Considering the similarity between ACT and TPMA, the impression that the homogeneous kinetics are not strongly affected by the active centers being attached to the polymer backbone thus seems to be strengthened. In other words, the TEMPO units on the polymer appear to be well accessible for the substrate and thus available for catalysis. Furthermore, it is worth mentioning that in the cases of 4-MBA, HMF, methanol and glycerol, despite the much lower diffusion coefficient, the j_{max} values of TPMA are significantly higher than the ones of TEMPO. Thus, in these cases, the higher driving force trumps the curbed mediator transport, leading to more efficient overall kinetics.

2. Conclusions

In the present study, progress was made in understanding the redox behavior and catalytic activity of TEMPO-modified polymethacrylates in view of their application as mediators in electrosynthesis. It was found that the polymer tends to irreversibly adsorb on glassy carbon, thus forming a redox-

active layer on the electrode surface. These layers have a pronounced influence on the voltammetric profiles at high scan rates and low mediator concentrations. Electrochemical studies at varying concentrations of alcohol substrate and TEMPO units suggest that TPMA-catalyzed alcohol oxidation is a predominantly homogeneous process.

Although TPMA shows significantly slower diffusive behavior compared to TEMPO and ACT, the catalytic current densities achievable with the polymer are intermediate between those of the two low molecular weight mediators for the majority of substrates. Since the homogeneous rate constants of TPMA and ACT resemble each other, being well above the ones of TEMPO for the tested substrates, it can be concluded that the redox potential of the *N*-oxyl unit has a more pronounced effect on the rate of the homogeneous reaction than the active centers being attached to the polymer backbone. This means that curbed mass transfer can be compensated by tuning the redox potential of the catalyst unit, which should be considered as an important design principle for the development of new polymediator generations. Tuning the molecular weight distribution may represent a further possibility for optimization of the overall reaction rate, which is currently under investigation in our laboratory.

Acknowledgements

This work has been funded by the German Research Foundation (DFG, project no. FR 3848/2-1). The author is grateful for funding by the DFG Heisenberg Program (FR 3848/4-1). Furthermore, we thank Alina Heckel and Dr. Lutz Nuhn from the Max Planck Institute for Polymer Research (Mainz, Germany) for their helpful support in polymer characterization by size exclusive chromatography. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: electrosynthesis · electrocatalysis · mediator · TEMPO · polymer

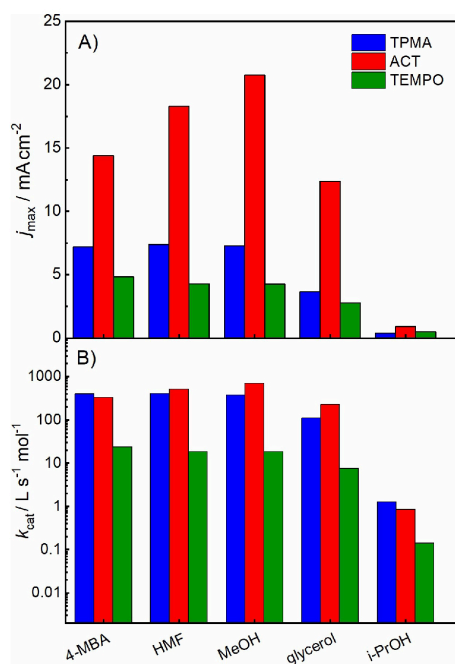


Figure 7. Comparison between the catalytic activities of TPMA, ACT and TEMPO for various substrates. Top: Plateau current densities (j_{max}) achieved under “no substrate consumption – pure kinetic conditions” ($c_{\text{TU}} = 5 \text{ mM}$, $c_{\text{sub}} = 0.1 \text{ M}$). Bottom: Rate constants k_{cat} calculated from the j_{max} values.

- [1] E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 683.
- [2] R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492.
- [3] a) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 84; b) J. C. Siu, N. Fu, S. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 547; c) C. Ma, P. Fang, T.-S. Mei, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7179; d) J. Strehl, G. Hilt, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5259; e) S. Tang, D. Wang, Y. Liu, L. Zeng, A. Lei, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 798; f) B. R. Walker, S. Manabe, A. T. Brusoe, C. S. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6257.
- [4] a) P. Qian, Z. Zha, Z. Wang, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 2527–2544; b) Y. N. Ogibin, M. N. Elinson, G. I. Nikishin, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 89.
- [5] a) C.-Y. Cai, X.-M. Shu, H.-C. Xu, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4953; b) N.-n. Lu, N.-t. Zhang, C.-C. Zeng, L.-M. Hu, S. J. Yoo, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 781; c) Y. S. Park, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6807.
- [6] a) M. Elsherbini, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13399; b) R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *15*, 83; c) R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, *28*, 100719.

- [7] a) A. Das, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8892; b) M. Rafiee, Z. M. Konz, M. D. Graaf, H. F. Koolman, S. S. Stahl, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6738; c) J. E. Nutting, M. Rafiee, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4834; d) H.-B. Zhao, P. Xu, J. Song, H.-C. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15153; e) D. P. Hickey, D. A. Schiedler, I. Matanovic, P. V. Doan, P. Atanassov, S. D. Minteer, M. S. Sigman, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 16179.
- [8] R. Francke, *Chimia* **2020**, *74*, 49.
- [9] a) T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 644; b) T. Broese, R. Francke, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5896; c) O. Koleda, T. Broese, J. Noetzel, M. Roemelt, E. Suna, R. Francke, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11669; d) A. F. Roesel, T. Broese, M. Májek, R. Francke, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4229.
- [10] T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2757.
- [11] a) H. Tanaka, J. Chou, M. Mine, M. Kuroboshi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1745; b) M. Kuroboshi, K. Goto, H. Tanaka, *Synthesis* **2009**, 903.
- [12] B. Schille, N. O. Giltzau, R. Francke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 422.
- [13] J. Wang, *Analytical Electrochemistry* (3rd Edition), Wiley-VCH, **2006**.
- [14] a) For the synthesis of HP-2, a modified procedure from Ref. [14b] was used; b) T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Nature* **2015**, *527*, 78.
- [15] During conversion of **2** to the TEMPO-modified polymethacrylate, the intermediate precipitates from the aqueous solution prior to complete oxidation. Therefore, the solid is filtered off and dissolved in THF, where the conversion is brought to completion in presence of MCPBA.
- [16] T. Janoschka, A. Teichler, A. Krieg, M. D. Hager, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci. Part A* **2012**, *50*, 1394.
- [17] Direct comparison between the M_w values of HP-2 from Ref. [12] and TPMA is difficult, since different SEC systems and standards were used for SEC measurements.
- [18] a) C. P. Jesson, C. M. Pearce, H. Simon, A. Werner, V. J. Cunningham, J. R. Lovett, M. J. Smalridge, N. J. Warren, S. P. Armes, *Macromolecules* **2017**, *50*, 182; b) D. B. Thomas, A. J. Convertine, R. D. Hester, A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1735.
- [19] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97.
- [20] It should be noted that for the calculation of c_{1D} , the end groups on the polymer chains could not be taken into account, potentially leading to an overestimation of the actual concentration. However, in view of the relatively high molecular weight of TPMA, we assume that this effect is rather small.
- [21] R. F. Winter, *Organometallics* **2014**, *33*, 4517.
- [22] M. Rafiee, K. C. Miles, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14751.
- [23] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706.
- [24] A slight underestimation of the transferred charge equivalents may result from an overestimation of c_{1D} (see Ref. [20]).
- [25] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, **2001**.
- [26] a) G. Nagarjuna, J. Hui, K. J. Cheng, T. Lichtenstein, M. Shen, J. S. Moore, J. Rodríguez-López, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16309; b) E. C. Montoto, Y. Cao, K. Hernández-Burgos, C. S. Sevov, M. N. Braten, Brett A. Helms, J. S. Moore, J. Rodríguez-López, *Macromolecules* **2018**, *51*, 3539; c) M. Yuan, S. D. Minteer, *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *14*, 1.
- [27] a) B. M. Johnson, R. Francke, R. D. Little, L. A. Berben, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6493; b) M. A. Pellow, T. D. P. Stack, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2013**, *29*, 5383; c) M. V. Sheridan, K. Lam, W. E. Geiger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12897.
- [28] a) J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248; b) B. L. Funt, P. M. Hoang, *J. Electrochem. Soc.* **1984**, *131*, 2295; c) K. H. Hendriks, S. G. Robinson, M. N. Braten, C. S. Sevov, B. A. Helms, M. S. Sigman, S. D. Minteer, M. S. Sanford, *ACS Cent. Sci.* **2018**, *4*, 189.
- [29] J.-M. Savéant, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2348.
- [30] J.-M. Savéant, K. B. Su, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *171*, 341.
- [31] a) For substrate conversion at active centers attached to the electrode surface, a linear dependency of j_{max} on C_{sub} is expected (see Ref. [25] and Ref. [31b]); b) C. Costentin, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12174.

Manuscript received: June 4, 2021
 Revised manuscript received: June 23, 2021
 Accepted manuscript online: June 25, 2021

PUBLIKATION 2

TEMPO-Modified Polymethacrylates as Mediators in Electrosynthesis: Influence of the Molecular Weight on Redox Properties and Electrocatalytic Activity

Adrian Prudlik (60%), Nayereh Mohebbati (20%), Laura Hildebrandt (5%), Alina Heck (5%), Lutz Nuhn (5%), und Robert Francke (5%).

DOI: 10.1002/chem.202202730

Abstract: Homogeneous catalysts (“mediators”) are frequently employed in organic electrosynthesis to control selectivity. Despite their advantages, they can have a negative influence on the overall energy and mass balance if used only once or recycled inefficiently. Polymediators are soluble redox-active polymers applicable as electrocatalysts, enabling recovery by dialysis or membrane filtration. Using anodic alcohol oxidation as an example, we have demonstrated that TEMPO-modified polymethacrylates (TPMA) can act as efficient and recyclable catalysts. In the present work, the influence of the molecular size on the redox properties and the catalytic activity was carefully elaborated using a series of TPMAs with well-defined molecular weight distributions. Cyclic voltammetry studies show that the polymer chain length has a pronounced impact on the key-properties. Together with preparative-scale electrolysis experiments, an optimum size range was identified for polymediator-guided sustainable reaction control.

Eigenanteil an der Arbeit (60%): Ich charakterisierte alle Polymediatoren hinsichtlich ihres Diffusionsverhaltens und Kinetik. Ebenfalls führte ich die Elektrosynthesen durch und wertete die gesamten Ergebnisse aus. L. Hildebrandt (5%) führte im Rahmen ihrer Bachelorarbeit einen Teil dieser Messungen aus. N. Mohebbati (20%) synthetisierte alle Polymediatoren und entwickelte dazu ein geeignetes Syntheseprotokoll. A. Heck und L. Nuhn (je 5%) schlossen die Charakterisierung der Polymere hinsichtlich ihres Molekulargewichts ab. R. Francke (5%) leitete das Projekt und die Überarbeitung des Manuskripts.



TEMPO-Modified Polymethacrylates as Mediators in Electrosynthesis: Influence of the Molecular Weight on Redox Properties and Electrocatalytic Activity

Adrian Prudlik,^[a, b] Nayereh Mohebbati,^[a, b] Laura Hildebrandt,^[a] Alina Heck,^[c, d] Lutz Nuhn,^[c, d] and Robert Francke^{*[a, b]}

Abstract: Homogeneous catalysts (“mediators”) are frequently employed in organic electrosynthesis to control selectivity. Despite their advantages, they can have a negative influence on the overall energy and mass balance if used only once or recycled inefficiently. Polymediators are soluble redox-active polymers applicable as electrocatalysts, enabling recovery by dialysis or membrane filtration. Using anodic alcohol oxidation as an example, we have demonstrated that TEMPO-modified polymethacrylates (TPMA) can act as efficient and

recyclable catalysts. In the present work, the influence of the molecular size on the redox properties and the catalytic activity was carefully elaborated using a series of TPMA with well-defined molecular weight distributions. Cyclic voltammetry studies show that the polymer chain length has a pronounced impact on the key-properties. Together with preparative-scale electrolysis experiments, an optimum size range was identified for polymediator-guided sustainable reaction control.

Introduction

Indirect electrolysis using redox mediators is a frequently used approach toward controlling selectivity and reducing energy consumption of electro-organic transformations.^[1] To address a multitude of synthetic problems, a well-established portfolio of mediators is available including organometallic compounds,^[2] metal ions,^[3] halides,^[4] triarylaminines,^[5] iodoarenes,^[6] and *N*-oxyl radicals.^[7] Although the benefits of mediators are undisputed, they may be offset by more difficult separation procedures, increasing waste generation, and additional expenses, which is why concepts to facilitate separation and recycling deserve

more attention.^[8] The same applies to supporting electrolyte additives, which have to be removed by additional purification steps after completed reaction and, if not recycled, constitute a further source of waste.

The main challenge in recovering mediators from reaction mixtures is the similarity to the product in terms of polarity and molecular size. For example, column chromatography is required for separation of organic mediators such as iodoarenes or 2,2,6,6-tetramethylpiperidiny-1-oxyl (TEMPO). In this regard, changing the polarity of the mediator by tethering charged groups (“ionic tags”) has proven to be a promising approach that enables recovery by extraction while obviating the need for supporting electrolyte additives.^[9] Further investigations focused on immobilization of mediators or supporting electrolytes on particles for electrolysis to be carried out in the dispersed phase.^[10,11] While this approach allows for recovery by filtration or centrifugation, it is associated with drawbacks such as poor ionic conductivity and difficult electron transfer between electrode and immobilized mediator, respectively. Noteworthy, activation of mediators that are attached to suspended particles requires a homogeneous co-mediator,^[10e,f] partially nullifying the benefits achieved by immobilization.

In view of the difficulties caused by the dispersed-phase approach, the installment of mediators on soluble polymer backbones is an interesting alternative, since the resulting polymediators can act as classic homogeneous electrocatalysts that are activated at the electrode surface and react with the substrates in solution. Simultaneously, the increased molecular size allows the use of size exclusion membrane processes for mediator recovery (i.e., dialysis and ultra-/nanofiltration).

Based on the TEMPO-catalyzed anodic alcohol oxidation, we have shown for the first time that indirect electro-organic reactions can efficiently be coupled to dialysis and ultrafiltration

[a] A. Prudlik, N. Mohebbati, L. Hildebrandt, Prof. Dr. R. Francke
Leibniz Institute for Catalysis
Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock (Germany)
E-mail: Robert.francke@catalysis.de

[b] A. Prudlik, N. Mohebbati, Prof. Dr. R. Francke
Institute of Chemistry
Rostock University
Albert-Einstein-Str. 3a, 18059 Rostock (Germany)

[c] A. Heck, Prof. Dr. L. Nuhn
Max Planck Institute for Polymer Research
Ackermannweg 10, 55128 Mainz (Germany)

[d] A. Heck, Prof. Dr. L. Nuhn
Chair of Macromolecular Chemistry
Faculty of Chemistry and Pharmacy
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Röntgenring 11, 97070 Würzburg (Germany)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202202730>

© 2022 The Authors. Chemistry – A European Journal published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

when polymediators are employed (Figure 1A–C).^[12] Trialkylammonium- and TEMPO-modified polymethacrylates (PTE and TPMA, Figure 1B), which can both be easily prepared on a decagram scale by free radical polymerization, served as polymediators and polyelectrolytes, respectively. The resulting polymer solutions turned out to be sufficiently conductive and exhibited a high electrocatalytic activity toward conversion of various alcohols to the corresponding carbonyl compounds. Recycling tests showed that the polymer solution can be reused multiple times.

In a subsequent electroanalytical study,^[13] progress was made in understanding the redox behavior and catalytic activity of TEMPO-modified polymethacrylates using a sample with a number average molecular weight (M_n) of 3.6 kDa and a dispersity (\mathcal{D}) of 1.29 (3.6-TPMA). First, it was found that the polymer adsorbs on the carbon electrode surface, which strongly influences the voltammetric profiles at low mediator concentration and at high scan rates. However, the linear relationship between catalytic current and concentration of TEMPO units suggested that under electrolysis conditions, TPMA-catalyzed alcohol conversion is predominantly a homogeneous process despite polymer adsorption. Second, TPMA shows a significantly slower diffusion rate compared to low molecular *N*-oxyls such as TEMPO and 4-acetoxy-TEMPO (ACT). Third, on average, the achievable catalytic current densities j_{\max} are intermediate between those of TEMPO and ACT despite the smaller diffusion coefficient. The homogeneous rate constants k_{cat} of TPMA and ACT that were extracted from j_{\max} for five tested substrates are similar to each other and exceed the ones

of TEMPO. This suggests *i)* that the redox potential of the mediator unit has a stronger impact on the homogeneous rates than steric effects of the polymer backbone and *ii)*, that curbed mass transfer can in part be compensated by tuning the redox potential of the catalyst unit.

As mentioned above, the results provided by the previous electroanalytical study were obtained from a single TPMA sample with a defined M_n distribution, whereby the relationship between the molecular weight and the electrocatalytic properties thus far remained unknown. Exploring this issue is of great importance, since the molecular weight seems to exert a significant impact on the catalysts diffusion, which is why an impact on the catalytic rate can be expected. Thus, from an electrocatalytic point of view, polymediators with rather small molecular weights appear to be advantageous, whereas larger polymers are desirable with respect to their recovery using size exclusion membranes. In view of these two opposing trends, optimization of the molecular weight appears to be of great importance to find a reasonable compromise between catalytic rates and recyclability. However, no study is yet available on the relationship between the molecular weights of polymediators and their electrocatalytic properties. In general, little is known to date about the influence of molecular size on the behavior of redox-active polymers, even though there is currently a high interest in these materials from further ends, for example in the fields of bioelectrochemistry^[14] and electrochemical energy storage.^[15] In a seminal work by Bard et al., the influence of the molecular weight on the electrochemical properties of dissolved poly(vinylferrocene) samples was investigated.^[16] Later, Rodríguez et al. characterized soluble viologen-modified polystyrenes with varying chain lengths with respect to their redox activity and transport through porous membranes for potential application in redox flow batteries.^[17] TPMA with varying molecular weights have also been systematically characterized, however, thus far exclusively in the solid state as part of composite electrodes with regard to applications in organic radical batteries.^[18] Given the limited available knowledge, we have carried out a detailed analysis of the relationship between the key-properties of TPMA-based polymediators and their molecular size, the results of which are presented herein.

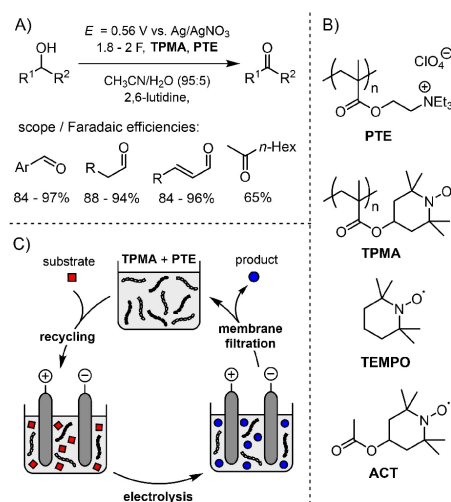


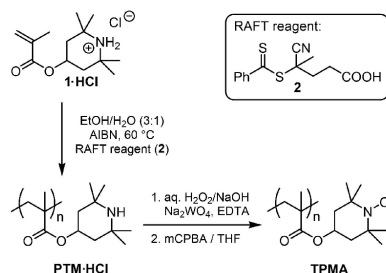
Figure 1. Concept of indirect electrolysis using polymediators and polyelectrolytes.^[12,13] A) Preparative-scale anodic oxidation of alcohols using polymediators (TPMA) and polyelectrolytes (PTE).^[12] B) Polyelectrolyte and *N*-oxyls under investigation in previous works. C) Schematic illustration of the electrolysis and recycling procedure.

Chem. Eur. J. 2023, 29, e202202730 (2 of 9)

© 2022 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

approach has been used in this work to adjust the molecular weights properly (see Scheme 1).

Polymerization of hydrochloride **1·HCl** was achieved using AIBN as a radical starter and dithioester **2** as a chain transfer reagent, followed by oxidation of the resulting intermediate PTM·HCl to yield the desired TPMA. Since during oxidation



Scheme 1. Preparation of TPMA from monomer **1·HCl**.

Polymer sample	2 [mol-%]	M_n [kDa]	\bar{D}
2.5-TPMA	3.89	2.5	1.16
3.6-TPMA	1.57	3.6	1.30
11.5-TPMA	1.40	11.5	1.38
14.9-TPMA	1.24	14.9	1.45
15.0-TPMA	0.93	15.0	1.32
16.0-TPMA	1.09	16.0	1.44
19.6-TPMA	0.62	19.6	1.31
26.6-TPMA	0.83	26.6	1.25
30.0-TPMA	0.32	30.0	1.30
30.8-TPMA	0.46	30.8	1.29
62.0-TPMA	0.18	62.0	1.26
71.3-TPMA	0.24	71.3	1.26
94.3-TPMA	0.12	94.3	1.34
111.3-TPMA	0.03	111.3	1.99
126.0-TPMA	0.06	126.0	1.68

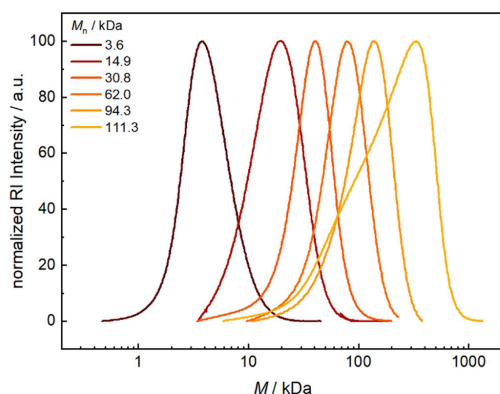


Figure 2. Molecular weight distributions of representative TPMA samples (for a complete overview, see the Supporting Information).

Chem. Eur. J. 2023, 29, e202202730 (3 of 9)

with $H_2O_2/NaWO_4$ under alkaline conditions, the intermediate precipitated prior to complete oxidation, the solid was filtered off and dissolved in THF, where the conversion was brought to completion by addition of mCPBA. UV-vis spectroscopic studies confirmed that PTM·HCl initially contains intact thiobenzoylthio end groups, which are cleaved off during reaction to TPMA.^[13] End group removal under alkaline and oxidative conditions is also in agreement with literature reports on the stability of thiobenzoylthio moieties.^[21] Further details on preparation, purification, and characterization of the polymers are provided in the Supporting Information.

The molar mass of the polymers was adjusted by varying the ratio between monomer and chain transfer agent, obtaining a total of 15 samples with M_n values ranging from 2.5 to 126.0 kDa (see Table 1) in isolated yields between 48% and 94% calculated with respect to **1·HCl**. All TPMA samples exhibited a monomodal molecular weight distribution as illustrated by the examples of Figure 2. While the \bar{D} values range from 1.16 to 1.45 for the TPMA samples with $M_n < 111.3$ kDa, the two samples with highest M_n provided increased dispersities. The latter is expectable, since low concentrations of RAFT reagents frequently result in a decreased control over radical polymerization.

The electrochemical properties of the TPMA samples were studied by cyclic voltammetry (CV) using a glassy carbon working electrode and a Ag/0.01 M $AgNO_3$ reference electrode ($E_0 = -87$ mV vs. Fc/Fc^+ couple).^[22] A 0.1 M solution of NBu_4ClO_4 in a mixture of CH_3CN and water (8:1 vol/vol) served as the electrolyte, in which the polymer content was adjusted to an effective concentration of polymer units (c_{eff}) of 5 mM. To allow a comparison between the TPMA samples and low-molecular-weight TEMPO species, 4-acetoxy TEMPO (ACT) and a TEMPO dimer (BTM, see Figure 3A) were subjected to the same analysis. The CVs of ACT, BTM, and four representative polymers (3.6-, 15.0-, 30.8-, and 126.0-TPMA) recorded at 100 mVs^{-1} are shown in Figure 3(B) (key-parameters are summarized in Table 2). Each species exhibits a single reversible redox couple ($R_2N=O^*/R_2N=O^+$), which suggests that there is no significant electronic interaction between the TEMPO units along the polymer backbone.^[23] The voltammetric profiles show diffusive character, high chemical reversibility (peak current ratio j_{oc}/j_{oa} close to unity, see Table S2), and similar equilibrium redox potentials (E_0 , situated in the range between 0.40 V and 0.43 V), suggesting that at 100 mVs^{-1} , the behavior of ACT, BTM, and the TPMA samples is essentially the same. That redox-active polymers can exhibit the

Table 2. Parameters extracted from the CVs of the TEMPO species. The shown values are mean values of two measurements.

Species	E_0 vs. $Ag/AgNO_3$ [V]	$j_{p,a}^{(a)}$ [$mA\text{ cm}^{-2}$]	D [$cm^2\text{ s}^{-1}$]
ACT	0.40 ^(b)	1.76 ^(b)	1.53×10^{-5b}
BTM	0.41	1.22	7.76×10^{-6}
3.6-TPMA	0.43	0.65	2.36×10^{-6}
15.0-TPMA	0.41	0.45	1.10×10^{-6}
30.8-TPMA	0.42	0.36	7.24×10^{-7}
126.0-TPMA	0.42	0.16	1.37×10^{-7}

[a] Estimated at 100 mVs^{-1} . [b] Values taken from Ref. [13].

© 2022 The Authors. Chemistry - A European Journal published by Wiley-VCH GmbH

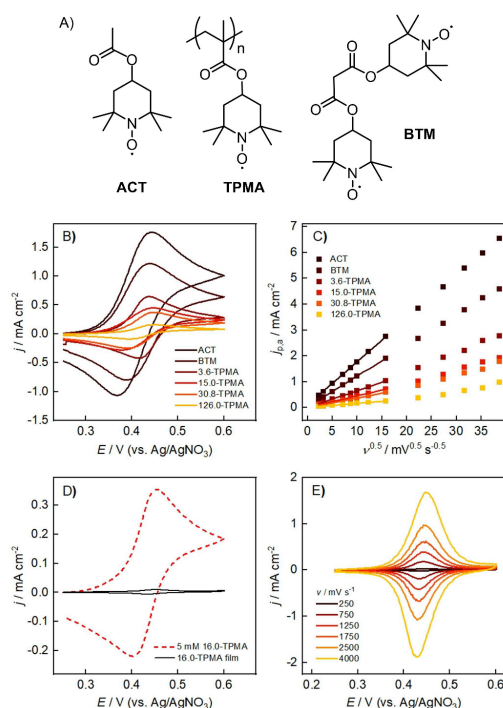


Figure 3. Cyclic voltammetry (CV) of selected *N*-oxyls in a solution of 0.1 M NBu_4ClO_4 in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (8:1, vol/vol). A) Structures of analyzed species. B) CVs of ACT, BTM, 3.6-, 15.0-, 30.8-, and 126.0-TPMA recorded at 100 mVs^{-1} ($c_{\text{TPMA}} = 5 \text{ mM}$). C) Plot of the anodic peak current densities ($j_{p,a}$) vs. $v^{0.5}$. D) CV of 5 mM 16.0-TPMA (red line) recorded at 100 mVs^{-1} and repeated scan after replacing the solution with blank electrolyte (black line). E) CVs of adsorbed 16.0-TPMA recorded at various scan rates.

same form of current-potential responses as molecules with only one corresponding center has already been observed in other studies, for example, in the electrochemical analysis of poly(vinylferrocene).^[16]

Large differences are noticeable when comparing the current densities (j) of the CVs, which, starting from ACT, decrease with increasing molar weight. This trend suggests that the availability of redox-active units at the electrode surface decreases for the higher-molecular-weight TEMPOs, which may result from curbed mass transfer. This behavior also becomes evident upon varying the scan rate (Figure 3C). Furthermore, with a stepwise increase of v , an additional peculiarity is noticeable: While up to 250 mVs^{-1} , ACT, BTM, and the TPMA show a linear relationship between the anodic peak current density ($j_{p,a}$) and $v^{0.5}$, a deviation from the square root dependency occurs exclusively for the TPMA above 250 mVs^{-1} . This deviation results from a superposition of adsorptive and diffusive processes, i.e., from charge transfer to both dissolved and adsorbed polymer chains, and has been studied in detail in

our previous work.^[13] Consequently, the square root dependency of $j_{p,a}$ at low scan rates indicates that at large time scales, the major part of the charge is transferred in diffusive processes. On the other hand, the adsorptive fraction of $j_{p,a}$ that increases linearly with $v^{2/3}$ becomes more pronounced at higher scan rates.

To confirm that adsorption of TPMA on the electrode surface is responsible for the deviation from the square root dependency, additional experiments were performed in which CVs were first recorded in a TPMA solution ($c_{\text{TPMA}} = 5 \text{ mM}$), followed by careful rinsing of the electrode with acetonitrile, immersion into a blank electrolyte solution, and repeated cycling. The results are shown exemplarily for 16.0-TPMA: While at 100 mVs^{-1} , voltammetry in the blank electrolyte shows only an extremely weak signal (Figure 3D, black line), well-defined and nearly symmetric features centered around 0.43 V become apparent at high scan rates (Figure 3E). These features exhibit only a small splitting between the oxidative and the reductive peak ($\Delta E_p \sim 15 \text{ mV}$), which is typical for independent and identical redox-active species attached to the electrode surface.^[25] The apparent surface concentration of TEMPO units (Γ_{TPMA}) calculated from the charge obtained via integration of the anodic peak of the CV recorded at 750 mVs^{-1} corresponds to $1.42 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. This value is in the same order of magnitude but well below sterically limited Γ values reported for monolayers of other redox-active molecules (e.g., ferrocene) covalently attached to smooth surfaces.^[26] The profiles do not change significantly over ten cycles, indicating high stability of the TPMA layer on the experimental time scale (see Figure S3). The same effect has already been observed in our previous study on 3.6-TPMA.^[13] Consequently, polymer adsorption seems to be a general effect that occurs independently from the M_n value of the polymer.

For a quantitative comparison between the transport properties, the diffusion coefficients D of the different TEMPO species were calculated from the slope of the j_p vs. $v^{0.5}$ plot using Equation (1),^[25]

$$j_p = 0.4463zFc_{\text{TPMA}} \sqrt{\frac{zFvD}{RT}} \quad (1)$$

where z corresponds to the number of transferred electrons per TEMPO unit ($z = 1$), F to the Faraday constant, R to the ideal gas constant, and T to the temperature (the other parameters are defined above). It should be noted that c_{TPMA} is kept constant (5 mM) and that for the polymer samples, the treatment renders apparent diffusion coefficients that refer to individual TEMPO units rather than to entire polymer chains.^[12,13,17] To exclude influences of adsorption, only the v range dominated by the diffusive process is evaluated (5–250 mVs^{-1} , see Figure 3C). The resulting D values are summarized in Table 2 for the selected examples and in Figure 4 for all studied *N*-oxyl species.

In principle, smaller diffusion coefficients are observed with increasing molecular weight of the polymer, with a rapid initial drop that leads to a 95% decrease in D for 19.6-TPMA compared to ACT (Figure 4A). The profile shown is well explained when considering the relationship between D and

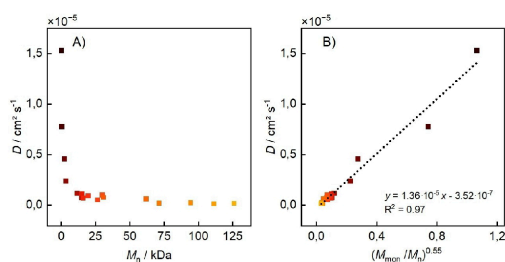


Figure 4. Plot of the diffusion coefficients D derived from Randles-Sevcik analysis vs. A) M_n and B) M_{mon}/M_n . The shown D values are mean values from twofold estimations.

the hydrodynamic radius r of a diffusing species according to the Stokes-Einstein equation ($D \sim r^{-1}$), and substituting r by M_n^a using scaling theory with a being the Flory exponent ($a=0.5$ for ideal random polymer coils in a theta solvent and $a=0.6$ for swollen coils in a good solvent).^[27] In practice, the following empirical relationship has proven useful,

$$\frac{D}{D_{\text{mon}}} = \left(\frac{M_{\text{mon}}}{M_n} \right)^{0.55} \quad (2)$$

which relates D to M_n , the (hypothetical) diffusion coefficient, and the molecular weight of the monomer unit (D_{mon} and M_{mon} respectively).^[16–17] In the context of the abovementioned Stokes-Einstein equation and scaling relation, the exponent 0.55 would represent a scenario in which the polymer chain is randomly coiled in a good solvent ($0.5 < a < 0.6$).

As can be seen from the plot in Figure 4(B), D varies linearly with respect to the 0.55 power of the ratio between M_n and M_{mon} . The slope of the linear fit corresponds to D_{mon} , and with $1.49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, it is well comparable to the diffusion

coefficient of the model monomer ACT ($D_{\text{ACT}} = 1.72 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Together with a negligible y-axis intercept ($-3.52 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) and an R^2 value of 0.97, the linear fit is in good agreement with the behavior predicted by Equation (2). Since Equation (2) originally refers to regular diffusion coefficients of polymers, and the D values summarized in Figure 4 are to be considered as apparent diffusion coefficients of individual TEMPO units, some caution must be exercised in interpreting Figure 4(B). However, it seems reasonable to conclude that the observed relationship reflects the impact of the molecular weight on the rate of mass transfer and thereby on the diffusion-limited peak current density. In other words, the relationship between M_n and D follows the behavior predicted by the Stokes-Einstein equation in the sense that diffusion is curbed with increasing molecular size. In view of applications in homogeneous electrocatalysis, the profile shown in Figure 4(A) illustrates that polymers with M_n values smaller than approx. 10 kDa exhibit promising diffusion behavior, whereas diffusion coefficients of larger TPMA appear rather unfavorable.

The study was continued by analyzing the impact of the molecular weight on the electrocatalytic behavior of the TPMA. For this purpose, 4-methoxybenzyl alcohol (4-MBA) was used as a test substrate. A comparison between the voltammetric profiles of four representative examples, ACT, BTM, 3.6-, and 26.6-TPMA, recorded at 100 mV s^{-1} in the absence and presence of the alcohol substrate is shown in Figure 5. *N*-Methylimidazole (NMI) was added as a proton scavenger to enable electrocatalytic alcohol oxidation. A control CV recorded without mediator confirmed that direct (uncatalyzed) anodic substrate conversion does not occur in the studied potential range (see Figure S5). In all cases, a typical catalytic response is seen (solid line), where indirect oxidation of the alcohol enhances the anodic current compared to the non-catalytic CV (dashed line), and where the cathodic peak disappears in the reverse scan. Upon comparing the profiles, it becomes clear that *i*) significant catalytic currents can be achieved both with ACT as well as with

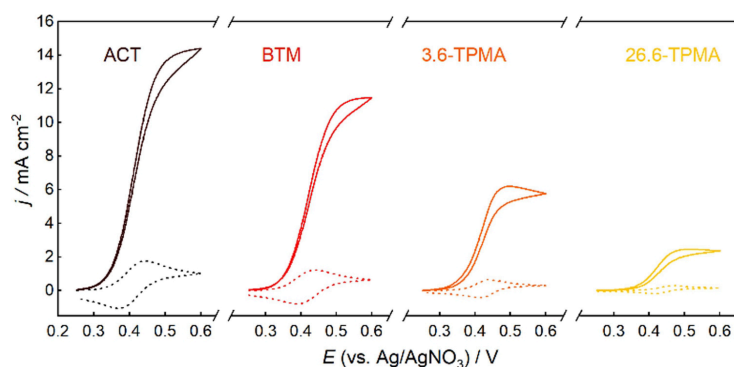


Figure 5. CVs of ACT, BTM, 3.6-TPMA, and 26.6-TPMA, recorded at 100 mV s^{-1} . Conditions: $c_{\text{Ti}} = 5 \text{ mM}$, $0.1 \text{ M NBu}_4\text{ClO}_4$ in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (8:1, vol/vol) in the absence (dashed) as well as in the presence of 0.1 M 4-MBA and 0.45 M NMI (solid line).

higher molecular weight TEMPO species and *ii*), that the catalytic peak current densities j_{cat} decrease with increasing molecular size. The latter occurs concomitantly with decreasing $j_{\text{p,a}}$ values, whereby the current enhancements do not differ greatly ($j_{\text{cat}}/j_{\text{p,a}}$ between 8.2 and 9.6). This suggests that the overall reaction rate decreases with increasing M_n due to a curbed diffusion of the mediator.

The catalytic behavior was studied in more detail by variation of the scan rate. In Figure 6(A), the progression of the catalytic response is shown exemplarily for 15.0-TPMA. While initially, an increase in v leads to a strong current enhancement, the profiles remain nearly unchanged at higher scan rates. Together with the canonical S-shape of the curves, this suggests that at high scan rates and sufficiently high electrode potential, only the kinetics of alcohol oxidation determine the current response ('pure kinetic conditions').^[28] The same progression of the catalytic profiles is observed for ACT and BTM as well as for the other TPMA (see the Supporting Information).

Figure 6(B) shows the plots of j_{cat} vs. v for seven representative polymers. Comparison between the plots highlights the relationship between molecular weight and electrocatalytic activity. In all cases studied, j_{cat} reaches a plateau value (j_{max}) at high scan rates. The plot of j_{max} against M_n (Figure 6C) initially shows a sharp drop from 16.3 mA cm⁻² (ACT) to 6.1 mA cm⁻² (15.0-TPMA), whereas the decrease is significantly attenuated toward higher M_n values. Interestingly, even polymers with M_n

> 60 kDa achieve appreciable j_{max} values despite their extremely low diffusion coefficients. For example, 126.0-TPMA as the largest polymer with a D value of only 1.41×10^{-7} cm² (as compared to 1.53×10^{-5} cm² for ACT) still achieves a j_{max} value of 3.2 mA cm⁻².

Assuming pure homogeneous electrocatalysis, j_{max} is given by the following equation,^[28a,29]

$$j_{\text{max}} = zF\Gamma_{\text{TU}}\sqrt{nDk_{\text{cat}}c_{\text{sub}}} \quad (3)$$

with k_{cat} as the homogeneous rate constant, n as the number of catalyst units required per turnover, and c_{sub} as the substrate concentration (the other parameters are defined above). Regarding Equation (3), it appears tempting to determine k_{cat} values for the polymediators. However, in view of the polymer adsorption described above (Figure 3D), caution should be exercised in the kinetic analysis of TPMA-catalyzed reactions. The influence of adsorbed TPMA on the catalytic response is illustrated in Figure 6(D) using the catalytic responses of 2.5-TPMA and 71.3-TPMA recorded at 1 V s⁻¹ as examples. In both cases, the measurement was carried out under the same conditions as in Figure 6(A) (black solid lines), followed by removal and rinsing of the electrode, and repeated scan after replacing the electrolyte with a TPMA-free but substrate- and base-containing solution (red dashed lines). A comparison of the profiles recorded before and after change of the solution shows that TPMA attached to the electrode participate in substrate oxidation, whereby the heterogeneous contribution to j_{cat} is much more pronounced for 71.3-TPMA (35%) than for 2.5-TPMA (15%).

Similar to homogeneous electrocatalysts, adsorbed molecular catalysts exhibit S-shaped profiles under pure kinetic conditions.^[28c] An anodic process catalyzed only by adsorbed TEMPO species would lead to plateau currents given by Equation (4),^[28b]

$$j_{\text{max}} = nF\Gamma_{\text{TU}}k_{\text{cat}}c_{\text{sub}} \quad (4)$$

where Γ_{TU} corresponds to the surface concentration [mol cm⁻²] of TEMPO units and the other parameters have been defined above. Assuming that no interactions exist between the homogeneously and heterogeneously electrocatalytic processes, the procedure shown on Figure 6(A and D) would in principle allow separation of the contributions of dissolved and adsorbed TPMA (and thus determination of the homogeneous and heterogeneous k_{cat} values). However, since the catalytic currents of adsorbed TPMA in TPMA-free solutions are not stable over several cycles, analysis of the individual contributions is not feasible. Still, the j_{max} values summarized in Figure 6(C) are well-suited for characterization of the macroscopic kinetics since they reflect the overall reaction rate as an interplay between catalyst diffusion and microscopic rate.

The previously discussed CV results have proven useful in elucidating the influence of molecule size on redox behavior, transport processes, and electrocatalytic properties. The knowledge gained and intrinsic parameters determined are important for the mechanistic understanding and for the comparison of

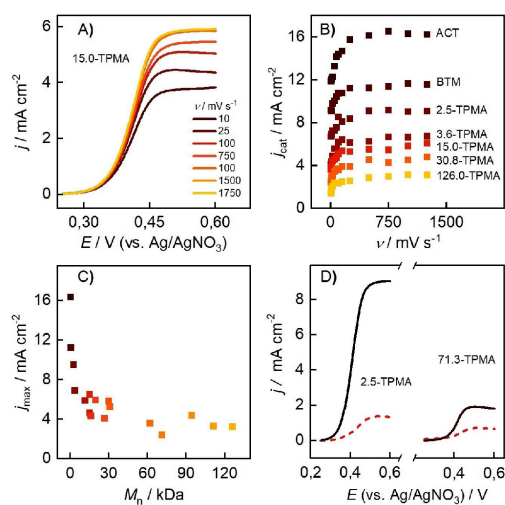


Figure 6. A) LSVs of 15.0-TPMA, recorded at various scan rates. Conditions: $c_{\text{TU}} = 5$ mM, 0.1 M NBu₄ClO₄ in CH₃CN/H₂O (8:1 vol/vol), 0.1 M 4-MBA, and 0.45 M NMI. B) Maximum achievable current densities (j_{cat}) vs. the scan rate for ACT, BTM, and five representative polymers. C) Plot of the plateau current densities achieved under pure kinetic conditions (j_{max}) against M_n (the shown j_{max} values are mean values from two measurements). D) LSVs of 5 mM 2.5-TPMA and 71.3-TPMA recorded at 1 V s⁻¹ in presence of 4-MBA and base (black solid line); repeated scan after replacing the solution with TPMA-free, substrate- and base-containing solution (red dashed line).

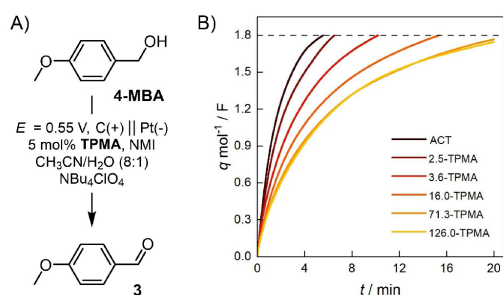


Figure 7. A) TPMA-catalyzed anodic oxidation of 4-MBA to anisaldehyde (**3**) under potentiostatic conditions. B) Corresponding charge-time profiles for ACT and different TPMA. Electrolyte: 0.1 M Bu_4NClO_4 in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (8:1, v/v), anode: carbon roving, divided cell, rt, $E = 0.55$ V vs. Ag/AgNO_3 , 0.075 M 4-MBA (batch size: 0.75 mmol), 0.11 M NMI.

the different *N*-oxyl species. However, it should also be considered that the conditions in preparative-scale applications are significantly more complex than in the CV experiments. Particularly noteworthy are the change of the electrolyte composition during electrolysis as well as forced convection for improved mass transfer. To gain a better insight into the behavior under preparative conditions, controlled potential electrolyses (CPE) were carried out at $E = 0.55$ V with different TPMA in the presence of 4-MBA (Figure 7A). A divided cell was used in combination with a carbon roving anode^[30] and a platinum cathode. An inexpensive size exclusion membrane made of regenerated cellulose served as a separator (for more information see the Supporting Information). The corresponding charge-time profiles are depicted in Figure 7(B). The time periods required to pass 1.8 F per mole of substrate are summarized in Table 3 along with the corresponding Faradaic efficiencies (FE).

In all cases, FEs between 78% and 95% were achieved. A comparison of the charge-time profiles demonstrates the effect of the molecular weight on the reaction rate. While the electrolysis time differed little between ACT (5.6 h) and 2.5-TPMA (6.6 h), it increased dramatically upon using longer polymer chains. When 71.3- and 126.0-TPMA were employed, electrolysis was stopped after 20 h, achieving a charge transfer of merely 1.77 F and 1.75 F, respectively. Taken together, the CPE experiments show that smaller TPMA render attractive

Table 3. Summary of the results of the electrolysis experiments shown in Figure 7.

Species	<i>q</i> per mole 4-MBA [F]	Electrolysis time [h]	FE [%] ^[a]
ACT	1.8	5.6	78
2.5-TPMA	1.8	6.6	79
3.6-TPMA	1.8	10.2	93
16.0-TPMA	1.8	15.4	95
71.3-TPMA	1.77	20.0	93
126.0-TPMA	1.75	20.0	80

[a] Faradaic efficiency determined via GC-FID analysis using an internal standard.

reaction times and FE values. Particularly with 2.5-TPMA, only minimal changes in overall reaction rate can be observed compared to ACT, a very encouraging result in view of future synthetic applications. In contrast, the results obtained with the larger TPMA's are less promising. Especially for 71.3-TPMA and 126.0-TPMA, reactions with $t > 20$ h are unacceptable. The experiments thus highlight the outstanding significance of the M_n distribution for the development of polymediator-guided electrochemical syntheses.

Conclusion

In the present study, progress has been made in understanding electrocatalysis involving TEMPO-modified polymethacrylates (TPMA) as mediators. It was shown how the molecular weight affects the key properties of the polymers, revealing that this aspect plays an important role in the development of poly-mediated processes. At this point, it is worth summarizing the most important findings:

1. Cyclic voltammetry is shown to be a simple and effective method for studying the key-properties of polymediators. At low to medium scan rates, the non-catalytic voltammetric profiles of the studied TPMA are very similar to 4-acetoxy-TEMPO (ACT) in terms of equilibrium potential, chemical reversibility, and diffusive character, indicating a non-interacting electron exchange between electrode and TEMPO units attached to the polymer chain. Major differences between the TPMA are observed for the achievable redox currents, which is explained by a decrease of the diffusion rate with increasing molecular size, following the behavior predicted by the Stokes–Einstein equation. In other words, short-chain TPMA can be more rapidly charged than the larger polymers.
2. To quantify the effect of number-average molecular weight (M_n) on the diffusion rate, diffusion coefficients (*D*) conveniently estimated via CV turned out useful. For the TPMA series, the relationship between *D* and M_n is in good agreement with an empirical equation reported in the literature representing random coil polymers in good solvents.^[16,27]
3. The affinity of the polymer to the electrode surface should be taken into account when studying reactions involving polymediators. In the present case, all TPMA tend to adsorb on the electrode surface regardless of molecular weight. Polymer adsorption affects the non-catalytic voltammetric response, especially at low TPMA concentrations and high scan rates. Both dissolved and adsorbed TPMA participate in the catalytic process, whereby the relative heterogeneous contribution is small for short-chain TPMA and increases with increasing M_n .
4. The catalytic currents diminish with increasing molecular weight, which can be assigned to the decreasing diffusion coefficients. The maximum achievable catalytic current under pure kinetic conditions (j_{max}) is a parameter that can be conveniently determined for all *N*-oxyl species and reflects the interplay between catalyst diffusion, homoge-

neous rate, and catalysis by adsorbed TEMPO units. It can therefore serve as a useful measure for comparing the activity of the polymediators. Compared to ACT, the long-chain TPMA provides only about one-fifth of the j_{\max} value. In contrast, good results are achieved with shorter chains (2.5 and 3.6 kDa).

5. The trends observed in the CV studies translate well to controlled potential electrolysis. While all polymers provide good to very good Faradaic efficiencies, the electrolysis time prolongs with increasing molecular weight. Promising results were obtained with short-chain polymers (2.5 and 3.6 kDa), whereas the large TPMA tends to give low currents and long reaction times.

Together with our previous mechanistic work on the subject,^[13] it is now possible to assemble a coherent picture. From the insights gained, important criteria and design principles can be derived for future developments.

The current work clearly shows that short-chain polymediators are needed to achieve useful reaction rates, with consequences for coupling between electrolysis and membrane filtration (the latter serving to separate and recycle the polymers). Preliminary recycling studies on short-chain TPMA using dialysis with commercially available porous size-exclusion membranes (regenerated cellulose, molecular weight cut-off: 1 kDa) already yielded promising results.^[12] However, in pressure-driven ultrafiltration using the same membrane material, short-chain TPMA were not sufficiently retained to enable multiple reuse with stable electrolysis performance. Thus, nanofiltration with dense membranes seems more suitable for quantitative recovery. However, more studies on polymer recovery and recycling are needed before applying the concept under industrially relevant conditions. For the latter, a continuous process in which an electrochemical flow reactor is coupled with a cross-flow membrane filtration cell appears particularly promising. Efforts to advance polymediator-guided electrosynthesis are ongoing in our laboratory.

Experimental Section

General remarks: All chemicals were purchased from Alfa Aesar, Sigma Aldrich or TCI and used as received. The supporting electrolyte (tetrabutylammonium perchlorate) was purchased from Sigma Aldrich in electrochemical grade. Acetonitrile was purchased in HPLC grade from Acros Organics and used as received. Synthesis and spectroscopic characterization of the TEMPO catalysts is described in the Supporting Information.

Size exclusion chromatography (SEC): The polymer samples were dissolved in 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol-2-ol (HFIP) (Fluorochem, Hadfield, UK) containing 3 g L⁻¹ of potassium trifluoroacetate. The SEC instrument was equipped with a PU2080+ pump, an auto sampler AS1555 and an RI-detector RI2080+ from JASCO. Columns packed with modified silica were obtained from PSS (Mainz, Germany): PFG columns, particle size 7 μm, porosity 100 Å and 1000 Å. The column was kept in an oven at constant temperature of 40 °C. Calibration was carried out with poly(methyl methacrylate) (PMMA) standards, purchased from PSS (Mainz, Germany). The samples were prepared at 1–2 mg mL⁻¹ and filtered through PVDF syringe filters (pore size 0.2 μm) prior to analysis.

Cyclic voltammetry (CV): The experiments were carried out in a custom-made three-electrode cell using a PGSTAT 302N (Metrohm Autolab) or a PGSTAT 128N (Metrohm Autolab). A glassy carbon disk (diameter: 1.6 mm) served as the working electrode and a platinum wire as the counter electrode. The glassy carbon disk was polished using polishing alumina suspension (0.05 μm) prior to each experiment. As reference, a Ag/AgNO₃ electrode (silver wire in 0.1 M NBu₄ClO₄/CH₃CN solution; c(AgNO₃) = 0.01 M; E₀ = -87 mV vs. ferrocene/ferrocenium couple)^[22] was used, and this compartment was separated from the rest of the cell with a Vycor frit. NBu₄ClO₄ (0.1 M, electrochemical grade) was employed as supporting electrolyte in an acetonitrile-water mixture (8:1, vol./vol.). The electrolyte was purged with Ar for at least 5 min prior to recording. In order to account for the *iR* drop at high catalytic currents, positive feedback *iR* compensation was used. The resistance *R* was determined by electrochemical impedance spectroscopy prior to each experiment. Background corrections were made by subtracting the blank voltammograms from the CVs of the analytes.

Controlled potential electrolysis (CPE): The electrolyses were carried out in an H-type divided cell using a Ionic Potentiostat (Metrohm). A size exclusion membrane (regenerated cellulose, MW cut-off: 1 kDa, Merck) was used as a separator, a carbon roving wrapped around a PTFE sheet as a working electrode, and a Pt sheet as a counter electrode. A solution of 0.1 M NBu₄ClO₄ in CH₃CN/H₂O (8:1) served as the electrolyte, whereby 75 mM 4-methoxybenzyl alcohol, 110 mM 1-methylimidazol, and 5 mol-% TPMA (with respect to starting material and TEMPO units) were added to the anolyte. The anolyte and catholyte solutions (10 mL each) were prepared separately and filled simultaneously into the corresponding half-cells with syringes. During electrolysis, the working electrode potential was maintained at 0.55 V vs. Ag/0.01 M AgNO₃ using the same reference electrode as described for the cyclic voltammetry experiments. The yields were determined with a calibrated GC-FID (Trace 1310, Thermo Fisher) equipped with a HP-5 column (Agilent) using an internal standard (1,3,5-trimethoxybenzene).

Acknowledgements

This work has been funded by the German Research Foundation (DFG, project no. FR 3848/2-1). The author is grateful for funding by the DFG Heisenberg Program (FR 3848/4-1). Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: electrosynthesis · electrocatalysis · mediators · redox-active polymers · TEMPO

- [1] a) R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492–2521; b) L. F. T. Novaes, J. Liu, Y. Shen, L. Lu, J. M. Meinhardt, S. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7941–8002.
- [2] a) N. Kaeffer, W. Leitner, *JACS Au* **2022**, *2*, 1266–1289; b) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 84–104; c) C. Ma, P. Fang, T.-S. Mei, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7179–7189; d) A. Jutand, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2300–2347.
- [3] a) J. Strehl, G. Hilt, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5259–5263; b) J. C. Siu, N. Fu, S. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 547–560.
- [4] a) P. Qian, Z. Zha, Z. Wang, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 2527–2544; b) N. Dagari, P. P. Sen, S. R. Roy, *ChemSusChem* **2021**, *14*, 1229–1257; c) F. Lian, K. Xu, C. Zeng, *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2290–2305.
- [5] a) C. Y. Cai, X. M. Shu, H. C. Xu, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4953; b) Y. S. Park, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6807–6815; c) N. N. Lu, N. T. Zhang, C. C. Zeng, L. M. Hu, S. J. Yoo, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 781–789.
- [6] a) R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *15*, 83–88; b) R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, *28*; c) M. Elsherbini, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13399–13407.
- [7] a) J. E. Nutting, M. Rafiee, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4834–4885; b) M. Rafiee, Z. M. Konz, M. D. Graaf, H. F. Koolman, S. S. Stahl, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6738–6744; c) H. B. Zhao, P. Xu, J. Song, H. C. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15153–15156; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15373–15376; d) J. C. Siu, J. B. Parry, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2825–2831.
- [8] a) Y. Yuan, A. Lei, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 802; b) R. Francke, *Chimia* **2020**, *74*, 49–56; c) J. Yoshida, K. Kataoka, R. Horcajada, A. Nagaki, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2265–2299; d) R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, *36*, 101111.
- [9] a) T. Broese, R. Francke, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5896–5899; b) O. Koleda, T. Broese, J. Noetzel, M. Roemelt, E. Suna, R. Francke, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 11669–11681; c) A. F. Roessel, T. Broese, M. Májek, R. Francke, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4229–4237.
- [10] a) T. Tajima, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2848–2849; b) T. Tajima, T. Fuchigami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4760–4763; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4838–4841; c) T. Tajima, H. Kurihara, T. Fuchigami, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6680–6681; d) S. J. Yoo, L. J. Li, C. C. Zeng, R. D. Little, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3744–3747; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3815–3818; e) T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2757–2760; f) M. Kuroboshi, K. Goto, H. Tanaka, *Synthesis* **2009**, 903–908.
- [11] Another option is the immobilization of molecular catalysts on electrode surfaces for heterogeneously electrocatalyzed transformations as exercised in refs. [11a–d]. a) D. P. Hickey, R. D. Milton, D. Chen, M. S. Sigman, S. D. Minter, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5519–5524; b) F. C. Macazo, D. P. Hickey, S. Abdellaoui, M. S. Sigman, S. D. Minter, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 10310–10313; c) A. Das, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8892–8897; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9018–9023.
- [12] B. Schille, N. O. Giltzau, R. Francke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 422–426; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 429–433.
- [13] N. Mohebbati, A. Prudlik, A. Scherkus, A. Gudkova, R. Francke, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 3837–3843.
- [14] Applications of redox-active polymers in bioelectrochemistry have been recently reviewed: a) M. Kaneko, K. Ishihara, S. Nakanishi, *Small* **2020**, *16*, 2001849; b) M. Yuan, S. D. Minter, *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *15*, 1–6. For selected applications in bioelectrocatalysis, see: c) M. Kaneko, M. Ishikawa, J. Song, S. Kato, K. Hashimoto, S. Nakanishi, *Electrochem. Commun.* **2017**, *75*, 17–20; d) K. Hasan, M. Grattieri, T. Wang, R. D. Milton, S. D. Minter, *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 1947–1951; e) Y. S. Lee, M. Yuan, R. Cai, K. Lim, S. D. Minter, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 6854–6861; f) G. Pankratova, D. Pankratov, R. D. Milton, S. D. Minter, L. Gorton, *Adv. Energy Mater.* **2019**, *9*, 1900215. For selected applications in biosensors, see: g) S. M. Oja, B. Feldman, M. W. Eshoo, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 1536–1541; h) A. Ruff, P. Pinyou, M. Nolten, F. Conzuelo, W. Schuhmann, *ChemElectroChem* **2017**, *4*, 890–897.
- [15] Applications of redox-active polymers in energy storage have been recently reviewed: a) K.-A. Hansen, J. P. Blinco, *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1479–1516; b) A. A. Vereshchagin, A. Y. Kalnin, A. I. Volkov, D. A. Lukyanov, O. V. Levin, *Energies* **2022**, *15*; c) J. Kim, J. H. Kim, K. Ariga, *Joule* **2017**, *1*, 739–768. For an outstanding example of TEMPO-modified polymers in redox flow batteries, see: d) T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager, U. S. Schubert, *Nature* **2015**, *527*, 78–81.
- [16] J. B. Flanagan, S. Margel, A. J. Bard, F. C. Anson, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4248–4253.
- [17] G. Nagarjuna, J. Hui, K. J. Cheng, T. Lichtenstein, M. Shen, J. S. Moore, J. Rodriguez-López, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16309–16316.
- [18] K. Zhang, Y. Hu, L. Wang, J. Fan, M. J. Monteiro, Z. Jia, *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1815–1823.
- [19] Direct comparison between the M_n values of the TPMA samples used in this study and the one from Ref. [12] is not possible, since different SEC systems and standards were used for molecular weight analysis.
- [20] T. Janoschka, A. Teichler, A. Krieg, M. D. Hager, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci. Part A* **2012**, *50*, 1394–1407.
- [21] a) D. B. Thomas, A. J. Convertine, R. D. Hester, A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1735–1741; b) C. P. Jesson, C. M. Pearce, H. Simon, A. Werner, V. J. Cunningham, J. R. Lovett, M. J. Smalridge, N. J. Warren, S. P. Armes, *Macromolecules* **2017**, *50*, 182–191.
- [22] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- [23] R. F. Winter, *Organometallics* **2014**, *33*, 4517–4536.
- [24] J. Wang, in *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH, **2006**.
- [25] A. J. F. Bard, in *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, Wiley, **2001**.
- [26] a) B. M. Johnson, R. Francke, R. D. Little, L. A. Berben, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6493–6498; b) M. A. Pellow, T. D. P. Stack, C. E. D. Chidsey, *Langmuir* **2013**, *29*, 5383–5387; c) M. V. Sheridan, K. Lam, W. E. Geiger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12897–12900; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 13135–13138.
- [27] a) M. D. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie, Springer*, **2020**; b) S. F. Sun, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley & Sons, **2004**.
- [28] a) J.-M. Savéant, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2348–2378; b) C. Costentin, J.-M. Savéant, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12174–12182; c) C. Costentin, J.-M. Savéant, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19350–19359.
- [29] a) Preconditions for validity of Equation (3) are, among others, rate limitation by a single chemical step. In the present catalytic cycle (see Ref. [29b]), the reaction between the alcohol and the anodically formed oxoammonium species is generally assumed to be the rate-limiting step, while comproportionation between TEMPO⁺ and TEMPOH is fast and thermodynamically favorable (see Refs. [29c] and [29d]). Consequently, Equation (3) has been used before for kinetic analysis of anodic alcohol oxidations mediated by TEMPO derivatives (see Refs. [29e] and [29f]); b) M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortés, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1119–1122; c) S. Kishioka, T. Ohsaka, K. Tokuda, *Chem. Lett.* **1998**, *27*, 343–344; d) A. Israeli, M. Patt, M. Oron, A. Samuni, R. Kohen, S. Goldstein, *Free Radical Biol. Med.* **2005**, *38*, 317–324; e) M. Rafiee, K. C. Miles, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14751–14757; f) M. Rafiee, B. Karimi, S. Alizadeh, *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 455–462.
- [30] During optimization of the electrolysis conditions in our previous work, carbon roving was identified as the material with the best performance in view of product yield and long-term stability toward passivation.

Manuscript received: August 31, 2022

Accepted manuscript online: November 25, 2022

Version of record online: January 24, 2023

PUBLIKATION 3

On the use of propylene carbonate and dimethyl carbonate as green solvents in organic electro-synthesis

Adrian Prudlik (60%), Alexandra Matei (10%), Anton Scherkus (10%), Javier I. Bargadi (5%), Sebastian B. Beil (5%) und Robert Francke (10%).

Abstract: Electroorganic syntheses are often carried out in polar aprotic solvents such as DMF, acetonitrile, or dichloromethane, which exhibit excellent electrochemical properties, but are highly problematic in terms of sustainability. The propylene carbonatedimethyl carbonate (PC-DMC) system is a promising alternative with enhanced environmental, health, and safety parameters, and has already found numerous applications in electrochemical energy storage systems. Herein, we present a systematic study on the PC-DMC system as reaction medium for organic electrosyntheses, spanning from the characterization of electrolyte properties to representative test reactions on a preparative scale. Anodic synthesis of diaryliodonium salts, cathodic reduction of ketones, and TEMPO-mediated alcohol oxidations serve as use cases, showing that yields are comparable to the ones obtained in conventional solvents. An interesting feature is the possibility for tuning the physicochemical properties of the reaction medium by varying the PC-DMC ratio, which was shown to impact the catalytic rate of TEMPO-mediated alcohol oxidations and the yield of diaryl iodonium synthesis.

Eigenanteil an der Arbeit (60%): Ich führte alle physikochemischen Messungen durch sowie die Organisation des Projekts und einen Teil der Elektrosynthesen. A. Matei und A. Scherkus (je 10%) halfen bei der Durchführung der Elektrosynthesen und J. I. Bargadi und S. B. Beil (je 5%) waren an der Konzeption beteiligt. R. Francke (10%) leitete das Projekt und die Überarbeitung des Manuskripts.

ARTICLE

On the use of propylene carbonate and dimethyl carbonate as green solvents in organic electrocatalysis

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

Adrian Prudlik,^{a,b} Alexandra Matei,^c Anton Scherkus,^a Javier Ivan Bardagi,^d Sebastian B. Beil,^{c,e,*} and Robert Francke^{a,b,*}

DOI: 10.1039/x0xx00000x

Electroorganic syntheses are often carried out in polar aprotic solvents such as DMF, acetonitrile, or dichloromethane, which exhibit excellent electrochemical properties, but are highly problematic in terms of sustainability. The propylene carbonate-dimethyl carbonate (PC-DMC) system is a promising alternative with enhanced environmental, health, and safety parameters, and has already found numerous applications in electrochemical energy storage systems. Herein, we present a systematic study on the PC-DMC system as reaction medium for organic electrocatalyses, spanning from the characterization of electrolyte properties to representative test reactions on a preparative scale. Anodic synthesis of diaryliodonium salts, cathodic reduction of ketones, and TEMPO-mediated alcohol oxidations serve as use cases, showing that yields are comparable to the ones obtained in conventional solvents. An interesting feature is the possibility for tuning the physicochemical properties of the reaction medium by varying the PC-DMC ratio, which was shown to impact the catalytic rate of TEMPO-mediated alcohol oxidations and the yield of diaryl iodonium synthesis.

1 Introduction

Organic electrochemistry offers the opportunity to address most of the 12 principles of green chemistry,¹ such as optimizing atom economy, lowering energy consumption, or developing less hazardous syntheses. By using electric current, dangerous and expensive redox agents can be avoided, thereby improving atom economy, and reducing waste generation as well as energy consumption.² Through the electrode potential as the continuously variable driving force, reactions can be carried out under mild conditions, leading to reactive intermediates that are not (or hardly) accessible by conventional means.³⁻⁶ Consequently, electrochemistry has frequently been referred to as inherently “green”. Although the assessment indeed often applies, it cannot easily be generalized, since it depends very much on how the method is applied.⁷⁻⁹ The abovementioned benefits are offset by inherent features that can have a detrimental effect on sustainability and therefore require particular attention, one being the necessity of using a supporting electrolyte additive, which requires additional separation steps and represents a potential source of waste.^{7, 9-11} A further separation issue is introduced by mediators, which are often necessary to control the selectivity.^{12, 13} A possible

solution for reducing waste originating from mediators and supporting electrolytes is simplifying the recycling, which can be achieved by attaching the components to suspended particles¹⁴ or soluble polymers,^{11, 15, 16} and in the case of mediators by immobilization on the electrode surface.¹⁷⁻¹⁹

In contrast to the extensive work on sustainable solutions for the supporting electrolyte and mediator issues, there has been little research into alternative and more sustainable solvents for electrocatalysis. Consequently, harmful and unsustainable solvents are used frequently, especially when aprotic reaction media are needed.⁷ A possible explanation is that solvents have to fulfil a broader array of criteria in electrocatalysis, rendering the establishment of new candidates more challenging. Thus, the solvent is not only one of the key parameters influencing all (electro)chemical steps of the desired conversions in the electrolysis cell, but must also provide a high electrochemical stability, the ability to dissolve supporting electrolytes, and sufficient conductivity.

In view of the specific demands of electrochemical reactions, alcohols and occasionally water are the solvents of choice when a protic medium is desired. On the other hand, acetonitrile (AN), dimethyl formamide (DMF), or dichloromethane (DCM) are the go-to aprotic solvents for organic electrocatalysis. Particularly these aprotic representatives have drawbacks in terms of sustainability.²⁰⁻²⁴ This is illustrated, for example, by their comprehensive assessment in GSK’s solvent selection guide (see Table 1).²¹ The color coding corresponds to the traffic light system and is derived by a comprehensive evaluation of waste potential as well as environmental, health, and safety aspects.

^a Leibniz Institute for Catalysis, Albert-Einstein-Straße 29a, Rostock, Germany.

^b University of Rostock, Albert-Einstein-Straße 3a, Rostock, Germany.

^c Stratingh Institute for Chemistry, University of Groningen, 9747 AG Groningen, The Netherlands.

^d Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), Córdoba, Argentina.

^e Max-Planck-Institute for Chemical Energy Conversion, Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr, Germany.

* Corresponding authors: robert.francke@catalysis.de, sebastian.beil@cec.mpg.de
Electronic Supplementary Information (ESI) available: See DOI: 10.1039/x0xx00000x

Table 1. Overview of the key solvent properties of PC and DMC in comparison to AN, DMF, and DCM.

Solvent	Rating ^a (ref. 21)	Bp. ^b [°C]	ϵ_r ^b	η ^b [mPa s]
AN	Yellow	82	36	0.35
DMF	Red	153	37	0.80
DCM	Red	40	9	0.38
PC	Green	242	65	2.53
DMC	Green	90	3	0.59

^aThe color key represents an overall categorization of the holistic sustainability of the solvent, taking various environmental, health, and safety aspects into account.
^bData taken from refs 22–24 all at 25°C.

Substitutes for the abovementioned solvents should be used to reduce the environmental impact of current processes and the ones under development. In this context, a study has been recently published on the use of Cyrene™,³³ a bio-renewable aprotic solvent and potential replacement to DMF,^{34, 35} highlighting the possibility for improved sustainability of electrochemical conversions through alternative solvents. Electrochemical ketone reduction was investigated as a test reaction, with good performance reported in combination with specific salts and co-solvents. However, the work also identified challenges, such as the relatively easy decomposition and high viscosity, in addition to the limited availability of Cyrene™. Not least for these reasons, research into further aprotic solvent alternatives for electrochemistry appears essential.

A look outside the box of electrochemistry shows that alkyl carbonates such as propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC), or dimethyl carbonate (DMC) are frequently used as solvents in electrochemical energy storage media.^{36–39} They provide high electrochemical stability as well as good solubility and dissociation of supporting electrolytes. For example, binary mixtures of cyclic and linear carbonates are employed in lithium-ion batteries to overcome drawbacks of the individual solvent components such as high viscosity or low polarity, enabling a tuning of the electrolyte properties via the composition of the binary mixture. Furthermore, alkyl carbonate solvents have been frequently used in organic chemistry, including reactions promoted by homogeneous catalysts or enzymes.^{40–42} Due to the advantageous properties of organic carbonates as sustainable solvents,^{21, 37, 43, 44} exploring their potential for organic electrochemistry appears particularly promising. However, the use of alkyl carbonates in electrochemistry has not yet been systematically investigated. To the best of our knowledge, there are only a few scattered examples in which tests have been carried out as part of solvent screenings. For example, the electrochemical synthesis of α -hydroxy acids from benzaldehyde and CO₂ was reported to proceed more efficiently in PC than in AN or DMF.⁴⁵ Herein, we present a systematic study on the use of carbonates as solvents in organic electrochemistry. For this purpose, we have selected the binary PC-DMC solvent system due to its promising performance in energy storage electrolytes and the possibility for tuning the properties with a low-viscosity (DMC) and a high-polarity (PC) component (compare values for viscosity, η , and dielectric permittivity, ϵ_r , in Table 1). A major

argument in favor of PC and DMC is the significantly improved sustainability compared to standard solvents (see Table 1). On the other hand, the high boiling point of PC poses a challenge for product separation, whereby crystallization, solvent stripping, or extraction methods have proven helpful to overcome separation issues.⁴¹ To evaluate the potential of the PC-DMC system in electrochemistry, we have selected representative model reactions, i.e., a mediated oxidation process (TEMPO-catalyzed alcohol oxidation), a direct reduction (cathodic conversion of benzophenone) and a direct oxidation (anodic synthesis of diaryliodonium salts).

2. Results and discussion

2.1 Electrochemical properties of PC-DMC electrolyte systems

For applications in electrochemistry, electrolyte properties such as electrochemical stability and conductivity are of the utmost importance. We therefore initiated our study with investigating the key-properties of the binary solvent system in combination with a supporting electrolyte frequently used in organic electrochemistry, i.e., Bu₄NBF₄. First, the electrochemical stability window was determined by cyclic voltammetry (CV) for a PC-DMC mixture (1:4) at 10 mV s⁻¹ and compared to pure PC, DMF, DCM, and AN (Figure 1, for experimental details see the Supporting Information). As threshold current density, 0.1 mA cm⁻² was defined, and the potentials read out at this position form the outer edges of the bars in the diagram.

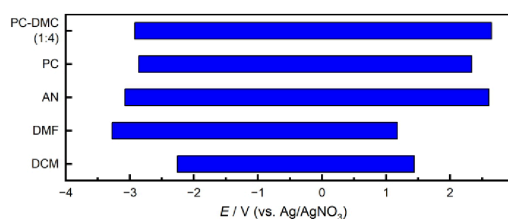


Figure 1: Electrochemical window of PC and a PC/DMC mixture (1:4, w/w) compared to common solvents used in organic electrochemistry. Determined using cyclic voltammetry at $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ using a glassy carbon working electrode (threshold current density: 0.1 mA cm^{-2}). Supporting electrolyte: $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NBF}_4$.

The measurements show for PC-DMC, pure PC, and AN comparable electrochemical windows, reaching from around -3.0 V to approx. 2.5 V vs. Ag/AgNO₃. Interestingly, the PC-DMC mixture shows a slightly broader window than pure PC. DMF is most stable towards negative potentials, but much easier to oxidize, while DCM renders the lowest stability toward both anodic oxidation and cathodic reduction. Taken together, PC and DMC provide a window comparable to AN and superior to DMF and DCM, which should enable selective oxidation and reduction of a broad array of organic molecules even at strongly positive or negative potentials.

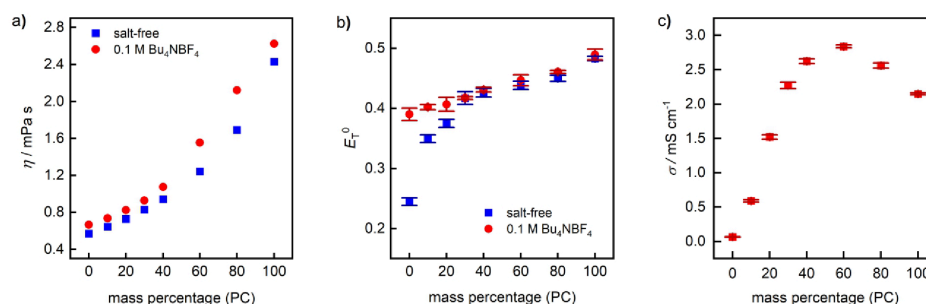


Figure 2: Physical properties of PC-DMC-based electrolyte systems at 25 °C. a) Dynamic viscosity (η). b) Polarity (E_T^0) determined photometrically using Reichardt's dye. c) Ionic conductivity (σ) of a 0.1 M solution of Bu₄NBF₄. Reference values of 0.1 M solutions of Bu₄NBF₄ are 10.25±0.02 mS cm⁻¹ in AN, 5.15±0.03 mS cm⁻¹ in DMF, and 1.33±0.03 mS cm⁻¹ in DCM. ‡

As another critical parameter influencing not only the ionic conductivity of the electrolyte, but also the diffusion rate of the substrate in the boundary layer between electrode and solution, we examined the dynamic viscosity (η) of PC-DMC mixtures as a function of the mass fraction of PC (Figure 2a) with and without supporting electrolyte. As shown in Table 1, the viscosity of pure PC is significantly higher than AN, DMF, and DCM, while DMC is comparable to DCM. As expected, the viscosity of PC-DMC increases with increasing PC content, whereby below approx. 40% w/w, the ν values are in the same range as DMF and DCM. Not surprisingly, addition of Bu₄NBF₄ (0.1 M) leads to slightly increasing ν values.

For the determination of the polarity (E_T^0 , Figure 2b) on an empirical scale from 0 to 1, we applied a well-established spectroscopic method using Betaine 30 as solvatochromic dye.^{46,47} Generally, a high polarity is desirable, as it ensures good solubility and dissociation of supporting electrolytes. Since PC is the more polar solvent, an increase of its content leads to rising E_T^0 values,⁴⁸ just as the addition of Bu₄NBF₄. The E_T^0 values of salt-free mixtures range from 0.24 to 0.49, which is comparable to DCM (0.31) and AN (0.46).²⁵

Finally, the ionic conductivity (σ , Figure 2c) of the binary mixture was determined in the presence of 0.1 M Bu₄NBF₄ electrolyte solution. The ionic conductivity depends on the ion mobility and the degree of salt dissociation, whereby the former is influenced by the viscosity and the latter by the polarity of the medium.⁴⁹ Consequently, only poor conductivity is observed in pure DMC, whereby σ strongly increases with increasing PC content. With 2.84 mS cm⁻¹, the highest σ value was found at 60% w/w, followed by a decrease that is caused by the high viscosity of PC. Reference values of 0.1 M Bu₄NBF₄ solutions are 10.25 mS cm⁻¹ in AN, 5.15 mS cm⁻¹ in DMF, and 1.33 mS cm⁻¹ in DCM. For electro-synthetic applications, σ of the PC-DMC system is in an acceptable regime at a PC content of approx. 20% w/w or higher. It should be noted that different supporting electrolytes will render different results and the concentration of the salt can also be varied to achieve better conductivity. Overall, pure DMC and mixtures with a high DMC content (>90%) seem to be unsuitable due to low conductivity, whereas

pure PC or PC-rich mixtures provide acceptable values but suffer from high viscosities and thus slow mass transfer.

In general, the results shown in Figure 1 and Figure 2 are promising with respect to applications in electrochemical synthesis. The PC-DMC system should be suitable for anodic oxidations and cathodic reductions, both with respect to electrochemical stability and ionic conductivity. An interesting aspect is that the key-features are tunable via the composition of the binary solvent mixture, overcoming the drawbacks of the individual components.

2.2 TEMPO-mediated oxidation of alcohols

With encouraging electrochemical properties at hand, we investigated the behavior in applications using representative model cases starting with a mediated process. As an example for a mediated reaction, we chose the TEMPO-catalyzed alcohol oxidation (TEMPO = 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyl-1-oxyl).⁵⁰ In this reaction, TEMPO is anodically oxidized to the corresponding oxoammonium cation, followed by reaction with an alcohol to the corresponding carbonyl compound and the hydroxylamine. This hydroxylamine is then converted back to TEMPO by reaction with a second oxoammonium cation to close the catalytic cycle.⁵¹

Prior to the synthetic studies, CV studies were carried out with TEMPO in different mixtures of PC and DMC using 0.1 M Bu₄NBF₄ as a supporting electrolyte (Figure 3). The latter was selected due to its good solubility at all PC-DMC ratios. It should be noted that although experiments were in principle feasible in pure DMC under non-catalytic conditions applying Ohmic drop compensation, the high electrolyte resistance led to unreliable results and made the detection of catalytic responses impossible. The test range was therefore limited to 20 - 100% PC w/w.

Initially, it was of interest to measure the diffusion coefficient of TEMPO depending on the solvent composition, as this plays an important role in determining the rate of the catalytic reaction.⁵² The diffusion rate of TEMPO should be governed by the viscosity of the medium. Indeed, as Figure 3a shows, D decreases with increasing PC content and thereby with

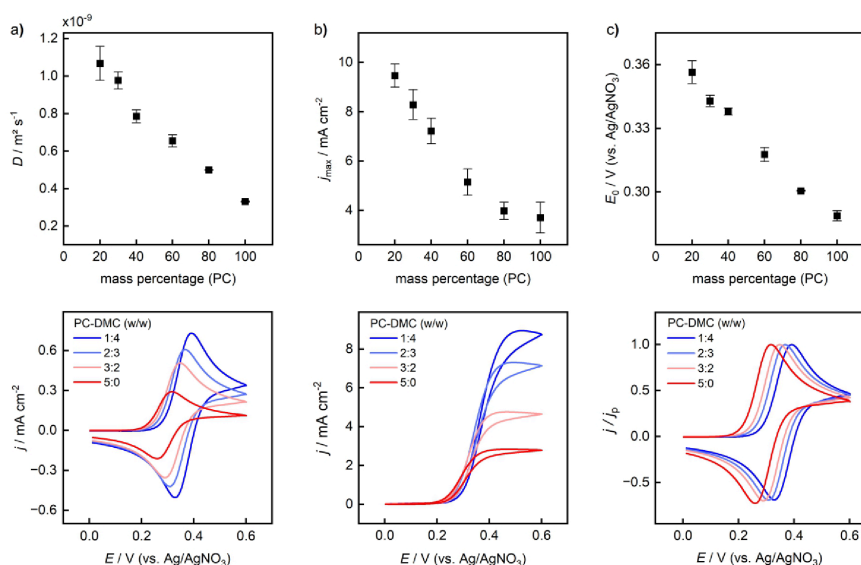


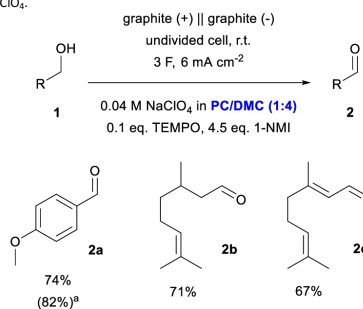
Figure 3: a) Diffusion coefficient D of TEMPO determined by CV of a 2.5 mM solution in varying PC-DMC compositions (top). Exemplary CVs recorded at 100 mV s^{-1} are shown at the bottom. b) Maximum current densities (j_{max} , top) obtained from the catalytic responses in the presence of 4-MBA and 1-NMI under pure kinetic conditions (no substrate consumption) and of TEMPO in the presence of 0.1 M 4-MBA and 0.45 M 1-NMI (exemplary catalytic CVs recorded at 100 mV s^{-1} are shown at the bottom). c) Shift of the equilibrium redox potential of TEMPO (E_0 , top) with varying composition of the PC-DMC (exemplary CVs are shown at the bottom).[†]

increasing viscosity (compare Figure 2a). A similar behavior was also observed for ferrocene (see Figures S20-S26).

After addition of 0.45 M 1-methyl-imidazole (1-NMI) as a base and 0.1 M 4-methoxybenzylalcohol (4-MBA) as a substrate, the catalytic response of TEMPO was analyzed (Figure 3b). The catalytic rate decreases with increasing PC content, as reflected by the representative CVs (bottom) and the maximum current densities (j_{max} , top) obtained under pure kinetic conditions (no substrate consumption, for details see the SI).⁵² Three explanations for this trend appear plausible: First, the decrease of the diffusion rate of TEMPO with increasing PC content affects the rate of the catalytic process, which would align well with the theory of homogeneous electrocatalysis.⁵² Second, a change of the polarity may have an impact on the activation barrier of the rate-limiting step of the homogeneous process. Third, a changing composition of the binary mixture alters the equilibrium redox potential (E_0) of TEMPO and thereby the driving force for alcohol oxidation. The effect of the polarity of liquid media on E_0 of redox couples is well known and described elsewhere.⁵³⁻⁵⁵ Indeed, a decrease of E_0 at higher PC content is observed (Figure 3c), suggesting that the equilibrium redox potential may also contribute to the observed kinetic trend. A similar shift of E_0 can also be observed for the ferrocene/ferrocenium redox couple (see Figures S20-S26). The effect of the composition of the PC-DMC mixture on the catalytic rate shown in Figure 3b has implications for the conversion of alcohols in preparative-scale electrolysis, although other factors also play a role here and the situation is much more complex than in the CV experiment. The standard

method for TEMPO oxidations in aprotic media involves an H-type divided cell and potentiostatic reaction control.⁵⁰ To investigate the performance of the PC-DMC system, we aimed to develop a straightforward protocol that is easy to adopt by others and as resource-efficient as possible. The reaction was therefore optimized in a commercially available setup (IKA ElectroSyn 2.0) using an undivided cell, graphite electrodes, and NaClO_4 as a cheap supporting electrolyte (for details of the optimization, see the SI). 4-MBA was chosen as the substrate and 1-NMI as the base. During these studies, it was possible to reduce the salt loading to 40 mM while maintaining sufficient conductivity. The optimized conditions further comprise a PC-DMC ratio of 1:4 w/w, a current density of 6 mA cm^{-2} , and application of three charge equivalents (see Scheme 1).

Scheme 1: Preparative-scale TEMPO-mediated oxidation of different alcohols. Yields determined with ^1H NMR spectroscopy using mesitylene as an internal standard. ^a 0.2 M NaClO_4 .

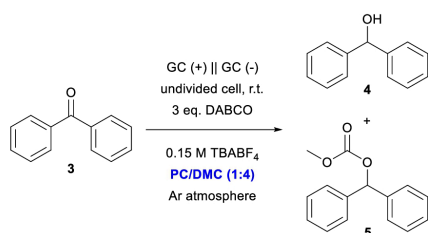


Under optimized conditions, a 74% yield of **2a** was obtained. A comparative experiment conducted with a fivefold enhanced salt loading (0.2 M NaClO₄) showed that the yield can be slightly improved to 82%, albeit at the expense of resource efficiency. A further comparison showed that when the PC-DMC mixture was replaced by acetonitrile, the yield in **2a** dropped to 47% (see the SI). Under optimized conditions, citronellol and geraniol were oxidized to citronellal (**2b**) and geranial (**2c**), respectively. Similar yields of 71 and 67% indicate that the protocol is also applicable to allylic and aliphatic alcohols.

2.3 Reduction of benzophenone

As an example for a direct (uncatalyzed) cathodic reduction, the conversion of benzophenone (**3**) to diphenyl carbinol (**4**) was studied (Scheme 2). Recently, two electrochemical methods were reported for the same transformation that used DMF and a 1:1 mixture of Cyrene™/ethanol, respectively (entries 1 and 2 in Table 2).^{33, 56} In these cases, **4** was obtained in 79 and 85% yield, respectively, under optimized conditions. The protocols each comprise a divided cell, galvanostatic conditions, Bu₄NBF₄ as the supporting electrolyte, and a glassy carbon (GC) cathode. In both examples, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) was added as a sacrificial agent to be oxidized at the counter electrode.

Interestingly, reduction was carried out under aerobic conditions in both reports, whereby excess amount of charge was needed. We initiated our study with the same approach,



Scheme 2: Direct reduction of benzophenone (**3**) to **4** in PC-DMC with possible by-product **5**.

Table 2: Results of reductive electrolysis in different solvents. Conditions: WE = GC, $n(\text{substrate}) = 0.5 \text{ mmol}$, $c(\text{NBu}_4\text{BF}_4) = 0.12 \text{ M}$, $n(\text{DABCO}) = 1.5 \text{ mmol}$ (3 eq.).

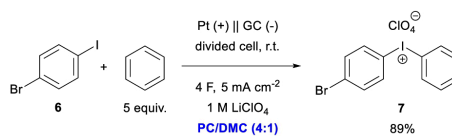
Entry	j [mA cm ⁻²]	Reaction medium	Charge equiv. [F]	4 [%] ^a	5 [%] ^a	Ref.
1	10	DMF	6.2 F	79		56
2	5	Cyrene™/EtOH (1:1)	3.5 F	85		33
3 ^b	7.5	PC-DMC (1:4)	2.2 F	45	32	this work
4 ^{b,c}	7.5	PC-DMC (1:4)	2.2 F	83		this work
5 ^{b,c}	^d	PC-DMC (1:4)	2.02 F	95	2	this work

^a Yields determined by ¹H NMR spectroscopy using 1,3,5-trimethoxybenzene as an internal standard. ^b Exclusion of O₂ by purging with Ar. ^c 50 μL water added. ^d Potentiostatic electrolysis, $E = -2.20 \text{ V vs. Ag/AgNO}_3$.

but experienced unsatisfactory selectivity and irreproducible results. A possible explanation is cathodic reduction of O₂ at -1.2 V, which proceeds much easier than conversion of **3** (-2.1 V). Since variation of current density and charge equivalents did not improve the results, we decided to exclude O₂ by purging the electrolyte with argon prior to electrolysis. As a result, only 2.2 F of charge were needed for nearly full conversion (entry 3). However, under these conditions, monomethylcarbonate **5** was obtained in 32% yield. Such reductive transesterifications are known from conventional carbonyl reductions, for example when using NaBH₄ in pure DMC.⁵⁷ The selectivity was improved in favor of **4** by adding a small amount (50 μL) of water, resulting in a yield of 83% (entry 4). Further improvement of the yield to 95% was achieved by controlled potential electrolysis, whereby only 2.02 F were required per mole starting material.

2.4 Synthesis of a diaryl iodonium salt

As a test scenario for probing the suitability of the PC-DMC system in a direct anodic process, we selected the anodic synthesis of diaryl iodonium compound **7** (Scheme 3). In general, diaryliodonium salts have gained a growing interest as metal-free, easy-to-handle, and highly selective arylation reagents.⁵⁸⁻⁶⁰ Since many existing conventional procedures for their synthesis are waste-intensive, time-consuming, and involve hazardous reagents, electrochemical approaches have been developed that are based on anodic coupling between aryl iodide and a second arene.⁶¹⁻⁶³ However, these methods involve either the use of strong acids and/or fluorinated solvents. In this context, we have recently developed a low-cost and safe method, in which an acid-free solution of a lithium salt in AN was used as the electrolyte, enabling the introduction of various counter ions to the product by choice of the appropriate Li salt.⁶⁴ This protocol served as the starting point for our studies on anodic oxidation in the PC-DMC system. We chose 4-bromiodobenzene (**6**) as a test substrate, as it rendered excellent results in AN with an isolated yield of 97%.⁶⁴ The reactions were carried out in a divided cell using a Pt anode and 1 M LiClO₄ as the supporting electrolyte. After optimizing the PC-DMC ratio, current density, and number of charge equivalents, **7** was obtained in 89% isolated yield. The optimized conditions comprise a PC-DMC ratio of 4:1, a current density of 5 mA cm⁻², and the application of 4 F per mole precursor **6**.



Scheme 3: Electrochemical synthesis of diaryliodonium salt **7** (isolated yield).

Interestingly, it turned out during the optimization that conversion and yield strongly depend on the PC-DMC ratio (see Figure 4). While conversion of **6** decreases continuously from 92 to 75%, yields varied between 66% and 82%, with a maximum at a PC-DMC ratio of 4:1 w/w. These trends highlight the

ARTICLE

Journal Name

flexibility and possibilities for tuning the electrolyte properties for synthetic applications that arise when using the PC-DMC system.

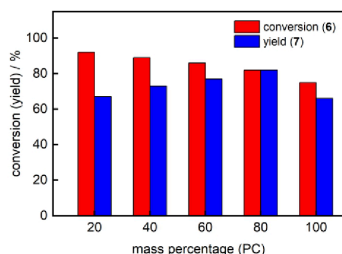


Figure 4. Anodic synthesis of **7** from **6** and benzene: Relationship between yield, conversion, and the composition of the PC-DMC system. Except for the current density, the conditions are the same as in Scheme 3 (here: $j = 10 \text{ mA cm}^{-2}$).

3 Conclusions

In summary, the present study shows that the PC-DMC system can be a sustainable replacement for problematic aprotic solvents frequently used in electrochemistry, i.e., DMF, AN, and DCM. Both PC and DMC are highly stable to both anodic oxidation and cathodic reduction, which makes them versatile for a wide range of transformations. Using the examples of cathodic ketone reduction and anodic diaryl iodonium synthesis, it has been demonstrated that conversions requiring very negative or positive potentials can proceed selectively in PC-DMC on a preparative scale. The obtained yields are comparable to those reported in the literature for DMF and AN, respectively.

An interesting feature of the binary solvent system is the possibility of modifying the physicochemical properties such as viscosity, polarity, and conductivity by simply changing the PC-DMC ratio. Electroanalytical studies on TEMPO-catalyzed alcohol oxidation showed how this ratio affects the diffusion rate of the catalyst and its redox potential. As a result of these influences, a clear dependence of the current density on the PC-DMC composition was observed, whereby the rate of alcohol oxidation decreases continuously with increasing PC content. Based on these results, a new protocol for TEMPO-catalyzed alcohol oxidation was developed, which stands out due to its simplicity and resource efficiency (i.e., undivided cell, galvanostatic mode, low supporting electrolyte loading), and is applicable to benzylic, allylic, and even aliphatic alcohols.

A remaining challenge is the high boiling point of PC, which may complicate the workup of the reaction mixture. In the case of our diaryl iodonium synthesis, for example, separation of the product was achieved by simply passing the electrolyte mixture through silica gel. In view of the numerous applications of PC and DMC in conventional organic synthesis, various approaches have proven useful, including crystallization, solvent stripping, or extraction methods.⁴¹ The PC-DMC system therefore remains promising despite this critical point. Consequently, we encourage readers with a focus on electrochemistry to include

the PC-DMC system in solvent screenings for future reaction developments. Likewise, physical and theoretical chemists are urged to support with a better understanding of solvation properties of the PC-DMC system.

Author Contributions

Investigations in the reactions, development of methodology and writing of the original draft were done by A. Prudlik, J. I. Bargadi, A. Matei. A. Scherkus assisted in conducting the experiments and writing. S. Beil and R. Francke supervised the research and reviewed and edited the draft. Conceptualization was carried out by R. Francke.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Financial support by the German Research Foundation (DFG Heisenberg Program, FR 3848/4-1 and Individual Research Grant, FR 3848/2-2) is gratefully acknowledged. The authors thank Anika Wilhelms (Institute of Chemistry, Rostock University) for conducting the viscosity measurements and Stefanie Perdomo (Stratingh Institute for Chemistry, University of Groningen) for initial testing of alcohol oxidation conditions. JIB acknowledges financial support by the Alexander von Humboldt Foundation.

Notes and references

‡ Shown results in Figures 1 - 3 are average values of at least 2 measurements. Since the statistic error in the determination of the potential window (Figure 1) is $<0.025 \text{ V}$ in all cases, error bars have been omitted. In the case of viscosity determinations (Figure 2), the measurements were automatically repeated until the results are within a fixed error limit.

References

1. P. Anastas and N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 301-312.
2. H. J. Schäfer, *C. R. Chim.*, 2011, **14**, 745-765.
3. B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma and R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.*, 2010, **12**, 2099-2119.
4. M. Yan, Y. Kawamata and P. S. Baran, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 13230-13319.
5. A. Wiebe, T. Gieshoff, S. Mohle, E. Rodrigo, M. Zirbes and S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 5594-5619.
6. S. B. Beil, D. Pollok and S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 14750-14759.
7. R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2022, **36**, 101111.
8. R. Francke, *Chimia*, 2020, **74**, 49.
9. Y. Yuan and A. Lei, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 802.
10. T. Broese, A. F. Roesel, A. Prudlik and R. Francke, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 7483-7487.
11. B. Schille, N. O. Giltzau and R. Francke, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 422-426.
12. R. Francke and R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 2492-2521.

Journal Name

ARTICLE

13. L. F. T. Novaes, J. Liu, Y. Shen, L. Lu, J. M. Meinhardt and S. Lin, *Chem. Soc. Rev.*, 2021, **50**, 7941-8002.
14. T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi and T. Fuchigami, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 2757-2760.
15. N. Mohebbati, A. Prudlik, A. Scherkus, A. Gudkova and R. Francke, *ChemElectroChem*, 2021, **8**, 3837-3843.
16. A. Prudlik, N. Mohebbati, L. Hildebrandt, A. Heck, L. Nuhn and R. Francke, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e202202730.
17. B. Johnson, R. Francke, R. D. Little and L. A. Berben, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 6493-6498.
18. A. Das and S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 8892-8897.
19. D. P. Hickey, R. D. Milton, D. Chen, M. S. Sigman and S. D. Minter, *ACS Catalysis*, 2015, **5**, 5519-5524.
20. M. C. Leech and K. Lam, *Nat. Rev. Chem.*, 2022, **6**, 275-286.
21. C. M. Alder, J. D. Hayler, R. K. Henderson, A. M. Redman, L. Shukla, L. E. Shuster and H. F. Sneddon, *Green Chem.*, 2016, **18**, 3879-3890.
22. F. P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T. H. M. Petchey, J. H. Clark, T. J. Farmer, A. J. Hunt, C. Robert McElroy and J. Sherwood, *Sustain. Chem. Process.*, 2016, **4**.
23. D. Prat, J. Hayler and A. Wells, *Green Chem.*, 2014, **16**, 4546-4551.
24. D. Prat, A. Wells, J. Hayler, H. Sneddon, C. R. McElroy, S. Abou-Shehada and P. J. Dunn, *Green Chem.*, 2016, **18**, 288-296.
25. A. Wypych and G. Wypych, in *Databook of Solvents (Second Edition)*, eds. A. Wypych and G. Wypych, ChemTec Publishing, 2019, DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-927885-45-1.50005-8>, pp. 17-798.
26. M. N. Roy, L. Sarkar and R. Dewan, *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2010, **24**.
27. S. Schrödle, G. Annat, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, R. Buchner and G. Hefter, *Chem. Commun.*, 2006, DOI: 10.1039/B602209J, 1748-1750.
28. A. G. Kontos, M. Fardis, M. I. Prodromidis, T. Stergiopoulos, E. Chatzivasiloglou, G. Papavassiliou and P. Falaras, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, **8**, 767-776.
29. C. Mialkowski, A. Chagnes, B. Carré, D. Lemordant and P. Willmann, *J. Chem. Thermodyn.*, 2002, **34**, 1847-1856.
30. J. Barthel and M. Kleebauer, *J. Solution Chem.*, 1991, **20**, 977-993.
31. E. Hawlicka and R. Grabowski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 486-489.
32. R. Schmid, *J. Solution Chem.*, 1983, **12**, 135-152.
33. J. M. Ramos-Villasenor, J. Sotelo-Gil, S. E. Rodil and B. A. Frontana-Urbe, *Faraday Discuss.*, 2023, **247**, 182-194.
34. K. L. Wilson, J. Murray, C. Jamieson and A. J. B. Watson, *Org. Biomol. Chem.*, 2018, **16**, 2851-2854.
35. K. L. Wilson, A. R. Kennedy, J. Murray, B. Greatrex, C. Jamieson and A. J. B. Watson, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2016, **12**, 2005-2011.
36. G. Moumouzias, G. Ritzoulis, D. Siapkias and D. Terzidis, *J. Power Sources*, 2003, **122**, 57-66.
37. S. H. Pyo, J. H. Park, T. S. Chang and R. Hatti-Kaul, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.*, 2017, **5**, 61-66.
38. K. X. T. Richard Jow, Oleg Borodin, Makoto Ue, *Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, 2014.
39. E. Lust, A. Jänes and M. Arulepp, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **562**, 33-42.
40. C. C. Truong, D. K. Mishra and V. Mishra, in *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*, eds. Inamuddin, R. Boddula, M. I. Ahamed and A. M. Asiri, Elsevier, 2021, DOI: 10.1016/b978-0-12-819721-9.00010-8, pp. 253-275.
41. B. Schaffner, F. Schaffner, S. P. Verevkin and A. Börner, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4554-4581.
42. J. S. Bello Forero, J. A. Hernández Muñoz, J. Jones Junior and F. M. da Silva, *Curr. Org. Synth.*, 2016, **13**, 834-846.
43. M. A. Rasool, P. P. Pescarmona and I. F. J. Vankelecom, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**, 13774-13785.
44. H. L. Parker, J. Sherwood, A. J. Hunt and J. H. Clark, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2014, **2**, 1739-1742.
45. J. Seidler, A. Roth, L. Vieira and S. R. Waldvogel, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2023, **11**, 390-398.
46. C. Reichardt, *Chem. Rev.*, 1994, **94**, 2319-2358.
47. V. Saini and R. Kumar, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 16981-16989.
48. H. Langhals, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1982, **21**, 724-733.
49. G. Wittstock, *Lehrbuch der Elektrochemie: Grundlagen, Methoden, Materialien, Anwendungen*, John Wiley & Sons, 2023.
50. M. F. Semmelhack, C. S. Chou and D. A. Cortes, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 4492-4494.
51. J. E. Nutting, M. Rafiee and S. S. Stahl, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 4834-4885.
52. C. Costentin and J.-M. Savéant, *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: an electrochemical approach to electron transfer chemistry*, Wiley, 2019.
53. J. Zhang, H. Ying, Y. Zhang, J. Yao and H. Li, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2023, **127**, 5899-5904.
54. I. Noviantri, K. N. Brown, D. S. Fleming, P. T. Gulyas, P. A. Lay, A. F. Masters and L. Phillips, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 6713-6722.
55. N. G. Tsierkezos and U. Ritter, *J. Appl. Electrochem.*, 2010, **40**, 409-417.
56. L. Wang, X. Zhang, R. Y. Xia, C. Yang, L. Guo and W. J. Xia, *Synlett*, 2022, **33**, 1302-1308.
57. A. Osumah, J. Magolan and K. V. Waynant, *Tetrahedron Lett.*, 2019, **60**, 151203.
58. E. A. Merritt and B. Olofsson, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 9052-9070.
59. A. Yoshimura and V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 3328-3435.
60. P. Villo and B. Olofsson, in *Patai's Chemistry of Functional Groups*, DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470682531.pat0950>, pp. 1-61.
61. M. J. Peacock and D. Pletcher, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, D37.
62. K. Watts, W. Gattrell and T. Wirth, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2011, **7**, 1108-1114.
63. M. Elsherbini and W. J. Moran, *Org. Biomol. Chem.*, 2021, **19**, 4706-4711.
64. A. Scherkus, A. Gudkova, B. Müller, T. Bystron and R. Francke, *manuscript submitted*, 2024.