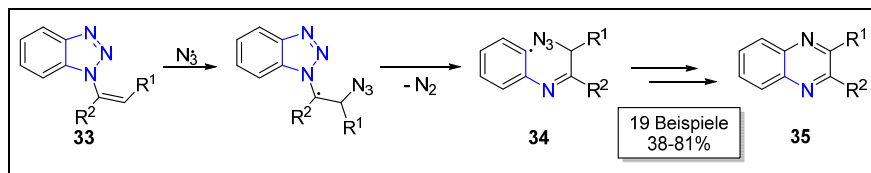


## 2 Ergebnisse und Diskussion

### 2.1 Versuche der Synthese von *N*-heterozyklischen Verbindungen durch photokatalytische Stickstoffeliminierung von *N*-Phenylsulfonylbenzotriazol (37)

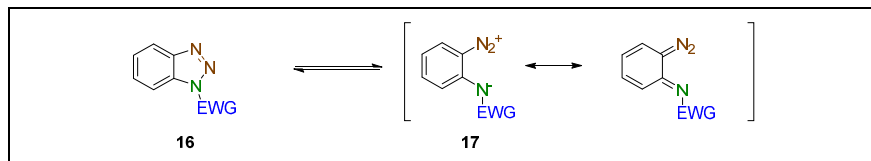
#### 2.1.1 Idee und Motivation

Die Eigenschaften der in der Einleitung beschriebenen Benzotriazole sollten zur Durchführung von Photoredoxkatalysen ausgenutzt werden. 2015 berichteten Shi *et al.* von einer Öffnung des 1,2,3-Triazolrings von Benzotriazolen durch eine intermolekulare radikalische Addition von Aziden an Vinylbenzotriazole.<sup>1</sup> Die Erzeugung eines Radikals in der  $\alpha$ -Position des  $N^1$ -Atoms des Vinylbenzotriazols **33** bedingte die Bildung des offenkettigen Azides **34**, welches nach Stickstoffeliminierung zu Chinoxalinen **35** rezykliert (Schema 14).



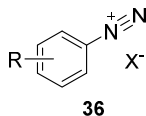
**Schema 14:** Radikalische Ringöffnung von Benzotriazolen.

Es ist außerdem bekannt, dass elektronenziehende Funktionalitäten am  $N^1$ -Atom des Benzotriazols tautomere Diazoniumintermediate **17** ermöglichen (Schema 15).



**Schema 15:** Ringöffnung unter Bildung von Diazoniumintermediaten **17**.

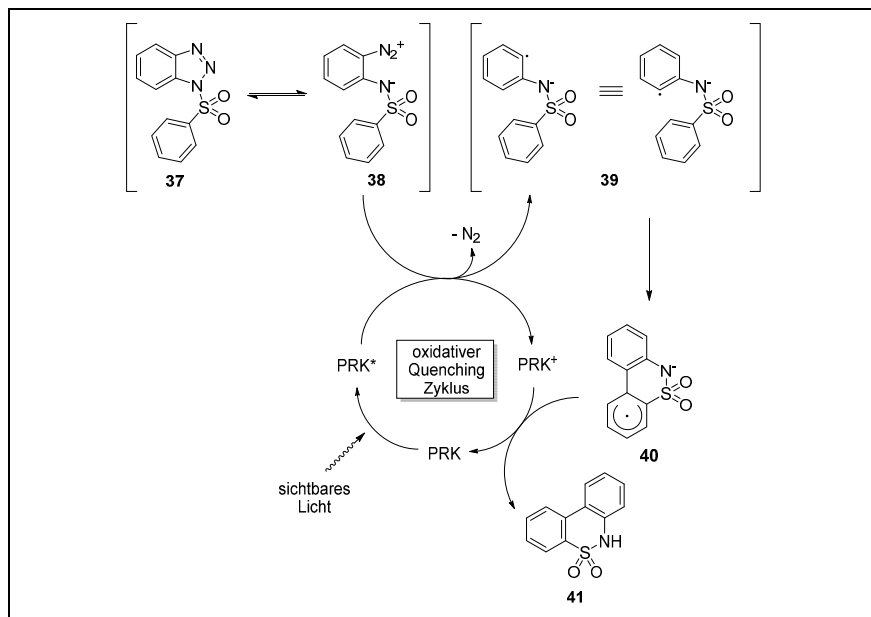
<sup>1</sup> X. Shi, Y. Su, J. L. Petersen, T. L. Gregg, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1208.



**Abbildung 7:** Ringöffnung unter Bildung von Diazoniumintermediaten **17**.

Die Verwendung von Aryldiazoniumsalzen **36** als oxidativer Quencher in Photoredoxkatalysen wurde bereits ausführlich in der Literatur beschrieben (Abb. 7).<sup>2</sup> Allerdings neigen Aryldiazoniumsalze zur thermischen Zersetzung. Die Herstellung dieser Salze im größeren Maßstab ist nicht ungefährlich.

Es wurde daher geplant, Benzotriazole mit elektronenziehenden Substituenten (**16**), welche durch eine mögliche Ringöffnung Diazoniumintermediate bilden könnten, als synthetische Äquivalente von Aryldiazoniumsalzen in klassischen photoredoxkatalysierten Meerwein-Arylierungen zu verwenden. Das Diazoniumintermediat **17** könnte als oxidativer Quencher fungieren.



**Schema 16:** Postulierter Mechanismus der photokatalysierten Pschorr-Zyklisierung von *N*-Phenylsulfonfylbenzotriazol (**37**).

<sup>2</sup>

B. König, D. P. Hari, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4734.

Das hierdurch entstehende hochreaktive Phenylradikal sollte eine Vielzahl synthetischer Transformationen ermöglichen. Als Testsubstrat wurde *N*-Phenylsulfonylbenzotriazol (**37**) ausgewählt. Im Falle einer Ringöffnung des Benzotriazols wurde gemäß dem postulierten Mechanismus (Schema 16) die Bildung des 1,2-Thiazins **41** in einer Pschorr-Zyklisierung erwartet.<sup>3</sup> Nach Ringöffnung des Benzotriazols **37** würde das Diazoniumintermediat **38** gebildet werden. Dieses sollte als oxidativer Quencher des durch Lichteinstrahlung angeregten Photokatalysators fungieren, sodass nach Stickstoffeliminierung das Phenylradikal **39** und der oxidierte Photokatalysator im Grundzustand erhalten werden sollten. In einer intramolekularen radikalischen Substitution würde das mesomeriestabilisierte Phenylcyclohexadienylradikal **40** gebildet werden, welches über eine Enelektronenoxidation den Photokatalysator regenerieren würde. Die Deprotonierung von **40** führt unter Rearomatisierung zur Bildung des Produktes **41**. Alternativ wäre ein radikalischer Kettenfortpflanzungsmechanismus mit Initiierung durch Photoredoxkatalyse denkbar.<sup>4</sup>

### 2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Das hergestellte *N*-Phenylsulfonylbenzotriazol (**37**) wurde einer Reihe von Reaktionsbedingungen unter Verwendung verschiedener Photokatalysatoren ausgesetzt (Tab. 3). Das gewünschte Produkt **41** konnte in einem ersten Versuch unter Verwendung des Katalysators  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})](\text{PF}_6)_3$  in MeCN als Lösungsmittel mit einer Ausbeute von 4% erhalten werden (Eintrag 1). Die Bestimmung der Ausbeute wurde mittels quantitativer GC-FID Analyse durch eine zuvor durchgeführte externe Kalibrierung des Produktes **41** unter Verwendung von Mesitylen als internem Standard durchgeführt. Das Produkt **41** wurde hierfür in einer zweistufigen Synthesesequenz hergestellt (vgl. 4.3.1). Neben dem Produkt **41** konnte mittels GC-MS Analyse ebenfalls die Bildung des Sulfonamids **42** und des Carbazols **43** beobachtet werden. Die Bildung des Sulfonamids **42** lässt auf einen Wasserstoffatom-Transfer zwischen dem Phenylradikal **39** und dem Lösungsmittel Acetonitril schließen. Die Bildung des Carbazols **43** lässt sich durch die Eliminierung von Stickstoffdioxid ausgehend vom 1,2-Thiazins **41** erklären. Um das Vorliegen eines photokatalysierten Prozesses zu verifizieren, wurden die entsprechenden Kontrollreaktionen (kein Photokatalysator bzw. kein Licht) durchgeführt (Einträge 2 und 3). Bei längerer Reaktionszeit wurde die Zersetzung des Startmaterials festgestellt (Eintrag 4). Die hierbei gebildeten Produkte konnten nicht identifiziert werden. Eine Erhöhung der Lichtintensität (Super-Box, 6 x 5 W LEDs) führte zur Bildung der Produkte **41**, **42** und **43** in Spuren (Eintrag 5). Die Verwendung von *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  als Katalysator führte zur

<sup>3</sup> T. Cohen, A. H. Lewin, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 3844.

<sup>4</sup> T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nature Chem.* **2011**, 2, 527.

Entschützung des Startmaterials (Eintrag 6). Gleiches wurde bei erhöhter Temperatur während der Bestrahlung beobachtet (Einträge 7 und 8). Die Durchführung der Reaktion unter Verwendung des organischen Farbstoffes Eosin Y führte zur Bildung der Produkte **41**, **42** und **43** in Spuren (Eintrag 9). Bei der Verwendung von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  wurde keinerlei Reaktivität mittels GC-MS identifiziert (Eintrag 10). Neben den hier aufgeführten Photoredoxkatalysen sind weitere Reaktionen durchgeführt worden (vgl. 4.3.2). In allen Fällen wurde entweder die Zersetzung des Startmaterials, Reaktionen mit dem Lösungsmittel oder die Bildung der Produkte **41**, **42** und/oder **43** in Spuren beobachtet.

**Tabelle 3:** Ausgewählte Resultate zu den durchgeführten Photoredoxreaktionen zur Untersuchung der anvisierten Pschorr-Zyklisierung unter Ringöffnung des *N*-Phenylsulfonfylbenzotriazols (**37**).

Eintrag	Photokatalysator (Mol-%)	T	Zeit	Lichtquelle	Ergebnis
1	$[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ (2.5)	RT	15 h	Blaue LEDs	Spuren von <b>42</b> und <b>43</b> , 4% <b>41</b> , viel <b>37</b>
2	$[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ (2.5)	RT	15 h	Kein Licht	<2% <b>41</b> , viel <b>37</b>
3	/	RT	15 h	Blaue LEDs	<2% <b>41</b> , viel <b>37</b>
4 <sup>[a]</sup>	$[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ (2.5)	RT	84 h	Blaue LEDs	Zersetzung von <b>37</b>
5	$[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ (2.5)	RT	15 h	Super-Box	Spuren von <b>41</b> , <b>42</b> und <b>43</b> , <b>37</b>
6	<i>fac</i> - $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (5.0)	RT	12 h	Blaue LEDs	<b>37</b> und Bt
7 <sup>[b]</sup>	<i>fac</i> - $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (5.0)	70 °C	14 h	Blaue LED	Kein <b>37</b> , aber Bt
8 <sup>[b]</sup>	<i>fac</i> - $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ (5.0)	50 °C	16 h	Blaue LED	Kein <b>37</b> , aber Bt
9	Eosin Y (2.5)	RT	11 h	Grüne LEDs	Spuren von <b>41</b> , <b>42</b> und <b>43</b> , <b>37</b>
10	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (2.5)	RT	13 h	Blaue LEDs	<b>37</b>

Allgemeine Reaktionsbedingungen: *N*-Phenylsulfonfylbenzotriazol (**37**) (0.1 mmol, 1.0 Äquiv.), Photoredoxkatalysator (2.5–5 µmol, 2.5–5.0 Mol-%), Lösungsmittel (1 mL, 0.10 M), Temperatur, Reaktionszeit, Lichtquelle. Die Reaktionsmischung wurde qualitativ mittels GC-MS analysiert. Die angegebenen Ausbeuten wurden durch GC-FID Analyse bestimmt. [a] Reaktion wurde im größeren Ansatz durchgeführt (0.5 mmol **37**). [b] Durchgeführt unter Verwendung einer speziellen Apparatur mit nur einer blauen LED (5W).

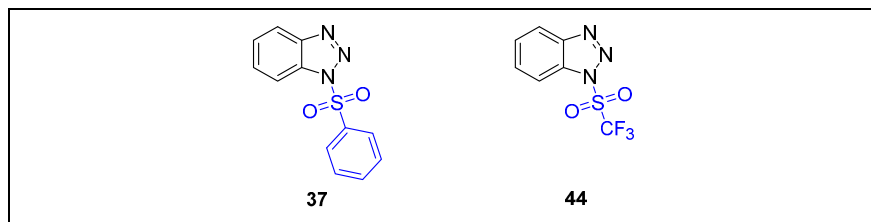
### 2.1.3 Schlussfolgerungen

Unter Verwendung von  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  und Acetonitril als Lösungsmittel wurde das Pschorr-Zyklisierungs Produkt **41** in geringer Ausbeute erhalten. Versuche, dieses Resultat durch Variation der Reaktionsbedingungen zu erhöhen, waren nicht erfolgreich. Es ist denkbar, dass unter den verwendeten Reaktionsbedingungen keine Ringöffnung des *N*-Phenylsulfonylbenzotriazols **37** stattgefunden hat.

## 2.2 Photoredoxkatalysierte Stickstoffeliminierung mit anschließender Styrol-Insertion zur Synthese von Indolinen

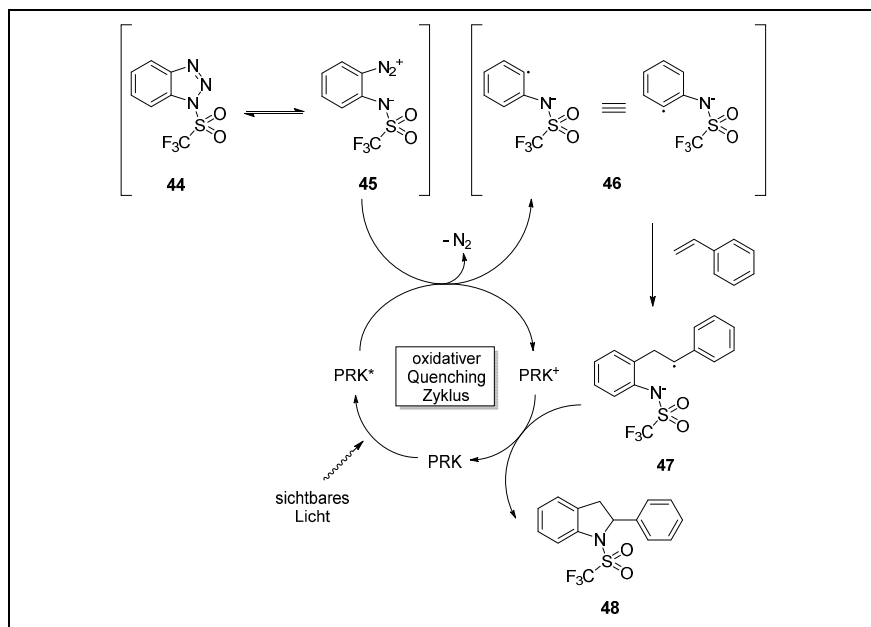
### 2.2.1 Idee und Motivation

Im Rahmen der photoredoxkatalysierten Pschorr-Zyklisierung konnten keine zufriedenstellenden Ausbeuten des Produktes erhalten werden (vgl. Tab. 3). Es wurde postuliert, dass die Ringöffnung des 1,2,3-Triazolrings zum Aryldiazoniumsalz unter den Reaktionsbedingungen nicht stattfand. Die Tendenz der Ringöffnung sollte durch die Einführung elektronegativer Substituenten am  $\text{N}^1$ -Atom zunehmen. Daher wurde geplant die Phenylsulfonylfunktionalität von **37** mit der stärker elektronenziehenden Trifluormethylsulfonylfunktionalität zu **44** zu ersetzen (Abb. 8).



**Abbildung 8:** *N*-Phenylsulfonylbenzotriazol (**37**) und *N*-((Trifluormethyl)-sulfonyl)-benzotriazol (**44**).

Es wurde geplant *N*-((Trifluoromethyl)sulfonyl)benzotriazol (**44**) als Testreaktion unter Photoredoxkatalyse in Anwesenheit von Styrol zu 2-Phenyl-1-((Trifluormethyl)sulfonyl)indolin (**48**) umzusetzen. Der postulierte Mechanismus ist in Schema 17 zu finden. Nach Ringöffnung vom **44** unter Bildung des Aryldiazoniumsalzes **45** sollte dieses den angeregten Zustand des Photoredoxkatalysators



**Schema 17:** Postulierter Mechanismus zur anvisierten photoredoxkatalysierten Synthese von 2-Phenyl-1-((Trifluormethyl)sulfonyl)indolin (**48**).

oxidativ quenchen. Unter Stickstoffeliminierung würde das reaktive Phenylradikal **46**, sowie die oxidierte Spezies des Photokatalysators im Grundzustand erhalten werden. Durch radikalische Addition des Phenylradikals an die Alken-Funktionalität des Styrols würde das im Vergleich zum Phenylradikal wesentlich stabilere Benzylradikal **47** erhalten werden. In einen anschließenden Eielektronentransfer zwischen oxidiertem Photokatalysator und **47** würde der photokatalytische Zyklus geschlossen und **48** erhalten werden.

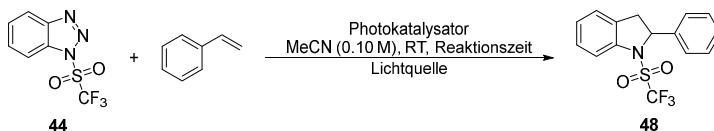
### 2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

1-((Trifluormethyl)sulfonyl)benzotriazol (**44**) wurde gemäß der Literatur hergestellt und als Edukt in den Photoreaktionen eingesetzt.<sup>5</sup> In einer ersten Reaktion unter Verwendung von  $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$  konnten lediglich Spuren des gewünschten Produktes **48** identifiziert werden (Eintrag 1 in Tab. 4). Bei Verwen-

<sup>5</sup>

A. R. Katritzky, J.-L. Moutou, Z. Yang, *Synlett* **1995**, 1, 99.

**Tabelle 4:** Durchgeführte Photoredoxreaktionen zur Untersuchung der Bildung von 2-Phenyl-1-((Trifluormethyl)sulfonyl)indolin (**48**) aus 1-((Trifluormethyl)sulfonyl)benzotriazol (**44**) und Styrol.



Eintrag	Photokatalysator	Mol-% PRK	Additiv	Zeit	Licht- quelle	Ausbeute <b>48</b>
1	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	2.5	/	11 h	Blaue LEDs	Spuren
2	[Ir(dF(CF <sub>3</sub> )ppy) <sub>2</sub> (dtbbpy)]PF <sub>6</sub>	2.5	/	11 h	Blaue LEDs	/
3 <sup>[a]</sup>	/	/	/	12 h	Blaue LEDs	/
4	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	2.5	/	12 h	/	/
5	Eosin Y	2.5	/	11 h	Grüne LEDs	Spuren
6	Eosin Y	2.5	HCO <sub>2</sub> H <sup>[b]</sup>	13 h	Grüne LEDs	Spuren
7 <sup>[c]</sup>	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	2.5	/	13 h	Blaue LEDs	Spuren

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1-((Trifluormethyl)sulfonyl)benzotriazol (0.1 mmol, 1.0 Äquiv.), Styrol (0.5 mmol, 5.0 Äquiv.), *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] (2.5-5 µmol, 2.5-5.0 Mol-%), MeCN (1 ml, 0.10 M), Raumtemperatur, Reaktionszeit, Lichtquelle. Die Reaktion wurde mittels qualitativer GC-Massenspektroskopie analysiert. [a] Mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie wurden 6% des Startmaterials **44** nach der Reaktion identifiziert. [b] Zur Einstellung des pH-Werts. [c] 1 Äquiv. Styrol und 5 Äquiv. **44** verwendet.

dung des Katalysators [Ir(dF(CF<sub>3</sub>)ppy)<sub>2</sub>(dtbbpy)]PF<sub>6</sub>, welcher im Vergleich zu [Ru(bpy)<sub>3</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> ein höheres Reduktionspotential besitzt und somit im Rahmen des oxidativen Quenching-Zyklus besser geeignet sein sollte, konnte keine Bildung des Produktes identifiziert werden (Eintrag 2). Der Grund der fehlenden Produktbildung wurde durch die Durchführung der Kontrollreaktionen (kein Photokatalysator, aber Licht) ersichtlich. Nach Ende der Reaktion konnten mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie unter Verwendung eines internen Standards lediglich 6% des Startmaterials identifiziert werden (Eintrag 3). 1-((Trifluormethyl)sulfonyl)benzotriazol (**44**) wurde durch die Bestrahlung mit blauem Licht in einen angeregten Zustand überführt, von welchem aus ungewünschte Nebenreaktionen ablaufen könnten. Es wurde vermutet, dass das Edukt **44** möglicherweise keine Absorptionsbande im Bereich des grünen Lichts besitzen könnte. Allerdings konnte auch bei Verwendung von grünem Licht in Kombination mit Eosin Y als Katalysator das gewünschte Produkt **48** lediglich in Spuren identifiziert

werden (Eintrag 5). Im GC-Massenspektrum waren lediglich Spuren des Startmaterials erkennbar. Es lässt sich vermuten, dass **44** ebenfalls eine Absorptionsbande im Wellenlängenbereich der verwendeten grünen LEDs besitzt. Da von einer starken pH-Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von Eosin Y berichtet worden ist, wurde die Reaktion unter an sonst gleichen Bedingungen wiederholt und Ameisensäure zur Azidifizierung hinzugefügt.<sup>6</sup> Abermals konnten lediglich Spuren des Produktes **48** identifiziert werden (Eintrag 6). Bei einem Wechsel der Stöchiometrie zu 1 Äquiv. Styrol und 4 Äquiv. des Benzotriazols **44** unter Verwendung von  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  wurden Spuren des Produktes festgestellt (Eintrag 7).

### 2.2.3 Schlussfolgerungen

Die photoredoxkatalysierte Synthese von 2-Phenyl-1-((Trifluormethyl)sulfonyl)indolin (**48**) aus 1-((Trifluormethyl)sulfonyl)benzotriazol (**44**) und Styrol war nicht erfolgreich. Das Startmaterial **44** weist Absorptionsbanden im blauen und grünen Wellenlängenbereich des sichtbaren Spektrums auf, sodass eine photochemische Anregung und anschließend unerwünschte Nebenreaktionen stattfinden. Die Verwendung von Edukten mit Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich des zur Bestrahlung verwendeten Lichts in photoredoxkatalytischen Transformationen ist generell mit Schwierigkeiten verbunden. Die Aufnahme des Absorptionsspektrums von **44** könnte die Identifikation geeigneter Wellenlängenbereiche zur Bestrahlung ermöglichen.

## 2.3 Lumineszenzlöschungs-Screening zur Identifizierung neuer Quencher für Photoredoxreaktionen

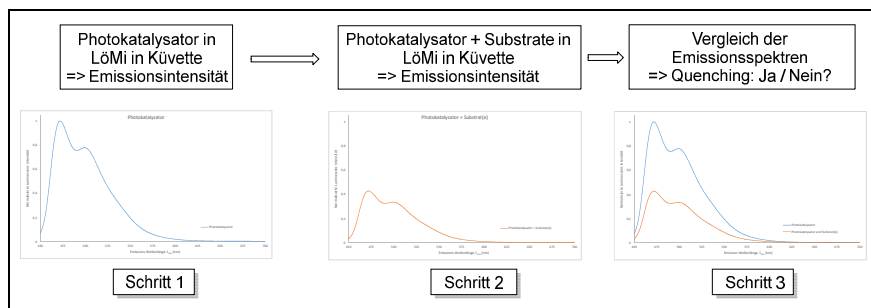
### 2.3.1 Idee und Motivation

In der Photoredoxkatalyse werden Lumineszenzlöschungs-Experimente üblicherweise im Rahmen einer mechanistischen Untersuchung zur Identifizierung des Quenchers des angeregten Photokatalysators durchgeführt. Im Zuge dieses Prozesses wird durch die Variation der Konzentration des Quenchers bei gleichbleibender Photokatalysatorkonzentration die Stern-Volmer-Konstante bestimmt, welche die Sensitivität eines Photokatalysators gegenüber einem spezifischen Quencher beschreibt (s. 1.2). Von einem mechanistischen Standpunkt aus be-

---

<sup>6</sup> A. J. von Wangelin, M. Majek, F. Filace, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 981.





**Abbildung 9:** Grundablaufarbeitsschritte des Lumineszenzlöschungs-Screening.

trachtet, wird in Lumineszenzlöschungs-Experimenten daher evaluiert, ob ein Substrat den durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht angeregten Zustand des Photokatalysators durch dynamisches Quenching (oder Energietransfer) strahlungslos in den oxidierten oder reduzierten Grundzustand überführen kann. Es wird somit der mechanistische Schlüsselschritt der Initiierung des photokatalytischen Zyklus betrachtet. Ist ein kollisionales Quenching des angeregten Photokatalysators durch das jeweilige Substrat nicht möglich, so kann die gewünschte Reaktion aufgrund der fehlenden Initiierung des katalytischen Zyklus nicht ablaufen. Das Quenching ist essenzielle Voraussetzung für den Erhalt von Reaktivität in Photoredoxreaktionen.

Interessanterweise ist die Anzahl der bekannten Quencher, welche in Photoredoxreaktionen verwendet worden sind, recht gering.<sup>15</sup> Aus diesem Grund entwickelten Dr. M. Hopkinson und Dr. A. Gómez Suárez die Grundidee einer mechanistisch basierten Screening-Methode zur Entdeckung von organischen Substraten, welche für die Durchführung von Photoredoxreaktionen geeignet sind. Basierend auf etablierten Lumineszenzlöschungs-Techniken, sollte der Schlüsselschritt von Photoredoxreaktionen, das Quenching, einer Vielzahl von möglichen Substraten mit Hilfe dieser Screening-Methode fokussiert werden. Die identifizierten Quencher sollten dann in einem nächsten Schritt zur Entwicklung von photokatalytischen Transformationen verwendet werden.

Die geplanten Grundablaufarbeitsschritte zur Identifizierung neuartiger Quencher unter Verwendung des Lumineszenzlöschungs-Screenings sind in Abb. 9 dargestellt.

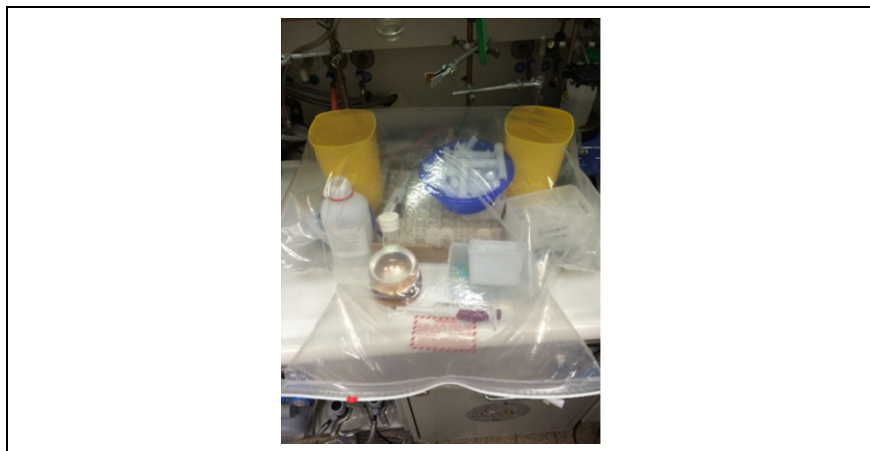
In einem ersten Schritt wird das Emissionsspektrum einer niedrigkonzentrierten Lösung des Photokatalysators durch Bestrahlung mit Licht einer spezifischen Wellenlänge (Anregungswellenlänge) unter Zuhilfenahme eines einfachen Fluoreszenzspektroskops bestimmt. Sowohl der Photokatalysator als auch das Lö-

sungsmittel können beliebig variiert und an die jeweils zu screenenden Substrate angepasst werden. Im zweiten Schritt wird dann der Photokatalysator in der gleichen Konzentration wie in Schritt 1 zusammen mit den jeweiligen Substraten in die Küvette gegeben und das Emissionsspektrum bestimmt. Ein Vergleich der Emissionsintensitäten der Spektren des Schrittes 1 und 2 ermöglicht dann die Identifikation des Ablaufs eines Quenchings. Im Falle eines Quenchings bei gleichzeitiger Zugabe von mehreren Substraten, könnten die jeweiligen Quencher durch die Durchführung einer Dekonvolution identifiziert werden.

### 2.3.2 Entwicklung des Lumineszenzlöschungs-Screenings

In ersten Screeningexperimenten sollte der Grundablauf und die Durchführbarkeit der Screening-Methode überprüft werden. Als Katalysator wurde der Komplex  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  ausgewählt. Dieser besitzt ein hohes Oxidations- und Reduktionspotential im angeregten Zustand (vgl. Tab. 1). Somit ist die simultane Identifizierung von reduktiven und oxidativen Quenchern möglich. Die verwendete Konzentration des Photokatalysators in der Küvette betrug  $10\ \mu\text{M}$ . Acetonitril wurde aufgrund der guten Löseeigenschaften und der mäßigen Flüchtigkeit als Lösungsmittel verwendet. Im Rahmen des Schrittes 2 wurden 2.500 Äquivalente der jeweiligen Substrate in die Küvette hinzugefügt (25 mM). Durch die Addition von 2.500 Äquivalenten sollten gute Quencher, welche allgemein für die Durchführung von photoredoxkatalysierten Transformationen benötigt werden, identifizierbar sein. Die Küvetten wurden mit Acetonitril jeweils auf ein Gesamtvolumen von 1 mL aufgefüllt.

Erste Experimente wurden in nicht entgasten Lösungsmitteln und in Anwesenheit des konkurrierenden Quenchers Sauerstoff durchgeführt. Bekannte Quencher, wie z. B. Styrol und auch einige der später neu identifizierten Quencher, konnten unter Verwendung des Screenings auch unter diesen Bedingungen identifiziert werden. Es zeigte sich allerdings, dass mäßige Quencher in Anwesenheit von Sauerstoff mit Hilfe dieses Screenings nicht identifiziert werden können und auch die Identifizierung einer in der Küvette gebildeten quenchenden Substratkombination nur schwer möglich ist. Außerdem war durch die hohe benötigte Detektorspannung des Fluoreszenzspektroskops, nötig aufgrund der Anwesenheit des konkurrierenden Sauerstoffs, die Hintergrundemission der jeweiligen Substrate im Spektrum stark ausgeprägt. Folglich wurden entgaste Lösungsmittel eingesetzt und eine nahezu sauerstofffreie Atmosphäre wurde durch die Verwendung eines Glovebags unter Argon gewährleistet (Abb. 10). Sämtliches Pipettieren wurde innerhalb des Glovebags durchgeführt. Küvetten wurden innerhalb des Glovebags durch einen Stopper und unter Verwendung von Parafilm luftdicht verschlossen und nur innerhalb des Glovebags geöffnet und gereinigt.



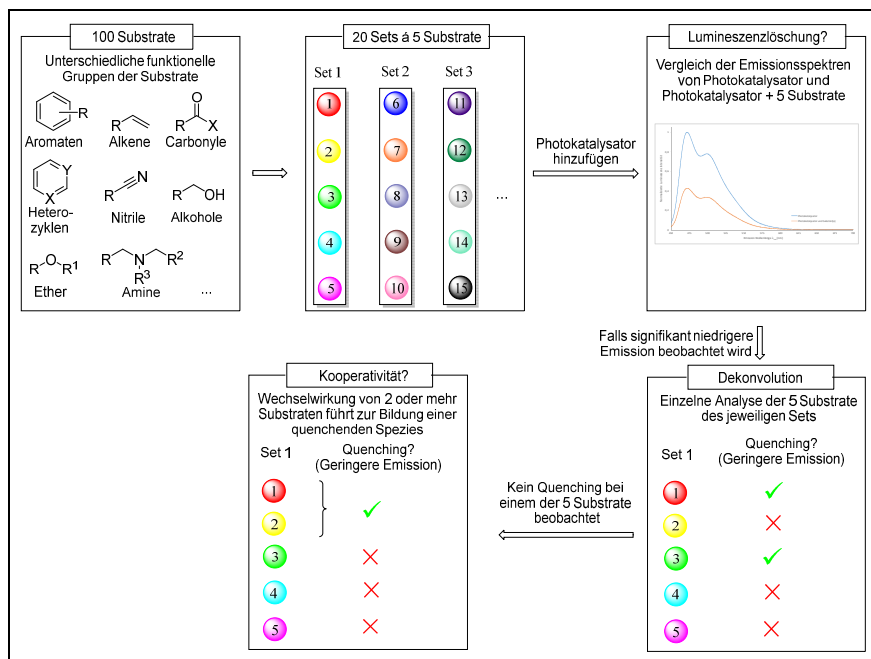
**Abbildung 10:** Glovebag unter Argonatmosphäre zur Präparation der Küvetten im Rahmen des Screenings.

Unter Verwendung dieser Screeningbedingungen konnte eine konstante Emissionsintensität des Photokatalysators bei Analyse unterschiedlicher Katalysatorlösungen beobachtet werden, sodass eine Reproduzierbarkeit der Grundemissionsintensität gewährleistet werden konnte. Substrate, die sich nicht vollständig in Acetonitril lösen, wurden nicht verwendet. Um die Streuung durch vorhandene Partikel, welche zu einer niedrigeren Emissionsintensität führt, auszuschließen, wurden sämtliche Katalysator- oder Substratlösungen vor Verwendung unter Benutzung von Whatmanspritzenfiltern gefiltert.

### 2.3.3 Lumineszenzlöschungs-Screening von 100 Substraten

#### 2.3.3.1 Planung und Vorgehensweise

Nachdem die zu verwendeten Screeningbedingungen und der generelle Ablauf des Screenings durch vorherige Untersuchungen optimiert worden sind, sollten nun 100 Substrate unter Zuhilfenahme der mechanistischen Lumineszenzlöschungs-Methode zur Identifizierung neuer Quencher verwendet werden. Die Substrate wurden so gewählt, dass ein repräsentativer Auszug verschiedener funktioneller Gruppen im Rahmen des Screenings abgedeckt wird. Eingeschränkt wurde diese Auswahl durch die Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel, da nicht alle der ausgewählten Substrate hinreichend löslich sind. Darüber hinaus wurde auf die Verwendung hoch toxischer Substrate aufgrund



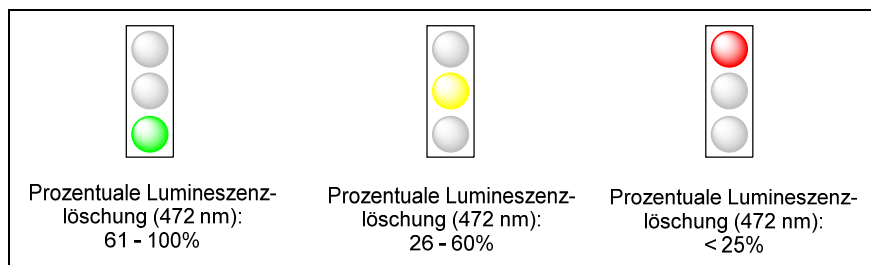
**Abbildung 11:** Ablauf des Screenings von 100 Substraten.

einer möglichen Exposition verzichtet. Zwei bekannte Quencher, Styrol<sup>7</sup> und Diisopropylethylamin,<sup>8</sup> wurden in die Auswahl der 100 Substrate aufgenommen. Mit Hilfe der Lumineszenzlöschungs-Methode sollten diese identifiziert werden können und so die Reproduzierbarkeit der Methode verifizieren.

Der Ablauf des Screenings von 100 Substraten ist in Abb. 11 dargestellt. Aus den 100 gewählten Substraten wurden zufällig 20 Sets mit je 5 Substraten zusammengestellt. Die Zusammenstellung von Sets hat neben einem Zeitgewinn im Rahmen des Screenings den Vorteil, dass Wechselwirkungen oder die Reaktion zwischen Substraten mit der Folge der Ausbildung einer quenchenden Spezies identifiziert werden können. Den jeweiligen Sets wird der Photokatalysator  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  hinzugefügt und das Emissionsspektrum aufgenommen. Die Intensität dieses Spektrums wird dann mit der Emissionsintensität des Spektrums des reinen Photokatalysators verglichen. Ist keine oder nur eine

<sup>7</sup> T. P. Yoon, J. Du, L. R. Espelt, I. A. Guzei, *Chem. Sci.* **2011**, 2, 2115.

<sup>8</sup> C. Wang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 4232.



**Abbildung 12:** Dreifarbensystem zur Vereinfachung der Darstellung der Ergebnisse des Lumineszenzlöschungs-Screenings.

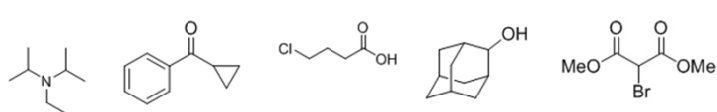

kaum geringere Emissionsintensität des Sets erkennbar, so handelt es sich bei keinem der Substrate oder Kombinationen in dem jeweiligen Set um einen effektiven Quencher. Im Falle des Vorliegens einer signifikant niedrigeren Emissionsintensität, erfolgt eine Dekonvolution. Hierbei werden die in dem Set erhaltenen Substrate jeweils einzeln durch Zugabe des Photokatalysators in Hinsicht auf eine Lumineszenzlöschung untersucht und somit neue potentielle organische Substrate für photokatalytische Reaktionen identifiziert. Lässt sich im Rahmen dieses Prozesses keines der 5 Substrate als Quencher identifizieren, obwohl vorher ein Quenching des Sets beobachtet wurde, so deutet dies auf eine Wechselwirkung der Substrate untereinander mit der Ausbildung einer quenchenden Spezies hin (Reaktion, Kooperativität).

Durch geschickte Eliminierung einzelner Substrate aus dem Set kann die quenchende Substratkombination bestimmt werden. Um das Ausmaß einer geringeren Emissionsintensität beim Vorliegen eines Quenchings quantifizieren zu können, wird im Rahmen der späteren Auswertung die prozentuale Löschung der Lumineszenz bei einer Wellenlänge von 472 nm angegeben. Mit Hilfe eines einfachen Dreifarben-Ampelsystems wurde die Darstellung der Ergebnisse des Lumineszenzlöschungs Screenings vereinfacht (Abb. 12). Bei Verwendung einer roten Farbe (prozentuale Lumineszenzlöschung (472 nm) < 25%) wurde lediglich ein geringes Quenching beobachtet. Durch die Wahl dieser Spanne von 0% bis 25% sollten Fehler der Messmethodik (z. B. durch innere Filtereffekte) und der Fehler durch ungenaues pipettieren berücksichtigt werden. Bei der Verwendung der gelben Farbe (prozentuale Lumineszenzlöschung (472 nm) 25 – 60%) handelt es sich um einen mäßigen Quenchingprozess. In einer grünen Farbe (prozentuale Lumineszenzlöschung (472 nm) 61 – 100%) wurden sehr gute Quenchingprozesse dargestellt. Die Schwellenwerte wurden aufgrund der gesammelten Erfahrungen während der Optimierungen gewählt.

### 2.3.3.2 Ergebnisse und Diskussion im Rahmen des Lumineszenzlöschungs-Screening von 100 Substraten

Im Rahmen des Lumineszenzlöschungs-Screenings von 100 Substraten wurde im Set 1 ein annäherndes Grundlinien-Quenching der Lumineszenzemission des Photokatalysators festgestellt (Tab. 5).

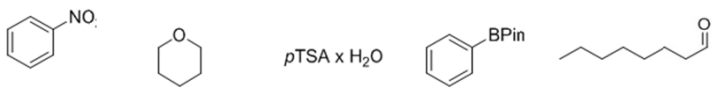

**Tabelle 5:** Screeningergebnisse des Sets 1 mit anschließender Dekonvolution und Kontrolle der identifizierten nichtquenchenden Substrate.

Set 1	 Prozentuale Lumineszenzlöschung bei 472 nm: 98%					
Einzel	99%	25%	2%	2%	2%	
Kontrolle		5%				

Die festgestellte prozentuale Lumineszenzlöschung bei 472 nm betrug 98%. Aufgrund des Vorhandenseins von Diisopropylethylamin als ein Substrat in diesem Set, war das beobachtete Quenching wenig überraschend, da es sich bei diesem Substrat um einen bekannten Quencher handelt.<sup>85</sup> Das erste Kontrollsubstrat konnte also auch in Anwesenheit anderer Substrate identifiziert werden. In der anschließend durchgeführten Dekonvolution des Sets 1 konnte neben dem sehr guten Quencher Diisopropylethylamin eine mäßige Löschung der Lumineszenz durch das Substrat Cyclopropylphenylmethanon beobachtet werden. Eine Kooperativität der drei im einzelnen Zustand nichtquenchenden Spezies wurde durch ein Kontrolllexperiment ausgeschlossen. Hierbei wurden die drei nichtquenchenden Substrate in eine Küvette mit dem Photokatalysator pipettiert und das Lumineszenzemissionsspektrum bestimmt. Es konnte keine signifikante Lumineszenzlöschung beobachtet werden.

Im Set 3 wurde eine prozentuale Lumineszenzlöschung von 78% bei 472 nm festgestellt (Tab. 6).

**Tabelle 6:** Screeningergebnisse des Sets 3 mit anschließender Dekonvolution und Kontrolle der identifizierten nichtquenchenden Substrate..

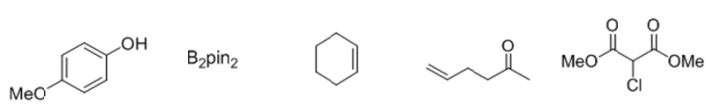
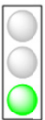
Set 3	 Prozentuale Lumineszenzlöschung bei 472 nm: 78% 				
Einzel	74%	13%	3%	5%	0%
Kontrolle	19%				

Nitrobenzol konnte im Rahmen der durchgeführten Dekonvolution des Sets als einziger Quencher der 5 Substrate identifiziert werden. Die Verwendung von 1,3-Dinitrobenzol als Quencher im Rahmen von oxidativen Quenchingzyklen mit  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  als Photoredoxkatalysator, ist bereits beschrieben worden. Rovis *et al.* berichteten von einer katalytischen, asymmetrischen  $\alpha$ -Acylierung von tertiären Aminen unter Verwendung einer dualen *N*-Heterozyklischen Carben- (NHC) und Photoredoxkatalyse.<sup>9</sup> Im Rahmen dieser Synthese wird 1-3-Dinitrobenzol als oxidativer Quencher benötigt, sodass im folgenden Schritt des katalytischen Zyklus ein Iminiumradikalkation erzeugt werden kann, welches für die NHC-Katalyse benötigt wird. Es ist somit wahrscheinlich, dass Nitrobenzol einen oxidativen Quencher darstellt.

Im Rahmen des Sets 6 konnte mit 4-Methoxyphenol ein vollständig unbekannter Quencher identifiziert werden (Tab. 7). Die prozentuale Lumineszenzlöschung bei 472 nm war mit 98% stark ausgeprägt. Die Verwendung von Phenolen als Quencher in Photoredoxkatalysen ist unseres Wissens noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Bei den anderen 4 Substraten des Sets konnte weder einzeln, noch bei Addition von allen 4 Substraten eine signifikante Lumineszenzlöschung der Emission des angeregten Photokatalysators festgestellt werden. Weitere Screenings der neu identifizierten potentiellen Phenol Quencher-Substratklasse wurden später durchgeführt (vgl. 2.3.4.3).

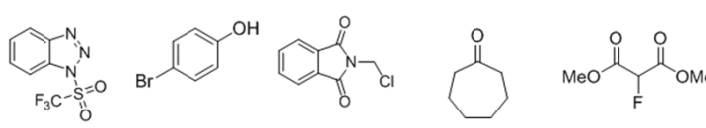
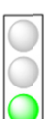
<sup>9</sup> T. Rovis, D. A. DiRocco, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8094.

**Tabelle 7:** Screeningergebnisse des Sets 6 mit anschließender Dekonvolution und Kontrolle der identifizierten nichtquenchenden Substrate.

Set 6	 Prozentuale Lumineszenzlösung bei 472 nm: 98%					
Einzel	97%	5%	8%	8%	4%	
Kontrolle		7%				

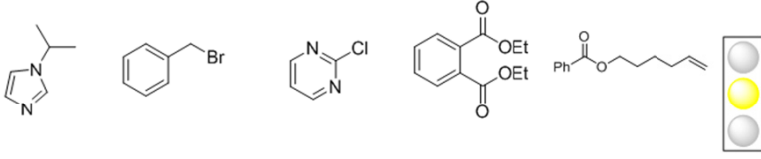
Im Zuge der Analyse von Set 7 konnte 1-((Trifluormethyl)sulfonyl)benzotriazol als sehr effektiver Quencher identifiziert werden, da ein Grundlinien-Quenching der Emission beobachtet werden konnte (Tab. 8). 1-((Trifluormethyl)sulfonyl)benzotriazol sollte, wie in 2.2 bereits erläutert, den Photokatalysator oxidativ quenchen. Im Zuge der in 2.2 durchgeführten Experimente konnten lediglich Spuren des gewünschten Produktes identifiziert werden, da das Edukt eine Absorptionsbande im Wellenlängenbereich des verwendeten Lichts aufwies, was zu einer Zersetzung führte. Allerdings bestätigt die Identifikation dieses Quen-

**Tabelle 8:** Screeningergebnisse des Sets 7 mit anschließender Dekonvolution und Kontrolle der identifizierten nichtquenchenden Substrate.

Set 7	 Prozentuale Lumineszenzlösung bei 472 nm: 99%					
Einzel	99%	21%	4%	3%	0%	
Kontrolle		9%				



**Tabelle 9:** Screeningergebnisse des Sets 9 mit anschließender Dekonvolution und Kontrolle der identifizierten nichtquenchenden Substrate.

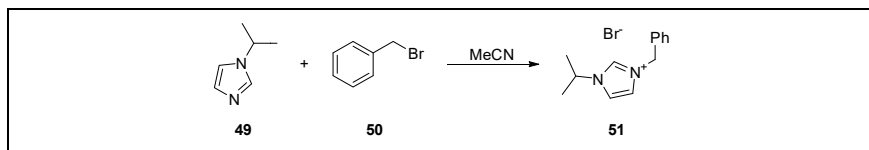
Set 9	 Prozentuale Lumineszenzlöschung bei 472 nm: 58%				
Einzel	1%	13%	13%	5%	6%
Kontrolle	52%		8%		

chers, dass eine Ringöffnung des 1,2,3-Triazolrings unter Bildung eines Aryldiazoniumsalzes möglicherweise abläuft und ein oxidatives Quenching des angeregten Photokatalysators durch dieses Intermediat stattfinden könnte.

Set 9 stellt ein Beispiel für den Vorteil des simultanen Screenings von 5 Substraten in einem Experiment dar und beweist die Stärke der Methode, Kooperativitäten zwischen Substraten identifizieren zu können.

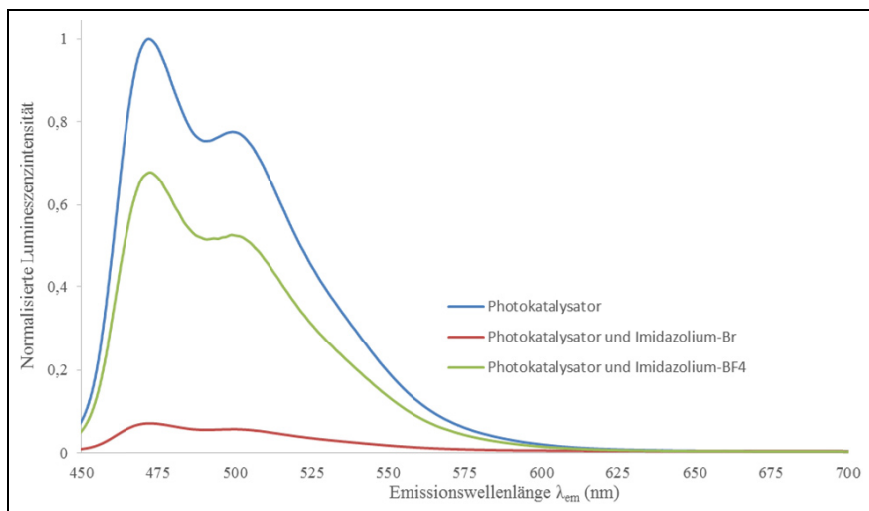
Im Rahmen der Untersuchung des Sets wurde in Anwesenheit aller 5 Substrate in der Küvette eine prozentuale Lumineszenzlöschung von 58% bei 472 nm beobachtet. Bei der anschließend durchgeführten Dekonvolution konnte allerdings kein Substrat als Quencher identifiziert werden. Durch simple Kontrollexperimente wurde ermittelt, dass eine Kombination von 1-Isopropylimidazol (**49**) und Benzylbromid (**50**) die Bildung einer quenchenden Spezies mit sich führte. Mit zunehmender Zeit wurde eine stärkere Löschung der Lumineszenz beobachtet. Bei dieser quenchenden Spezies handelte es sich um 3-Benzyl-1-isopropylimidazolium bromid (**51**), welches unter den Screening Bedingungen *in situ* gebildet worden ist (Schema 18). Die Bildung des Imidazoliums **51** in Acetonitril als Lösungsmittel bei Raumtemperatur wurde von Cassana *et al.* beschrieben.<sup>10</sup> Da die Bildung von **51** zu Beginn der ersten Messung nicht abgeschlossen ist und kontinuierlich weiter abläuft, wurde eine zunehmende Löschung der Lumineszenz in zeitlich später durchgeführten Messungen beobachtet.

<sup>10</sup> M. C. Cassani, M. A. Brucka, C. Femoni, M. Mancinelli, A. Mazzanti, R. Mazzoni, G. Solinas, *New. J. Chem.* **2014**, 38, 1768.



**Schema 18:** Reaktionsgleichung der im Rahmen des Sets 9 stattfindenden *in situ* Bildung von 3-Benzyl-1-isopropylimidazoliumbromid (**51**).

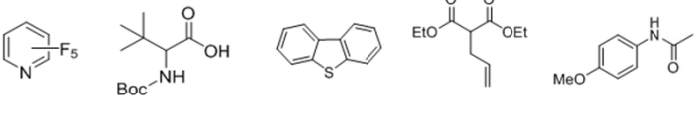
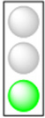
Zur Verifikation wurde das Imidazoliumbromid **51** durch Dr. M. Hopkinson hergestellt und anschließend wie üblich ein Lumineszenzlöschungs-Screening durchgeführt (Abb. 13). Ein zeitlich konstantes, starkes Quenching bei Verwendung des 3-Benzyl-1-isopropylimidazoliumbromids (**51**) wurde festgestellt (Abb. 33 in rot). Da das Bromid Anion einen bekannten reduktiven Quencher darstellt, wurde postuliert, dass die Lumineszenzlöschung durch einen reduktiven Quenchingprozesses des Bromidanions des Substrates **51** hervorgerufen wurde.<sup>11</sup> 3-Benzyl-1-isopropylimidazoliumtetrafluorborat wurde durch einen Anionenaustausch hergestellt. Eine wesentlich geringe Lumineszenzlöschung wurde festgestellt (grün in Abb. 13). Da aber bei zuvor durchgeführten Lumineszenzlöschungs-Screenings von anderen Imidazoliumsubstraten kein Quenching beob-



**Abbildung 13:** Beobachtete Löschung der Lumineszenz durch die Quencher Imidazoliumbromid und Imidazoliumtetrafluorborat.

<sup>11</sup> S. W. Bigger, P. J. Watkins, B. Verity, *Int. J. Chem. Kinet.* **2000**, 32, 473.

**Tabelle 10:** Screeningergebnisse des Sets 13 mit anschließender Dekonvolution und Kontrolle der identifizierten nichtquenchenden Substrate.

Set 13	 Prozentuale Lumineszenzlöschung bei 472 nm: 96%					
Einzeln	0%	5%	2%	7%	96%	
Kontrolle	3%					

achtet worden ist, lässt sich vermuten, dass der Anionen-Austausch nicht vollständig abgelaufen ist und eine Verunreinigung durch Bromidanionen in vorliegt. Dies würde das beobachtete mäßige Quenching erklären. Anhand der durchgeführten Experimente lässt sich daher das Imidazoliumkation nicht eindeutig als Quencher identifizieren.

Im Rahmen des Sets 13 wurde eine prozentuale Lumineszenzlöschung von 96% beobachtet. 4-Methoxyacetanilid wurde als einziges quenchendes Substrat des Sets identifiziert (Tab. 10).

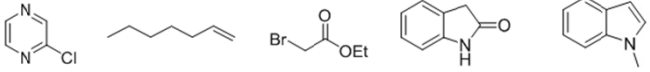
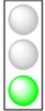
In Set 16 konnte *N*-Methylindol als Quencher identifiziert werden (Tab. 11). Eine Literaturrecherche ergab allerdings, dass Indole bereits in photochemisch induzierten Diels-Alder-Reaktionen als Quencher verwendet worden sind.<sup>12</sup>

Mit Hilfe der Screening-Methode wurde der zweite zur Kontrolle der Methode verwendete Quencher, Styrol, in Set 17 gefunden (Tab. 12). Alle anderen 4 Substrate des Sets wurden als nichtquenchend identifiziert. Sowohl einzeln, als auch im Rahmen der Kontrollreaktion zur Identifizierung von Kooperativität zwischen zwei oder mehreren nicht quenchenden Substraten.

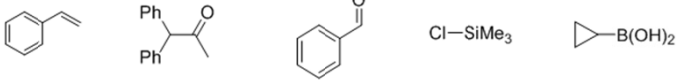

Durch das Screening der Substrate in Sets konnte abermals ein kooperatives Quenching in Set 18 identifiziert werden (Tab. 13).

<sup>12</sup> E. Steckhan, A. Giessler, O. Wiest, F. Knoch, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1405.

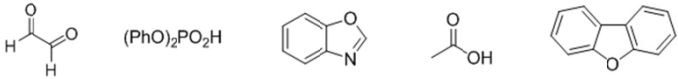
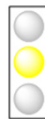
**Tabelle 11:** Screeningergebnisse des Sets 16 mit anschließender Dekonvolution und Kontrolle der identifizierten nichtquenenchenden Substrate.

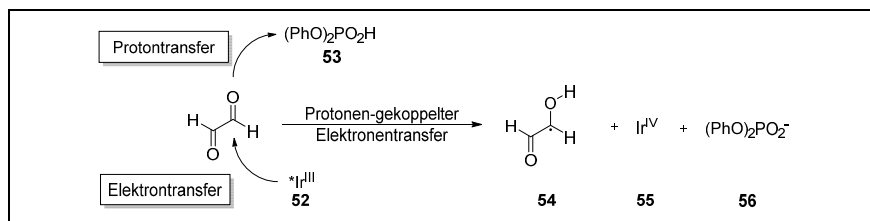
Set 16	 Prozentuale Lumineszenzlöschung bei 472 nm: 90%					
Einzel	5%	1%	4%	15%	99%	
Kontrolle	10%					

**Tabelle 12:** Screeningergebnisse des Sets 17 mit anschließender Dekonvolution und Kontrolle der identifizierten nichtquenenchenden Substrate.

Set 17	 Prozentuale Lumineszenzlöschung bei 472 nm: 99%					
Einzel	99%	2%	0%	1%	4%	
Kontrolle		14%				

**Tabelle 13:** Screeningergebnisse des Sets 18 mit anschließender Dekonvolution und Kontrolle der identifizierten nichtquenenchenden Substrate.

Set 18	 Prozentuale Lumineszenzlöschung bei 472 nm: 42%					
Einzel	3%	0%	8%	1%	8%	
Kontrolle	70%		13%			



**Schema 19:** Die konzertierte Übertragung eines Elektrons und eines Protons (Protonen-gekoppelter Elektronentransfer – PCET) an Glyoxal bildet das Radikal **54**.<sup>13</sup>

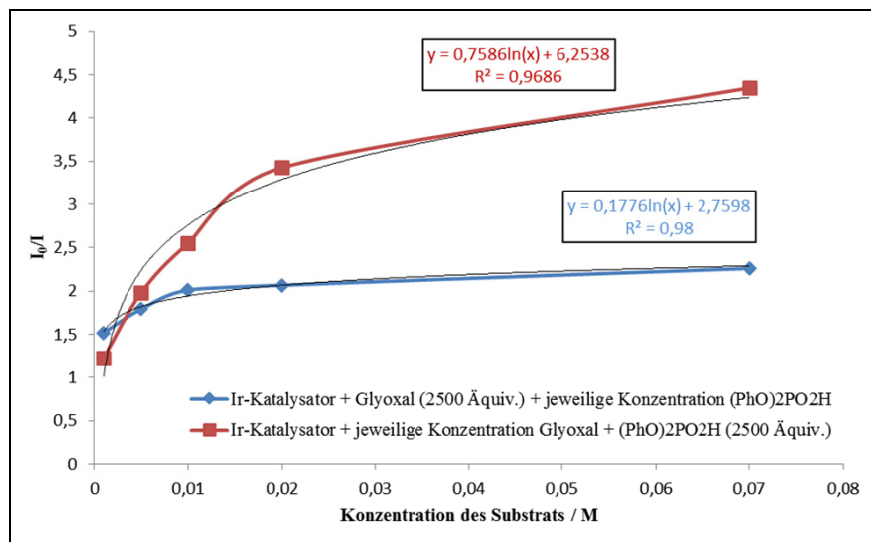
Im Set wurde eine prozentuale Lumineszenzlöschung von 42% beobachtet. In der Dekonvolution konnte kein quenchendes Substrat innerhalb des Sets identifiziert werden. Eine Kombination von Glyoxal und Diphenylphosphat führte jedoch zu einer Lumineszenzlöschung von 70%. Als Quenchingmechanismus wurde in Anlehnung an eine Veröffentlichung von Knowles *et al.* ein Protonen-gekoppelter Elektronentransfer postuliert (Schema 19).<sup>14</sup>

Die konzertierte Übertragung eines Elektrons vom angeregten Zustand des Ir<sup>III</sup>-Photokatalysators **52** und die Übertragung eines Protons auf das Substrat Glyoxal sollte zur Ausbildung des stabilen Radikals **54** und somit zu einer Löschung der Lumineszenz führen. Des Weiteren werden die oxidierte Form des Photokatalysators **55** sowie das Phosphatanion **56** erhalten.

Der Quenchingprozess sollte durch die Bestimmung der Stern-Volmer-Konstanten erforscht werden. Hierzu wurde in einer ersten Versuchsreihe die Konzentration an Diphenylphosphat variiert, während die Konzentration an Glyoxal mit 2.500 Äquiv. in Bezug auf den Photokatalysator konstant gehalten wurde (blaue Linie in Abb. 14). In einer zweiten Versuchsreihe wurde dann die Konzentration an Glyoxal variiert, während 2.500 Äquiv. des Diphenylphosphats in Bezug auf den Photokatalysator verwendet wurden (rote Linie in Abb. 14). In beiden Fällen ließ sich eine logarithmische Abhängigkeit des Ausmaßes der Lumineszenzlöschung mit Erhöhung der Konzentration des jeweiligen Substrats erkennen. Die Bestimmung einer Stern-Volmer-Konstanten anhand der Messdaten war jedoch aufgrund einer nicht gegebenen Linearität somit unmöglich. Allerdings lassen sich dennoch wertvolle Informationen aus den bestimmten Daten erhalten. Das Vorliegen einer logarithmischen Lumineszenzlöschung kann auf kooperative

<sup>13</sup> Review über Proton-gekoppelte Elektronentransfer Reaktionen und Grundlagen: R. J. Meyer, D. R. Weinberg, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4016.

<sup>14</sup> R. R. Knowles, K. T. Tarantino, P. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10022.



**Abbildung 14:** Versuche zur Bestimmung der Stern-Volmer Konstanten im Rahmen des PCET von Diphenylphosphat (**53**) und Glyoxal. Die Konzentration des Photokatalysators betrug  $c([\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6) = 2 \mu\text{M}$ .

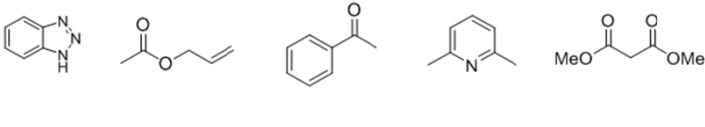

Effekte zwischen den Substraten hindeuten.<sup>15</sup> Darüber hinaus ist auch das Vorliegen eines Quenching-Prozesses möglich, welcher sich nicht im Gleichgewichtszustand befindet. In diesem Fall wären nicht alle der zu quencheden Moleküle in gleicher Weise durch den angeregten Photokatalysator erreichbar. Die in diesem Fall gewählten Konzentrationen der Substrate wären dann zu hoch gewesen. Im Rahmen der Masterarbeit kann an dieser Stelle kein abschließendes Fazit mit Hilfe der erhaltenen Stern-Volmer Diagramme getroffen werden. Weitere Stern-Volmer Experimente unter Variation der Konzentrationen der jeweiligen Quencher müssen durchgeführt werden.

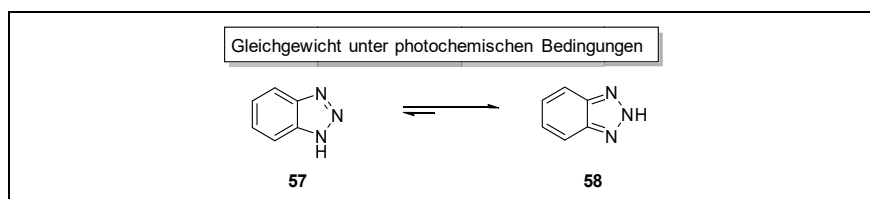
In Set 20 wurde 1H-Benzotriazol als Quencher identifiziert (Tab. 14). Bei sämtlichen anderen Substraten des Sets konnte keine signifikante Löschung der Lumineszenz beobachtet werden.

Wie bereits in 1.3 erwähnt, verschiebt sich das 1H-Benzotriazol (**57**) – 2H-Benzotriazol (**58**) Gleichgewicht unter photochemischen Bedingungen zur Seite des 2H-Benzotriazols (**58**) (Schema 20). Dieses könnte analog zu sekundären Aminen als reduktiver Quencher fungieren, was eine Löschung der Lumineszenz mit sich führen würde.

<sup>15</sup> U. H. F. Bunz, I.-B. Kim, B. Erdogan, J. N. Wilson, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 6247.

**Tabelle 14:** Screeningergebnisse des Sets 20 mit anschließender Dekonvolution und Kontrolle der identifizierten nichtquenchenden Substrate.

Set 20	 Prozentuale Lumineszenzlöschung bei 472 nm: 57%					
Einzel	40%	29%	29%	5%	6%	
Kontrolle	16%					

**Schema 20:** Gleichgewicht zwischen 1*H*-Benzotriazol und 2*H*-Benzotriazol unter photochemischen Bedingungen.

Bei den in dieser Auswertung bisher nicht aufgeführten Sets konnten keine Quencher mittels des Lumineszenzlöschungs-Screenings identifiziert werden. Die jeweiligen Auswertungstabellen sind in 4.5.2 dieser Arbeit zu finden.

Zur Verifikation der Screening Methode wurde eine Lumineszenzlöschung sämtlicher 100 Substrate einzeln durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse decken sich mit den Ergebnissen, welche in den jeweiligen Sets erhalten wurden.

### 2.3.3.3 Fazit des Lumineszenzlöschungs-Screenings von 100 Substraten

Mit Hilfe des Lumineszenzlöschungs-Screenings von 100 Substraten konnten 10 Quencher bzw. quenchende Spezies identifiziert werden – die identifizierten Quencher oder quenchenden Spezies sind in Abb. 15 aufgeführt.

In der Literatur bereits beschriebene Quencher wie Styrol oder *N*-Methylindol wurden mit Hilfe der Screening-Methode erfolgreich identifiziert. Drei neue potentielle Quencher-Substratklassen, Benzotriazole, Phenole und Anilide, konn-



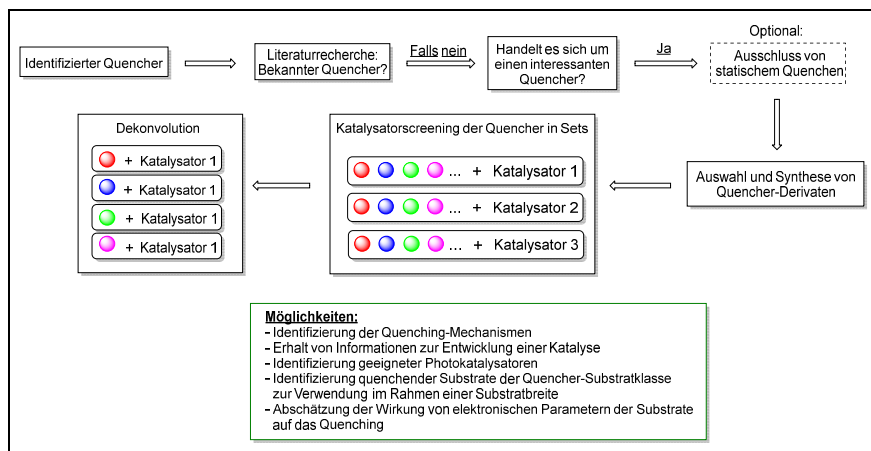


dung einer notwendigen Mindestlumineszenzlöschung im Rahmen der jeweiligen Messlösungen ausgeschlossen.

### *2.3.4 Photokatalysatoren Lumineszenzlöschungs-Screening der identifizierten potentiellen Quencher-Substratklassen*

#### 2.3.4.1 Idee, Motivation und Ablauf

Während des Screenings von 100 Substraten konnten drei potentielle neue Quencher-Substratklassen – Benzotriazole, Phenole und Anilide – identifiziert werden. In einem zweiten, fokussierteren Screening sollte nun das Quenching unterschiedlicher Photokatalysatoren durch mehrere Substrate der jeweils identifizierten potentiellen Quencher-Substratklassen untersucht werden. Die erhaltenen Ergebnisse sollten bei der Identifikation des jeweiligen Quenching-Mechanismus hilfreich sein und wären nützlich für die Entwicklung von photokatalytischen Reaktionen. In Abb. 16 ist das Workflowdiagramm im Falle der Identifizierung eines Quenchers mittels Lumineszenzlöschungs-Screenings zu erkennen. Wird ein Quencher identifiziert, sollte zunächst in der Literatur recherchiert werden, ob es sich bei dem quenchenden Substrat um einen bekannten Quencher handelt. Können keine Belege hierfür gefunden werden, so sollte die Relevanz und die Neuheit des identifizierten Quenchers evaluiert werden. Stellt sich die Löschung der Lumineszenz durch das Substrat als unbekannt und interessant heraus, so könnte durch die Messung der Lebenszeit des angeregten Zustandes des Photokatalysators ein statisches Quenching ausgeschlossen werden. Dieser Schritt ist aber nicht zwangsläufig erforderlich, wenn die Entwicklung einer Reaktion beabsichtigt wird. Anschließend sollten mehrere Quencher-Derivate der jeweiligen Substratklasse ausgewählt oder synthetisiert werden. Hierbei sollten möglichst unterschiedliche Substrate im Hinblick auf sterische und elektronische Eigenschaften ausgesucht werden. Zur Einsparung von Messungen werden die jeweiligen Substrate dann in Sets unter Variation des Photokatalysators gescreent (gezieltes Screening – Ein Substrat – Ein Katalysator Screening, vgl. 1.4 der Einleitung).



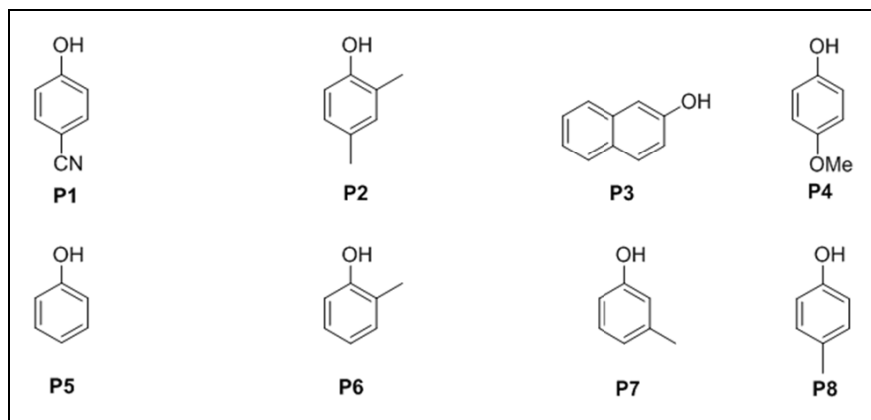
**Abbildung 16:** Workflowdiagramm im Falle der Identifizierung eines Quenchers mittels Lumineszenzlöschungs-Screening.

Im Falle der Lumineszenzlöschung bei Verwendung des jeweiligen Photokatalysators sollte dann eine Dekonvolution erfolgen, sodass die Substrat-Katalysator-Kombination, welche eine Lumineszenzlöschung bewirkt, identifiziert werden kann. Durch die Durchführung dieses zweiten Screening-Prozesses können die jeweiligen Quenching-Mechanismen aufgrund der Variation der Katalysatoren (unterschiedliche Oxidations- bzw. Reduktionspotentiale) identifiziert werden. Auch der Erhalt von Informationen zur Entwicklung einer Katalyse ist möglich. Für ein Substrat können gezielt geeignete Photokatalysatoren identifiziert werden. Darüber hinaus lässt sich die Auswirkung von unterschiedlichen elektronischen Parametern der Substrate auf eine Löschung der Lumineszenz abschätzen. Im Falle der Synthese einer Substratbreite, lässt sich mit Hilfe des Screenings identifizieren, ob ein Substrat zum Quenching befähigt ist und somit eine katalytische Transformation mit diesem spezifischen Substrat möglich ist.

#### 2.3.4.2 Auswahl und Synthese von Substraten der identifizierten potentiellen Quencher-Substratklassen für das Katalysatorscreening

Die in Abb. 17 dargestellten acht Substrate wurden für ein Katalysatorscreening der neu identifizierten, potentiell quenchenden Phenol-Substratklasse ausgewählt.

Der ursprünglich identifizierte Quencher 4-Methoxyphenol **P4** wurde beibehalten. Durch die Verwendung von *m*-Kresol **P7**, *p*-Kresol **P8** und *o*-Kresol **P6**

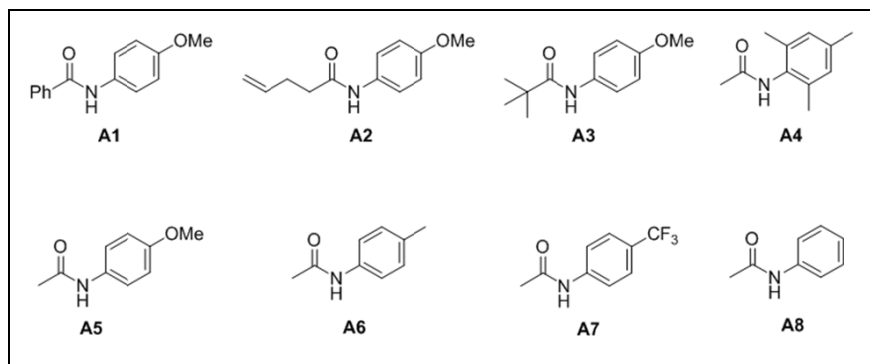


**Abbildung 17:** Strukturen der für das Katalysatorscreening verwendeten Phenole.

sollte die Auswirkung der Position des Methyl-Substituenten auf die Lumineszenzlöschung evaluiert werden. Als elektronenreiche Phenole wurden Mesityl **P2** und 2-Naphthol **P3** ausgewählt. Als elektronenarmes Olefin wurde 4-Cyanophenol **P1** ausgewählt. Des Weiteren war auch unsubstituiertes Phenol **P5** Teil des Sets.

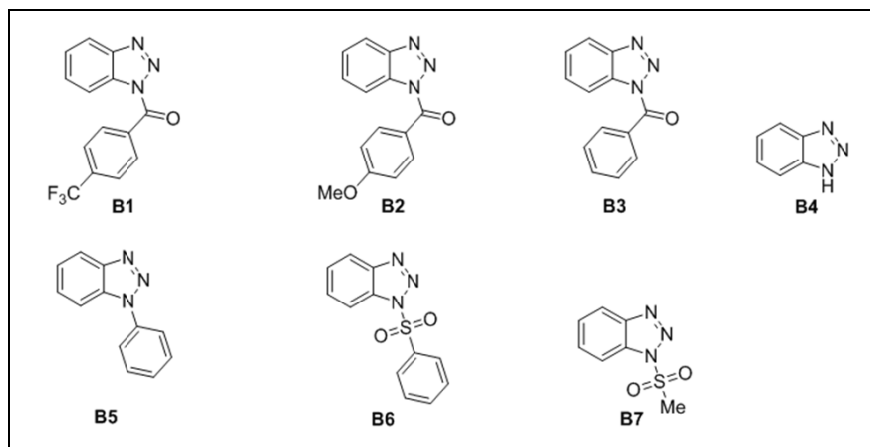
Acht unterschiedliche Anilinderivate wurden für ein Katalysatorscreening ausgewählt bzw. hergestellt (Abb. 18). Der ursprünglich identifizierte Quencher 4-Methoxyacetanilid **A5** wurde als Teil der acht Substrate beibehalten. 4-Methylacetanilid **A6**, 4-Methoxyacetanilid **A7** und Acetanilid **A8** wurden zur Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher elektronischer Parameter auf eine Löschung der Lumineszenz ausgewählt. Die sterisch anspruchsvollen Substrate *N*-Mesitylacetamid **A4** und *N*-(4-Methoxyphenyl)pivalamid **A3** wurden hergestellt (vgl. 4.5.1). *N*-(4-Methoxyphenyl)pent-4-enamid **A2** wurde durch Dr. M. Hopkinson hergestellt und aufgrund der längeren Kohlenstoffkette verwendet. *N*-(4-Methoxyphenyl)benzamid **A1** wurde aufgrund der Konformation der zwei Phenylringe ausgewählt, welche eine abstoßende Orientierung zueinander aufweisen sollten.

Die in Abb. 19 aufgeführten Substrate wurden für das Katalysatorscreening mittels Lumineszenzlöschung der neu identifizierten Benzotriazol Quencher-Substratklasse verwendet. Bis auf das Substrat **B4** wurden alle Benzotriazol-Derivate im Rahmen dieser Arbeit hergestellt (s. 4.5.1). Hauptsächlich wurden Benzotriazole mit elektronenziehenden Gruppen am N<sup>1</sup>-Atom aufgrund des möglichen Ablaufs einer Ringöffnung ausgewählt (vgl. 1.3).



**Abbildung 18:** Struktur der für das Katalysatorscreening verwendeten Anilidderivate.

Unterschiedliche elektronische Eigenschaften wurden durch die Auswahl von *N*-(4-(Trifluormethyl)benzoyl)benzotriazol **B1**, *N*-(4-(Methoxy)benzoyl)benzotriazol **B2** und *N*-Benzoylbenzotriazol **B3** berücksichtigt.



**Abbildung 19:** Strukturen der für das Katalysatorscreening verwendeten Benzotriazole.

Der zuvor identifizierte Quencher 1*H*-Benzotriazol **B4** wurde ebenfalls als Teil des Sets genutzt. Die Art der elektronenziehenden Funktionalität am N<sup>1</sup>-Atom wurde durch die Verwendung von Phenylsulfonylbzotriazol **B6** und Methylbenzotriazol **B7** variiert. *N*-Phenylbenzotriazol **B5** wurde aufgrund der nicht vorhandenen elektronenziehenden Gruppe am N<sup>1</sup>-Atom als Teil des Sets ausgewählt.

### 2.3.4.3 Ergebnisse und Diskussion im Rahmen des Photokatalysatorscreenings von Substraten der neu identifizierten Quencher-Substratklassen

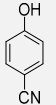
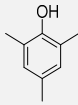
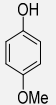
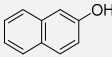



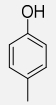
#### A) Phenole

Die Ergebnisse des Photokatalysatorscreenings der acht verwendeten Phenole sind in Tabelle 15 dargestellt. Sämtliche Phenole wurden mit sämtlichen Katalysatoren in Bezug auf eine Löschung der Lumineszenz gescreent. Zur leichteren Kenntlichmachung der Ergebnisse, wurde das Ausmaß eines Quenchings mit Hilfe von drei Farben dargestellt (vgl. 2.5.3).

Sowohl beim Screening der 8 Phenole in Sets, als auch bei der jeweiligen später durchgeführten Dekonvolution, konnte keine Lumineszenzlöschung der Emission der angeregten Photokatalysatoren  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{dtbbpy}]\text{PF}_6$  festgestellt werden (Tab. 15). 2-Naphthol wurde als einziger Quencher des Photokatalysators *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  identifiziert. Eine ausgeprägte Löschung der Lumineszenz der angeregten Photokatalysatoren  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  durch die elektronenreichen Substrate Mesitol, 4-Methoxyphenol und 2-Naphthol wurde beobachtet. 4-Cyanophenol und die drei unterschiedlich substituierten Kresole stellten sich als mäßige Quencher der beiden Photokatalysatoren heraus.  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  besitzen im Vergleich zu den Photokatalysatoren, deren Lumineszenz nicht durch das Phenol Set gequencht worden ist, ein hohes Oxidationspotential (s. Tab. 1). Anhand der erhaltenen Screeningergebnisse lässt sich somit postulieren, dass Phenole, im Falle der Löschung der Lumineszenz des Photokatalysators, reduktive Quencher darstellen. Reaktionen, welche einen reduktiven Quenching Katalysezyklus beinhalten, sollten unter Verwendung der identifizierten, quencheden Phenole ablaufen können. Bestätigt wird dieser reduktive Quenching-Mechanismus durch die genauere Betrachtung der elektronischen Eigenschaften der stark lumineszenzlöschenden Phenole 4-Methoxyphenol, Mesitol und 2-Naphthol. Diese Phenole sind elektronenreich und können das im Rahmen des kollisionalen Quenchings entstehende Radikalkation hinreichend stabilisieren. Die Möglichkeit der Stabilisierung des Radikalkations ist bei den Kresolen und 4-Cyanophenol aufgrund des geringeren Elektronenreichtums weniger stark ausgeprägt, sodass lediglich eine mäßige Löschung der Lumineszenz beobachtet werden konnte.

Die Löschung der Lumineszenz des Photokatalysators *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  durch 2-Naphthol lässt sich durch einen Energietransfer der beiden Spezies im Triplett-Zustand begründen. Ein reduktives Quenching ist aufgrund des niedrigen Oxidationspotentials des angeregten Photokatalysators *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  auszuschließen.

**Tabelle 15:** Ergebnisse des Photokatalysator Lumineszenzlöschungs-Screenings von 8 Phenolen.

									
Photocatalyst	1	28%	72%	97%	98%	4%	8%	8%	6%
	2	0%	5%	5%	10%	4%	3%	6%	4%
	3	4%	0%	2%	6%	0%	2%	3%	4%
	4	5%	5%	6%	10%	3%	8%	5%	7%
	5	30%	88%	96%	87%	28%	37%	45%	63%
	6	7%	9%	4%	55%	3%	5%	8%	5%

PRK 1 =  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ , PRK 2 =  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , PRK 3 =  $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ , PRK 4 =  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ , PRK 5 =  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$ , PRK 6 = *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ .

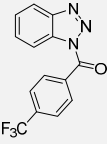
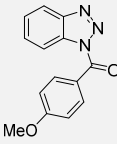
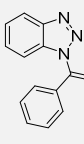
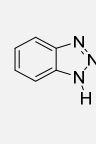
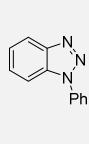
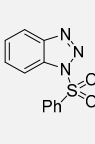
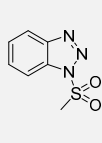
## B) Benzotriazole

Eine Löschung der Lumineszenz der Photokatalysatoren  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  durch die verwendeten 7 Benzotriazole – im Set oder einzeln – wurde nicht beobachtet (Tab. 16). Die Lumineszenz des Katalysators  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$  wurde durch Phenylsulfonylbenzotriazol stark und durch *N*-Mesylbenzotriazol mäßig gelöscht. Bei Screening des Katalysators *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  konnte bei allen Benzotriazolen, außer 1*H*-Benzotriazol und *N*-Phenylbenzotriazol, eine ausgeprägte Lumineszenzlöschung beobachtet werden. *N*-Mesylbenzotriazol stellte einen guten Quencher des Katalysators  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  dar. Bis auf *N*-Benzoylbenzotriazol, wurde bei allen anderen Benzotriazol Substraten eine mäßige Löschung der Lumineszenz festgestellt. Die Lumineszenz des Photokatalysators *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  wurde insge-

samt am ausgeprägtesten durch die jeweiligen Benzotriazole gelöscht, gefolgt von der Lumineszenz des Katalysators  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ .

Benzotriazole sollten aufgrund der hohen Reduktionspotentiale der Katalysatoren  $\text{fac-}[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  und  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  im angeregten Zustand somit oxidative Quencher darstellen. Erklärt werden könnte dies durch die in 1.3 bereits erwähnte Ringöffnung mit der Folge der Bildung eines Aryldiazoniumsalzes. Aryldiazoniumsalze stellen bekannte oxidative Quencher dar. Es lässt sich anhand der Screeningdaten allerdings nicht feststellen, ob tatsächlich eine Ringöffnung der Benzotriazole stattfindet oder lediglich eine Übertragung eines Elektrons auf den Triazolring mit anschließender Ringöffnung und Stickstoffeliminierung. Allerdings ist erkennbar, dass eine elektronenziehende Funktionalität am  $\text{N}^1$ -Atom des Benzotriazols für ein Quenching essenziell ist. Die Löschung der Lumineszenz der gescreenten Photokatalysatoren durch *N*-Phenylbenzotriazol, konnte folglich nicht beobachtet werden. Wie bereits zuvor erwähnt, lässt sich das Quenching des 1*H*-Benzotriazols vermutlich durch ein reduktives Quenching des unter photochemischen Bedingungen gebildeten Tautomers 2*H*-Benzotriazol begründen (vgl. 2.3.3.2). Interessanterweise wurde im Rahmen des Screenings ein Quenching des Katalysators  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$  durch die Substrate *N*-Phenylsulfonylbenzotriazol und *N*-Mesylbenzotriazol festgestellt.  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$  besitzt von allen verwendeten Photoredoxkatalysatoren das niedrigste Oxidationspotential im angeregten Zustand. Ein oxidatives Quenching der zwei Benzotriazole ist somit unwahrscheinlich. Möglicherweise ist die Sulfonyl-Funktionalität für die beobachtete Lumineszenzlöschung verantwortlich. Da  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$  das höchste Reduktionspotential der verwendeten Photokatalysatoren im angeregten Zustand aufweist, liegt der Ablauf eines reduktiven Quenchingprozesses nahe (vgl. Tab. 1). Dabei würde ein Sulfonylradikalkation gebildet werden. Auch eine Zersetzung des Photokatalysators oder die Bildung eines nicht fluoreszierenden Komplexes aus dem Sulfonylbenzotriazol und dem Katalysator würde eine Löschung der Lumineszenz mit sich führen. Im Rahmen der Masterarbeit konnte allerdings nicht abschließend geklärt werden, warum eine Lumineszenzlöschung in diesen Fällen zu beobachten war.

**Tabelle 16:** Ergebnisse des Photokatalysator Lumineszenzlöschungs-Screenings von 7 Benzotriazolen.

								
Photocatalyst	1	19%	14%	10%	40%	26%	21%	50%
	2	1%	1%	0%	0%	2%	0%	0%
	3	5%	1%	0%	4%	6%	1%	4%
	4	9%	4%	0%	11%	0%	0%	2%
	5	6%	6%	7%	13%	7%	69%	18%
	6	99%	97%	98%	0%	0%	80%	65%

PRK 1 =  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ , PRK 2 =  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ , PRK 3 =  $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ , PRK 4 =  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$ , PRK 5 =  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$ , PRK 6 = *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ .

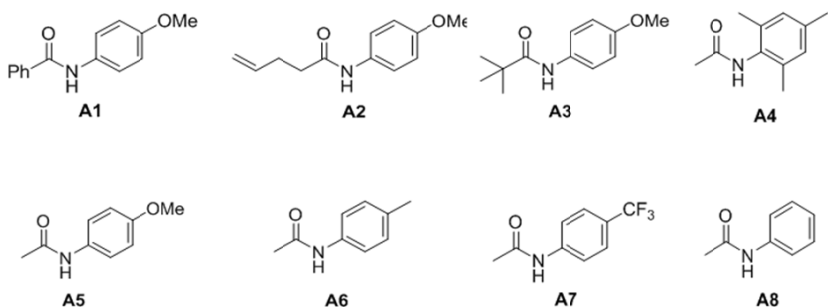
### C) Anilide

Eine Löschung der Lumineszenz bei Verwendung der Photokatalysatoren  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$  und  $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$  durch die jeweiligen 8 Anilide konnte nicht festgestellt werden – es hat somit kein Quenching stattgefunden (Tab. 17). Die Substrate **A2** und **A3** konnten als mäßige Quencher des Katalysators  $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$  identifiziert werden. Bis auf die Anilide **A7** und **A8**, wurde bei allen anderen Substraten eine mäßige bis vollständige Löschung der Lumineszenz des Katalysators  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$  beobachtet. Die elektronenreichen Acetanilide **A2**, **A3** und **A5** wurden als Quencher des Katalysators *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  identifiziert. Bis auf die Anilide **A6**, **A7** und **A8**, konnten sämtliche andere Substrate den angeregten Zustand des Katalysators  $[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$



vermutlich kollisional quenchen. Die im Rahmen des Katalysatorscreenings erhaltenen Ergebnisse lassen sich nicht, wie zuvor bei den Benzotriazolen oder Phenolen möglich, einem spezifischen Quenchingmechanismus zuordnen. Das Substrat **A2** ist beispielsweise befähigt, sowohl die Lumineszenz des Katalysators  $[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$ , als auch die Lumineszenz des Katalysators *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  zu löschen. Dabei unterscheiden sich die Oxidations- und Reduktionspotentiale dieser Katalysatoren im angeregten Zustand deutlich voneinander.

**Tabelle 17:** Ergebnisse des Photokatalysator Lumineszenzlöschungs-Screenings von 8 Aniliden.



Substrat	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
Photokatalysator								
$[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
$[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
$[\text{Ru}(\text{bpz})_3](\text{PF}_6)_2$	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
<i>fac</i> - $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
$[\text{Ir}(\text{dF}(\text{CF}_3)\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲
$[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})]\text{PF}_6$	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲	▲

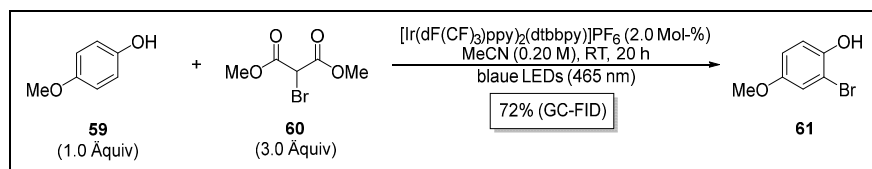
Umso wertvoller sind die erhaltenen Screeningergebnisse deshalb für die Entwicklung von chemischen Reaktionen. Es kann direkt festgestellt werden, ob ein beliebiges Substrat z. B. für die Durchführung eines oxidativen, katalytischen Quenchingzykluses geeignet ist oder nicht. Durch die Screening-Methode können somit geeignete Substrate für eine spezifische photokatalytische Reaktion identifiziert werden.

## 2.4 Verwendung der erhaltenen Lumineszenzlöschungs-Screeningergebnisse zur Entwicklung von photokatalytischen Reaktionen

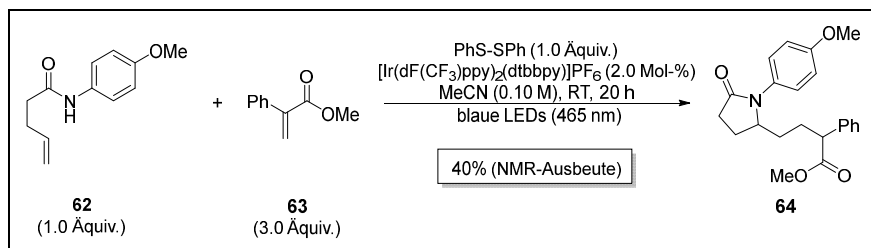
Im Rahmen des Lumineszenzlöschungs-Screenings von 100 Substraten wurden drei zuvor unbekannte Quencher-Substratklassen identifiziert: Phenole, Benzotriazole und Acetylanilide. In einem zweiten Schritt wurde das Screening zur Identifikation einer Lumineszenzlöschung von unterschiedlichen Photokatalysatoren durch Einsatz von mehreren Substraten der jeweils identifizierten Quencher-Klassen verwendet. Die in diesem Prozess erhaltenen Ergebnisse wurden nun als Hilfsmittel zur Entwicklung von neuen photokatalytischen Reaktionen herangezogen.

Die im Rahmen des Screenings von Phenolen erhaltenen Ergebnisse konnten von Dr. A. Gómez-Suárez zur Entwicklung einer photokatalytischen Bromierung von 4-Methoxyphenol (**59**) unter Verwendung von Dimethylbromomalonat (**60**) genutzt werden (Schema 21). Da die Optimierungen und Kontrollreaktionen größtenteils durch Dr. A. Gómez-Suárez durchgeführt worden sind, wird auf eine genauere Beschreibung und Erläuterung der spannenden mechanistischen Informationen, welche mit Hilfe der Screening Methode erhalten worden sind, verzichtet.

Das bromierte Produkt 2-Brom-4-methoxyphenol (**61**) wurde in einer Ausbeute von 72% erhalten. In Anwesenheit des Substrates 4-Methoxyphenol wurde im



**Schema 21:** Photokatalytische Bromierung von 4-Methoxyphenol (**59**) mit Dimethylbromomalonat (**60**) zum Produkt **61**.



**Schema 22:** Photokatalytische Synthese des  $\beta$ -Lactams **64** initiiert durch den reduktiven Quencher **62**.

Rahmen des Screenings eine Lumineszenzlöschung des Photokatalysators  $[\text{Ir(dF(CF}_3\text{)ppy)}_2\text{(dtbbpy)}]$  beobachtet, was die Grundlage der Reaktion in Schema 21 darstellt. Bei Verwendung der Photokatalysatoren  $[\text{Ru(bpy)}_3](\text{PF}_6)_2$ ,  $[\text{Ru(phen)}_3](\text{PF}_6)_2$  und *fac*- $[\text{Ir(ppy)}_3]$  konnte in Übereinstimmung mit den Screeningergebnissen keine Bildung des bromierten Produktes beobachtet werden. Ebenfalls wurde eine Lumineszenzlöschung des Photokatalysators  $[\text{Ru(bpz)}_3](\text{PF}_6)_2$  beobachtet. Allerdings konnte die Bildung des Produktes nicht beobachtet werden. Dies verdeutlicht einen Nachteil der Screening-Methode. Es wird lediglich ein Schritt des katalytischen Zyklus betrachtet und keine nachfolgenden Schritte, die möglicherweise unter den jeweiligen Bedingungen nicht ablaufen können. Im vorliegenden Fall ist allerdings von einer Zersetzung des Photokatalysators in der Reaktionslösung auszugehen, da nach der Reaktion eine schwarze Suspension zu erkennen war. Im Screening konnte keine Löschung der Lumineszenz des Photokatalysators  $[\text{Ir(ppy)}_2\text{(dtbbpy)}]$  identifiziert werden. Allerdings führte die Verwendung des Katalysators in der obigen Reaktion zur Bildung des Produktes mit einer Ausbeute von 19%. Es konnte mit Hilfe des Lumineszenzlöschungs-Screenings allerdings ein oxidatives Quenching des Dimethylbromomalonat festgestellt werden, welches in einem radikalischen Kettenfortpflanzungsmechanismus zur Bildung des bromierten Produktes **61** führt. Die Initiierung der Radikalkette wird in diesem Fall durch ein oxidatives Quenching des Malonats **60** hervorgerufen und nicht durch ein reduktives Quenching des 4-Methoxyphenols.

Die erhaltenen Anilid Screeningergebnisse dienten Dr. M. Hopkinson als Basis zur Entwicklung der in Schema 22 dargestellten Reaktion. Im Rahmen des Screenings wurde eine Lumineszenzlöschung des Katalysators  $[\text{Ir(dF(CF}_3\text{)ppy)}_2\text{(dtbbpy)]PF}_6$  durch das Acetanilid **62** festgestellt. Ein direktes Quenching dieser Substratklasse wurde zuvor nicht in der Literatur beschrieben. Vermutlich handelt es sich bei dem Acetanilid **62** um einen reduktiven Quencher. Unter Verwendung von Acetanilid als Quencher in Kombination mit dem Photokatalysator  $[\text{Ir(dF(CF}_3\text{)ppy)}_2\text{(dtbbpy)]PF}_6$  und dem Acrylat **63**, konnte das

$\beta$ -Lactam **64** in einer Ausbeute von 40% erhalten werden. Das Diphenyldisulfid wurde als Wasserstoffatom-Transfer Katalysator eingesetzt.<sup>16</sup>

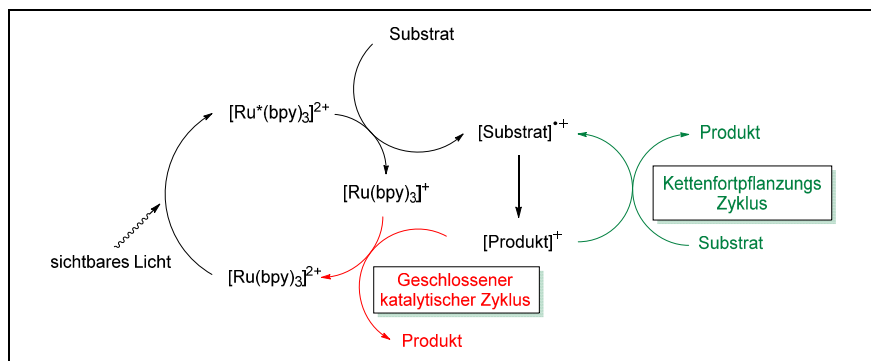
Der Prozess der Entwicklung einer Reaktion aus den erhaltenen Screening Daten der Benzotriazole wird nachfolgend ausführlich beschrieben.

## 2.5 Synthese von Benzaniliden durch eine stickstoffeliminierende Photoredoxkatalyse

### 2.5.1 Idee und Motivation

Im Rahmen des Screenings wurde ein Grundlinien-Quenching der Emission des Photoredoxkatalysators fac-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] bei Anwesenheit von N-Benzoylbenzotriazol (**65**) beobachtet. Ebenfalls wurde ein Quenching durch N-((4-Trifluormethyl)benzoyl)benzotriazol (**66**) und N-((4-Methoxy)benzoyl)benzotriazol (**67**) festgestellt. Unseres Wissens wurde in der Literatur noch nicht von der Verwendung von N-Benzoylbenzotriazolen als zu aktivierende Quencher in Photoredoxkatalysen berichtet. Aus diesem Grund handelt es um eine neu identifizierte Quencher-Klasse. Wie bereits in 1.3 erwähnt, sollte durch eine Ringöffnung von Benzoylbenzotriazolen ein Diazoniumintermediat gebildet werden, das als oxidativer Quencher in Photoredoxkatalysen verwendet werden könnte. Das mit Hilfe des Screenings identifizierte Quenching der N-Benzoylbenzotriazole sollte nun durch Ausführung einer synthetischen, möglichst einfachen Transformation validiert werden. Als Benchmark-Reaktion wurde die photoredoxkatalysierte Stickstoffeliminierung von N-Benzoylbenzotriazol (**65**), welche zur Bildung von Benzanilid (**68**) führen sollte, gewählt. Das Reaktionsschema und der für diese Reaktion postulierte Mechanismus sind in Schema 24 dargestellt. Ein radikalischer Kettenfortpflanzungsmechanismus dieser Reaktion wird postuliert. In photoredoxkatalysierten Reaktionen initiiert der jeweilige Photokatalysator nach Anregung durch sichtbares Licht und anschließender Kollision mit einem Substrat (Quencher) die entsprechende Bildung des Substratradikals. In der Literatur wird die Bildung des entsprechenden Produktes oftmals mittels eines geschlossenen katalytischen Zyklus des Photokatalysators erklärt (Schema 23, rot). In einer Vielzahl dieser Reaktionen liegen allerdings radikalische Kettenmechanismen vor, welche maßgeblich für die Bildung der entsprechenden Produkte verantwortlich sind (Schema 23, grün). Hierbei wird die Produktbildung durch einen Kettenfortpflanzungsschritt, in dem das oxidierte Produktradikalka-

<sup>16</sup> D. A. Nicewicz, P. D. Morse, *Chem. Sci.* **2015**, 6, 270.

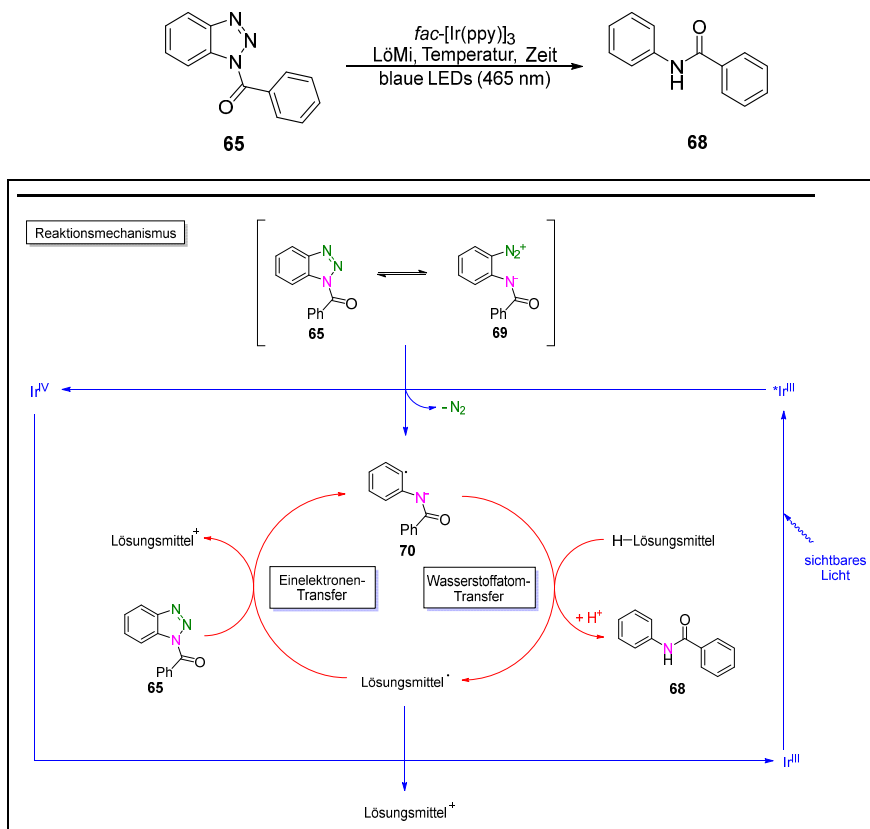


**Schema 23:** Allgemeiner Mechanismus von oxidativen Photoredoxreaktionen am Beispiel von  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ .

tion mit einem anderen neutralen Substratmolekül durch eine Einelektronenübertragung das Produktmolekül und ein Substratradikal-Kation generiert, durchgeführt.<sup>17</sup> In Photoredoxreaktionen übernehmen die Metallkatalysatoren oder organischen Farbstoffe daher oftmals die Funktion klassischer Radikalstarter wie z. B. Azobis(isobutyronitril) oder Kupfer(I)chlorid.

Bei Absorption von sichtbarem Licht erfolgt eine Anregung des Photokatalysators *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] in den angeregten Zustand. Durch kollisionales Quenching wird ein Elektron vom angeregten Photokatalysator auf das Aryldiazoniumsalz **69** übertragen, welches durch eine Ringöffnung aus *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) partiell gebildet wird. Es sollte sich somit um einen oxidativen Quenching-Zyklus mit der Folge der Bildung der oxidierten Katalysator-Spezies im Grundzustand handeln. Durch die Eliminierung von Stickstoff wird das Phenylradikal **70** erhalten. Ein Wasserstoffatom-Transfer (HAT) zwischen **70** und einem Lösungsmittelmolekül resultiert in der Bildung des gewünschten Produkts **68** und eines Lösungsmittelradikals. Das Lösungsmittelradikal überträgt ein Elektron auf das Edukt **65**, sodass ein Lösungsmittelkation und das Phenylradikal **70** entstehen. Der radikalische Kettenmechanismus ist somit vollständig (rot in Schema 24 dargestellt). *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] dient somit als klassischer Radikalstarter. Der photokatalytische Zyklus kann durch die Übertragung eines Elektrons vom Lösungsmittelradikal auf den oxidierten Photokatalysator zurückgebildet werden. Es wird der Katalysator *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] im Grundzustand sowie ein Lösungsmittelkation erhalten (blauer Zyklus in Schema 24).

<sup>17</sup> T. P. Yoon, M. A. Cismesia, *Chem. Sci.* **2015**, zur Publikation akzeptiert, DOI: 10.1039/C5SC02185E.

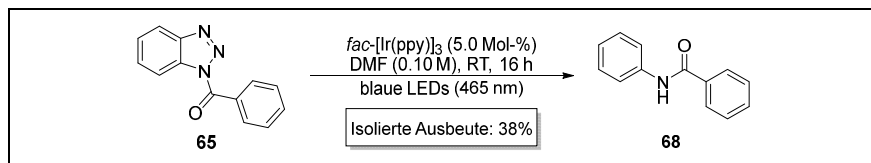


**Schema 24:** Reaktionsschema und postulierter Mechanismus der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**).

### 2.5.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die zuvor hypothetisierte photokatalytische Stickstoffeliminierung von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) zu dem resultierenden Benzanilid (**68**) sollte anhand einiger Reaktionen bestätigt werden. Zunächst wurde das Produkt unter folgenden Bedingungen in einer Ausbeute von 38% erhalten (Schema 25).

Verschiedene Reaktionsparameter (Katalysator, Lösungsmittel, Temperatur und Lichtquelle) wurden in einer anschließenden Optimierung zur Steigerung der Ausbeute variiert (Tab. 18). Die Bestimmung der Ausbeuten wurde mittels quan-



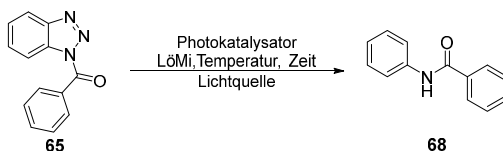
**Schema 25:** Photoredoxkatalysierte Stickstoffeliminierung von *N*-Benzoyl-benzotriazol (**65**) zum Benzanilid (**68**).

titativer GC-FID Analyse mit Mesitylen als internem Standard und unter Abgleich mit einer externen Kalibration des Produktes Benzanilid (**68**) durchgeführt. Die durchgeführten Kontrollreaktionen bestätigten die photokatalytische Reaktion (Einträge 2 und 3). In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Lumineszenzlöschungs-Screenings konnte bei Verwendung anderer Metallphotokatalysatoren die Bildung des Produkts **68** lediglich in Spuren beobachtet werden (Einträge 4-8). Aufgrund des postulierten oxidativen Quenching-Zyklus wurde ebenfalls der dimere Gold-Photokatalysator [Au<sub>2</sub>( $\mu$ -dppm)<sub>2</sub>] (**7**) aufgrund des hohen Oxidationspotentials ( $E_{1/2} (M^+/M^*) = -1.65 \text{ V}$ ) im angeregten Zustand in Kombination mit einer UV-Lampe eingesetzt. Entgegen den theoretischen Erwartungen konnte keine Produktbildung beobachtet werden (Eintrag 9). Auch der Einsatz von organischen Farbstoffen als Katalysatoren führte zu keiner nennenswerten Produktbildung (siehe 4.6.1). *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] wurde somit als Katalysator zum Screening unterschiedlicher Lösungsmittel verwendet. Protisch-polare und aprotisch-unpolare Lösungsmittel waren nicht geeignet für die gewünschte Transformation (Einträge 10-13, 16-17, 21-22). Mittels quantitativer GC-FID Analyse wurde bei der Verwendung protischer und aprotisch-unpolarer Lösungsmittel größtenteils der Verbleib des Startmaterial **65** festgestellt. Als besonders geeignet für die Reaktion stellten sich insgesamt aprotisch-polare Lösungsmittel heraus. Moderate Ausbeuten konnten unter Verwendung von Aceton (Eintrag 13), Dimethylacetamid (Eintrag 14), Dimethylsulfoxid (Eintrag 15), 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon (Eintrag 18) und Acetonitril (Eintrag 23) identifiziert werden. Die höchste Ausbeute (51%) wurde unter Verwendung von *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) als Lösungsmittel festgestellt (Eintrag 19). Es ist davon auszugehen, dass die hohe Permittivität und die ausgeprägte Fähigkeit der aprotisch-polaren Lösungsmittel, Kationen zu solvatisieren, die Ringöffnung des *N*-Benzoylbenzotriazols positiv begünstigt. Darüber hinaus sind die eingesetzten aprotisch-polaren Lösungsmittel in der Lage, Wasserstoffatom-Transferprozesse mit dem entstehenden Phenylradikal einzugehen.<sup>18</sup>

<sup>18</sup>

G. Hörner, A. Lewandowska, G. L. Hug, B. Marciniak, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11695.

**Tabelle 18:** Auszug der durchgeführten Reaktionen Photoredoxreaktionen von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) zum Benzanilid (**68**).



Eintrag	Photokatalysator (Mol-%)	LöMi	T	Zeit	Lichtquelle <sup>[a]</sup>	Verbleib <b>65</b>	Ausbeute <b>68</b>
1	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	DMF	RT	16 h	Blaue LEDs	< 1%	40% <sup>[b]</sup>
2	/	DMF	RT	16 h	Blaue LEDs	87%	< 2%
3	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	DMF	RT	16 h	/	96%	< 2%
4	[Ir(ppy) <sub>2</sub> (dtbpy)]PF <sub>6</sub> (5.0)	MeCN	RT	13 h	Blaue LEDs	97%	2%
5	[Ru(bpy) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (5.0)	MeCN	RT	13 h	Blaue LEDs	83%	< 2%
6	[Ru(phen) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (5.0)	MeCN	RT	13 h	Blaue LEDs	84%	< 2%
7	[Ru(bpz) <sub>3</sub> ](PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> (5.0)	MeCN	RT	13 h	Blaue LEDs	75%	< 2%
8	[Ir(dF(CF <sub>3</sub> )ppy) <sub>2</sub> dtbbpy]PF <sub>6</sub> (5.0)	MeCN	RT	13 h	Blaue LEDs	94%	2%
9	[Au <sub>2</sub> (μ-dppm) <sub>2</sub> ]Cl <sub>2</sub> (5.0)	MeCN	RT	13 h	UVA Lampe	< 1%	< 2%
10	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	<sup>t</sup> AmylOH	RT	13 h	Blaue LEDs	96%	< 2%
11	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	DME	RT	13 h	Blaue LEDs	79%	5%
12	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	THF	RT	13 h	Blaue LEDs	81%	8%
13	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	Aceton	RT	13 h	Blaue LEDs	19%	34%
14	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	DMA	RT	13 h	Blaue LEDs	< 1%	37%
15	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	DMSO	RT	13 h	Blaue LEDs	< 1%	32%
16	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	Et <sub>2</sub> O	RT	13 h	Blaue LEDs	86%	< 2%
17	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	EtOAc	RT	13 h	Blaue LEDs	44%	< 2%
18	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	DMI	RT	13 h	Blaue LEDs	< 2%	39%
19	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	NMP	RT	13 h	Blaue LEDs	< 2%	51%
20	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	DMPU	RT	13 h	Blaue LEDs	8%	6%
21	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	MeOH	RT	13 h	Blaue LEDs	17%	< 2%
22	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	CHCl <sub>3</sub>	RT	13 h	Blaue LEDs	95%	4%
23	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	MeCN	RT	13 h	Blue LEDs	< 2%	28%
24	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (2.5)	NMP	RT	13 h	Blaue LEDs	< 2%	49%
25	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (1.0)	NMP	RT	13 h	Blaue LEDs	< 2%	51%
26	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (0.5)	NMP	RT	13 h	Blaue LEDs	< 2%	51%
27	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (0.5)	NMP	70 °C	13 h	Blaue LED	< 2%	46%
28	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (0.5)	NMP	10 °C	13 h	Blaue LED	92%	< 2%
29	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (5.0)	NMP	RT	13 h	CFL Lampe	64%	18%
30	/	NMP	RT	13 h	Blaue LED	82%	< 2%
31	<i>fac</i> -[Ir(ppy) <sub>3</sub> ] (0.5)	NMP	RT	13 h	/	92%	< 2%



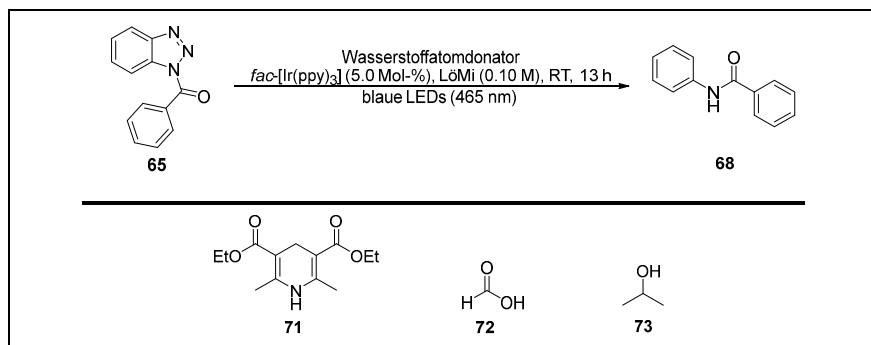
Allgemeine Reaktionsbedingungen: *N*-Benzoylbenzotriazol (0.10 mmol, 1.0 Äquiv.), Photokatalysator (2.5-5.0  $\mu$ mol, 2.5-5.0 Mol-%), Lösungsmittel (1 mL, 0.10 M), Temperatur, Zeit, Lichtquelle. Die angegebenen Ausbeuten wurden durch GC-FID Analyse der Reaktionsmischung bestimmt. [a] Erwärmen oder Kühlen der Reaktionslösung ist mit einer speziellen Apparatur durchgeführt worden. [b] Isolierte Ausbeute.

Die Katalysatorbeladung an *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] konnte bei Verwendung von NMP ohne Verluste in der Ausbeute von 5.0 Mol-% auf 0.5 Mol-% verringert werden (Einträge 24 – 26). Im Rahmen der Optimierung führte eine Temperaturerhöhung auf 70 °C und der damit einhergehenden theoretischen Steigerung der Ausbeute jedoch zu einer Zersetzung des Startmaterials (Eintrag 27). Auch bei Verwendung anderer Lösungsmittel wurde eine signifikant schlechtere Ausbeute des Produktes **68** bei Erhöhung der Reaktionstemperatur beobachtet (vgl. 4.6.1). Eine Verringerung der Reaktionstemperatur (10 °C) führte zu einem vollständigen Verlust der Reaktivität (Eintrag 28). Der Einsatz einer handelsüblichen Lampe (CFL) führte ebenfalls zu einer Verringerung der erhaltenen Ausbeute (Eintrag 29). Die nach der Optimierung durchgeführten Kontrollreaktionen belegten, dass weiterhin eine photoredoxkatalysierte Transformation unter den optimierten Reaktionsbedingungen vorlag (Einträge 30 und 31). Die im Rahmen der Optimierung erhaltene maximale Ausbeute von 51% war nicht optimal, zumal eine vollständige Umsetzung des Startmaterials beobachtet wurde.

### 2.5.3 Verwendung von Wasserstoffatom Donatoren in der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von *N*-Benzoylbenzotriazole (65)

#### 2.5.3.1 Motivation und Idee

Gemäß dem postulierten Mechanismus (Schema 24) sollte ein hochreaktives Phenylradikal gebildet werden. Es wurde postuliert, dass möglicherweise der Wasserstoffatom-Transfer zwischen dieser Radikal-Spezies und dem Lösungsmittel der limitierende Faktor der Reaktion ist. Das hochreaktive Phenylradikal **70** wird somit in Nebenreaktionen (z. B. durch Polymerisation oder Rekombination) partiell verbraucht, was zu einer Verringerung der Ausbeute an **68** führt. Die Zugabe von typischen Wasserstoffatomdonatoren sollte somit mögliche Nebenreaktionen unterdrücken und zu einer Steigerung der Ausbeute von **68** führen (Schema 26).



**Schema 26:** Stickstoffeleminierende Photoredoxkatalyse von **65** und literaturbekannte Wasserstoffatomdonatoren.

### 2.5.3.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Die Zugabe von Wasserstoffatomdonatoren führte, unabhängig vom gewählten Lösungsmittel, zu einer Verringerung der Ausbeute (Tab. 19). In jeglichen Reaktionen unter Verwendung des Hantzsch-Esters **71** ist von einer Zersetzung des Startmaterials auszugehen (Einträge 1, 3-4 und 6). Die Verwendung des Hantzsch-Esters als Wasserstoffatomdonator in Kombination mit *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) ist somit nicht möglich. einzugehen.<sup>19</sup>

**Tabelle 19:** Untersuchung des Einflusses von Wasserstoffatomdonatoren als Additiv.

Eintrag	Wasserstoffatomdonator (Äquiv.)	Lösungsmittel	Ausbeute <b>68</b>
1	Hantzsch-Ester (5)	DMF	14%
2	HCO <sub>2</sub> H (5)	DMF	32%
3	Hantzsch-Ester (5)	Acetone	31%
4	Hantzsch-Ester (5)	DMSO	35%
5	<i>i</i> -PrOH (Überschuss)	DMF/ <i>i</i> -PrOH (9:1) <sup>[a]</sup>	36%
6	Hantzsch-Ester (2)	NMP	31%
7	HCO <sub>2</sub> H (5)	NMP	50%

Allgemeine Standardreaktionsbedingungen: *N*-Benzoylbenzotriazol (0.1 mmol, 1.0 Äquiv.), Wasserstoffatomdonator (0.2-0.5 mmol, 2.0-5.0 Äquiv.), *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] (5.0 µmol, 5.0 Mol-%), Lösungsmittel (1 mL, 0.10 M), Raumtemperatur, 13 h, blaues Licht (λ = 465 nm). Die angegebenen Ausbeuten wurden durch GC-FID Analyse bestimmt. [a] Überschuss von Isopropanol als Wasserstoffatomdonator.

<sup>19</sup> G. Hörner, A. Lewandowska, G. L. Hug, B. Marciniak, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11695.

Auch die Verwendung von Isopropanol (**73**) führte zu einer leicht geringeren Ausbeute im Vergleich zur Reaktion ohne Additiv (Eintrag 5). Bei Zusatz von 5 Äquiv. an Ameisensäure (**72**) in NMP wurde eine Ausbeute von 50% festgestellt, welche sich der erhaltenen Ausbeute der Reaktion ohne Wasserstoffatomdonator angleicht (Eintrag 7).

Anhand der Ergebnisse lässt sich folgern, dass ein gehinderter Wasserstoffatom-Transferprozess im Rahmen der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von *N*-Benzoylbenzotriazol wahrscheinlich nicht die moderate Ausbeute von 51% begründet. Es ist somit keine erfolgreiche Verbesserung durch die Zugabe von Wasserstoffatomdonatoren erkennbar.

#### 2.5.4 *In situ* Synthese von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) mit simultaner photokatalytischer Stickstoffeliminierung

##### 2.5.4.1 Motivation und Idee

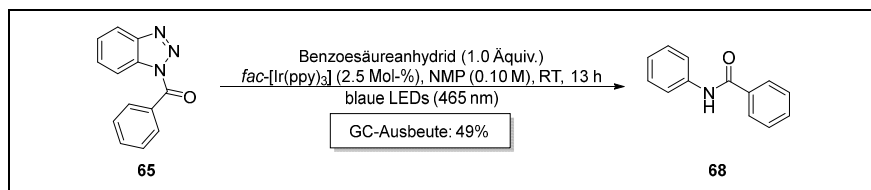
Die Zugabe von Wasserstoffatomdonatoren zu der Reaktionslösung führte zu keiner Steigerung der Ausbeute. Es wurde daher nach Ursachen für die geringe Ausbeute gesucht. Im GC-Massenspektrum konnte neben dem zum Produkt gehörenden Peak ( $m/z = 197$ ) ebenfalls ein Peak mit einem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von 119 identifiziert werden. Es handelte sich hierbei um 1*H*-Benzotriazol. Dieses ist unter GC-MS Bedingungen generell schlecht detektierbar, wie der Abgleich mit einer höherkonzentrierten Probe ergab. Anhand der Peakintensität lässt sich somit mittels GC-MS keine Aussage über die Konzentration dieses Substrats in der Reaktionslösung treffen. Es ist somit möglich, dass während der Reaktion eine partielle Entschützung des *N*-Benzoylbenzotriazols (**65**) zum 1*H*-Benzotriazol erfolgt, welches einen möglichen Grund für die moderate Ausbeute darstellen könnte. Durch die Addition geeigneter Substrate sollte das während der Reaktion gebildete 1*H*-Benzotriazol zum *N*-Benzoylbenzotriazol umgesetzt werden, welches zu eine Erhöhung der Ausbeute führen sollte. Darüber hinaus wurde von der Methode der *in situ* Bildung von Edukten zur Unterdrückung von ungewollten Nebenreaktionen in der Literatur berichtet.<sup>20</sup>

##### 2.5.4.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In einem ersten Versuch wurde zunächst ein Äquivalent Benzoessäureanhydrid zu der Reaktionslösung hinzugefügt (Schema 27).

---

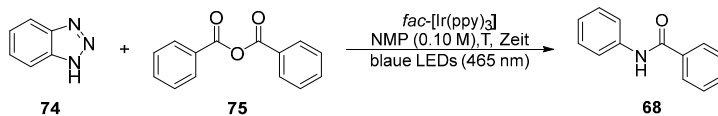
<sup>20</sup>K. Nozaki, K. Nakano, M. Katayama, S. Ishihara, T. Hiyama, *Synlett* **2004**, 8, 1367.



**Schema 27:** Zugabe von Benzoessäureanhydrid zur Untersuchung des Effekts auf die Ausbeute von **68**.

Die Mittels quantitativer GC-FID Analyse bestimmte Ausbeute führte mit 49% zu keiner Verbesserung im Vergleich zur Reaktion ohne Additiv. Mit Hilfe einer entsprechenden Kontrollreaktion wurde bestätigt, dass die Bildung des gewünschten Produkts **68** aus 1*H*-Benzotriazol und Benzoessäureanhydrid in NMP grundsätzlich abläuft. Dieses Ergebnisses ließ darauf schließen, dass die partielle Entschützung des *N*-Benzoylbenzotriazols zum 1*H*-Benzotriazol nicht die Ursache für die moderate Ausbeute war. Es wurde postuliert, dass die *in situ* Bildung von **65** aus 1*H*-Benzotriazol (**74**) und Benzoessäureanhydrid (**75**) die Ausbeute der Reaktion positiv begünstigen könnte. Durch die kontinuierliche Bereitstellung des Eduktes **65** in kleinen Konzentrationen könnte der Ablauf von Nebenreaktionen minimiert werden. Das Produkt **68** konnte in einem ersten Versuch mit einer Ausbeute von 67% erhalten werden (Eintrag 1, Tab. 20). Die Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 2.5 bzw. 5.0 Mol-% unter an sonst gleichen Reaktionsbedingungen führte zur Steigerung der Ausbeute auf rund 75% (Einträge 2 und 3). In den nach der Reaktionszeit von 13 Stunden durchgeführten GC-Massenspektren der Reaktionslösung konnte kein vollständiger Umsatz der Reaktion beobachtet werden, sodass eine weitere Verbesserung der Ausbeute möglich erschien. Durch eine Erhöhung der Reaktionszeit auf 24 Stunden konnte eine weitere Steigerung der Ausbeute auf 87% erzielt werden (Eintrag 4). Die Verwendung einer haushaltsüblichen Glühbirne führte zur signifikanten Verringerung der Ausbeute (Eintrag 6). Bei Erhöhung oder Erniedrigung der Äquivalente an Benzoessäureanhydrid konnte eine niedrigere oder gleichbleibende Ausbeute des Produkts **68** identifiziert werden (Einträge 7-9). Auch durch Variation der Temperatur während der Bestrahlung konnten keine höheren Ausbeuten erzielt werden (Einträge 10 und 11). Die durchgeführten Kontrollreaktionen belegten weiterhin eine photokatalysierte Reaktion (Einträge 12 und 13). Durch die *in situ* Bildung des *N*-Benzoylbenzotriazols aus 1*H*-Benzotriazol und Benzoessäureanhydrid konnte eine Erhöhung der Ausbeute auf 87% erreicht werden.

**Tabelle 20:** Auszug der durchgeführten Optimierungsreaktionen der *in situ* Bildung von *N*-Benzoylbenzotriazol mit anschließender photoredoxkatalysierter Stickstoffeliminierung.



Eintrag	[Ir] Mol-%	Äquiv. 2a	Tempera- tur <sup>[a]</sup>	Reaktionszeit	Ausbeute <b>68</b>
1	1.0	2	RT	13 h	67%
2	2.5	2	RT	13 h	74%
3	5	2	RT	13 h	75%
4	2.5	2	RT	24 h	87%
5	5	2	RT	24 h	87%
6 <sup>[b]</sup>	2.5	2	RT	24 h	9%
7	2.5	1.5	RT	24 h	81%
8	2.5	1	RT	24 h	78%
9	2.5	3	RT	24 h	86%
10	2.5	2	70 °C	24 h	57%
11	2.5	2	10 °C	24 h	< 2%
12	/	2	RT	24 h	< 2%
13 <sup>[c]</sup>	2.5	2	RT	24 h	< 2%

Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1*H*-Benzotriazol (0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Benzoessäureanhydrid (0.4 mmol, 2.0 Äquiv.), *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] (5.0-10.0 μmol, 5.0-10.0 Mol-%), NMP (1 mL, 0.10 M), Temperatur, Reaktionszeit, blaues Licht (465 nm). Die angegebenen Ausbeuten wurden durch GC-FID-Analyse bestimmt. [a] Erwärmen oder Kühlen der Reaktionslösung mit einer speziellen Apparatur. [b] Verwendung einer handelsüblichen Glühlampe. [c] Keine Bestrahlung der Reaktionslösung.

## 2.5.5 Substratbreite der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von Benzoylbenzotriazolen

### 2.5.5.1 Motivation und Idee

Mit den optimierten Reaktionsbedingungen sollte nun die Substratbreite der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von Benzoylbenzotriazolen zu den entsprechenden Benzaniliden untersucht werden. Hierfür sollten 1*H*-Benzotriazole und substituierte Benzoessäureanhydride mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften verwendet werden.

### 2.5.5.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

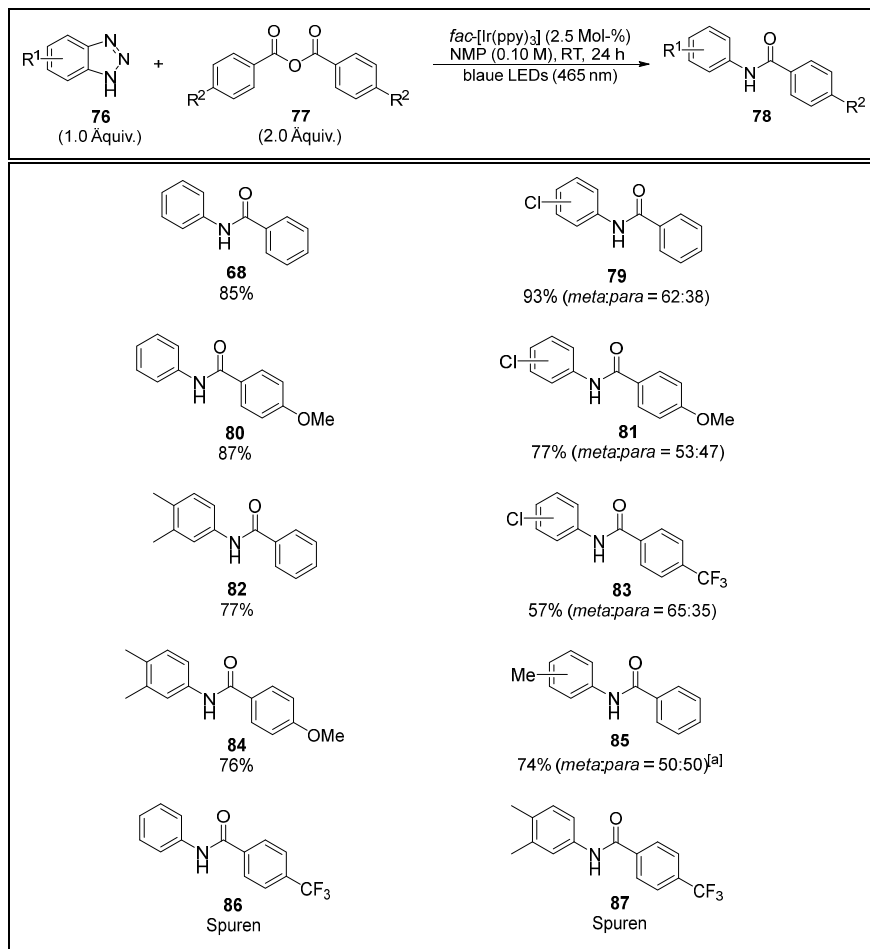
Unter Verwendung der optimierten Bedingungen wurde die Substratbreite der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von *in situ* gebildeten Benzoylbenzotriazolen zu den entsprechenden Benzaniliden (**78**) evaluiert (Tab. 21).

In Übereinstimmung mit der zuvor bestimmten GC-Ausbeute wurde Benzanilid (**68**) unter den optimierten Reaktionsbedingungen in einer Ausbeute von 85% isoliert. Bei Verwendung von 5-Chlor-1*H*-Benzotriazol, welches einen elektronenziehenden Substituenten aufweist, wurde das entsprechende Benzanilid (**79**) mit einer Ausbeute von 93% erhalten. Die Verwendung des elektronenreichen 4-Methoxybenzoesäureanhydrids in der Reaktion mit 5-Chlor-1*H*-Benzotriazol führte zur Bildung von **81** in 77% Ausbeute. Eine wesentlich geringere Ausbeute (57%) des Produktes **83** konnte bei Einsatz des elektronenarmen *N*-(4-Trifluormethyl)benzoesäureanhydrids in der Reaktion mit 5-Chlor-1*H*-Benzotriazol isoliert werden. Entgegen den Erwartungen wurde unter Verwendung von 5-Chlor-1*H*-Benzotriazol, unabhängig vom eingesetzten Säurechlorid, ein *meta*- zu *para*-Isomerenverhältnis der Produkte von 53:47 bis zu 65:35 mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Theoretisch sollte ein Regioisomerenverhältnis von 1:1 beobachtet werden. Möglicherweise führte aber die Bestrahlung mit sichtbarem Licht zu der bevorzugten Bildung des *meta*-Isomers. Anhand der durchgeführten Experimente ist nicht erkennbar, ob das Isomerenverhältnis im Zuge der *in situ* Bildung des entsprechenden Benzoylbenzotriazols oder im Rahmen der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung festgelegt wird. Bei Verwendung von 5-Methyl-1*H*-Benzotriazol und Benzoesäureanhydrid wurde das Benzanilid **85** als 1:1 Mischung der *meta*- und *para*-Isomere erhalten. Die mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmte Ausbeute betrug 74%. Eine isolierte Ausbeute kann nicht angegeben werden, da im Rahmen der Aufarbeitung eine Zersetzung des Produktes erfolgte. *N*-(3,4-dimethylphenyl)benzamide (**82**) und 4-Methoxy-*N*-phenylbenzamide (**80**) konnten mit Ausbeuten von 77% und 87% erhalten werden. *N*-(3,4-dimethylphenyl)-4-methoxybenzamide (**84**) konnte nicht als reine Verbindung isoliert werden. Eine Verunreinigung (ca. 10%) ließ sich auch durch wiederholte Säulenchromatographie über Silicagel unter Verwendung unterschiedlicher Laufmittel nicht abtrennen. Die über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ermittelte Ausbeute des reinen Benzanilids **84** betrug 76%. Bei Verwendung von *N*-(4-Trifluormethyl)benzoesäureanhydrid in Kombination mit 1*H*-Benzotriazol und 5,6-Dimethyl-1*H*-benzotriazol konnten lediglich Spuren der entsprechenden Benzanilide **86** und **87** mittels GC-MS Analyse identifiziert werden.

Die entsprechenden Benzoylbenzotriazole wurden *in situ* gebildet und lediglich in Spuren in der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung zu den jeweiligen Benzaniliden umgesetzt. Auch die Verlängerung der Reaktionszeit auf 72 h unter ansonst analogen Reaktionsbedingungen führte zu keiner Erhöhung der Ausbeute.

Anhand der im Rahmen der Substratbreite durchgeführten Reaktionen lässt sich folgern, dass Benzoylbenzotriazole mit elektronenziehenden Substituenten

**Tabelle 21:** Substratbreite der photoredoxkatalysierten Synthese von Benzaniliden **78**.



Allgemeine Reaktionsbedingungen: 1H-Benzotriazol (**76**) (0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), Säureanhydrid (**77**) (0.4 mmol, 1.0 Äquiv.), *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] (5.0 µmol, 2.5 Mol-%), NMP (2 mL, 0.10 M), Raumtemperatur, 24 Stunden, blaues Licht. Isolierte Ausbeuten sind angegeben. Isomerenverhältnisse wurden mittels <sup>1</sup>H NMR anhand charakteristischer Peaks bestimmt [a] Ausbeute mittels <sup>1</sup>H NMR unter Verwendung von CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> als internem Standard bestimmt.

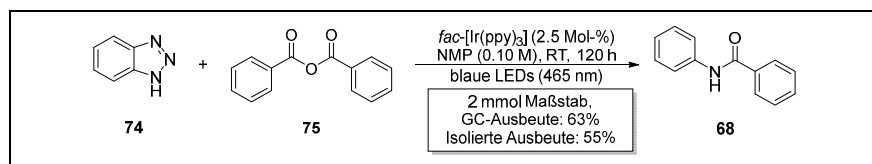
(*p*-CF<sub>3</sub>) an der Benzoylfunktion schlechtere Substrate für die photoredoxkatalysierte Stickstoffeliminierung darstellen. In Kombination mit elektronenziehenden Substituenten am Phenylring des Benzotriazols lässt sich allerdings eine moderate Reaktivität beobachten. Elektronenziehende Substituenten am Phenylring des Benzotriazols scheinen generell zu einer Steigerung der Reaktivität in der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung zu führen. Elektronengebende Substituenten an der Benzoylfunktion führen zu einer geringeren Reaktivität im Vergleich zu den unsubstituierten Benzoylbenzotriazolen, das anhand der isolierten Ausbeuten der entsprechenden Produkte erkennbar ist. Gemäß dem postulierten Mechanismus (Schema 24) sollte die Einführung von elektronenziehenden Gruppen im Phenylring des Benzotriazols und an der Benzoylfunktionalität die Reaktion allerdings begünstigen.

### 2.5.6 Hochskalierung der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von *in situ* gebildetem *N*-Benzoylbenzotriazol (65)

#### 2.5.6.1 Motivation

Die photoredoxkatalysierte Stickstoffeliminierung von *in situ* gebildetem *N*-Benzoylbenzotriazol zu Benzanilid sollte in einem größeren Maßstab durchgeführt werden. In Photoredoxreaktionen führt eine Hochskalierung im Allgemeinen zu einer deutlichen Verringerung der Ausbeute. Durch die Verwendung von Flow-Synthesemethoden können höhere Ausbeuten erhalten werden.<sup>81</sup>

#### 2.5.6.2 Ergebnisse der Hochskalierung und Diskussion



**Schema 28:** Hochskalierung der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von *in situ* gebildetem *N*-Benzoylbenzotriazol.

Die in Schema 28 skizzierte Reaktion wurde in einen 2 mmol Maßstab unter der Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Lediglich die Reaktionszeit wurde auf 120 Stunden erhöht. Mittels quantitativer GC-FID Analyse wurde eine Ausbeute von 63% ermittelt. Das Produkt **68** konnte in einer Ausbeute von 55% isoliert werden.



### 2.5.7 Mechanistische Untersuchungen zur photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von Benzoylbenzotriazolen

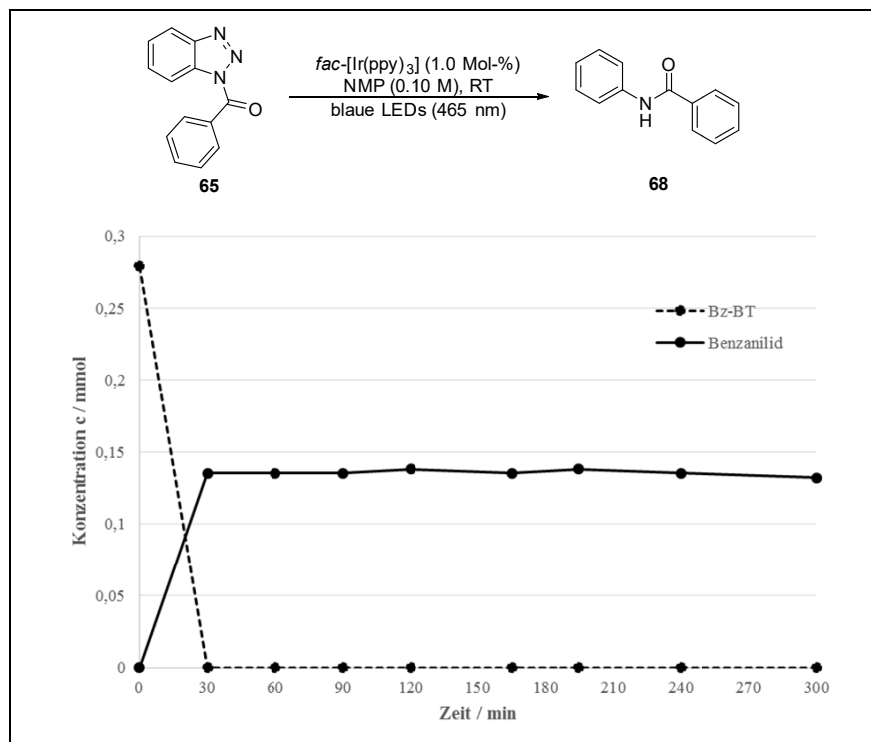
#### 2.5.7.1 Bestimmung des zeitabhängigen Profils der Konzentrationen von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) und Benzanilid (**68**)

Im Rahmen der Optimierung der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) konnte in einem ausführlichen Screening keine höhere Produktausbeute als 51% erzielt werden. Die anfängliche Annahme, dass das entstehende Produkt **68** nach der Bildung unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist, beispielsweise durch die Zersetzung aufgrund der intensiven Bestrahlung mit blauem Licht, konnte mit Hilfe eines Kontrollexperiments widerlegt werden. Unter den Reaktionsbedingungen wurde das Produkt Benzanilid für 13 Stunden mit blauem Licht bestrahlt und anschließend die Konzentration des noch vorhandenen Benzanilids mittels quantitativer GC-FID Analyse bestimmt. Hierbei wurde der Verbleib von 96% des im Rahmen der Reaktion eingesetzten Benzanilids festgestellt. Ein photochemischer Abbau von **68** ist somit auszuschließen.

Um die Geschwindigkeit und den zeitlichen Verlauf der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von **65** zu **68** beurteilen zu können, wurde die Bildung des Produktes **68** und der Umsatz des Startmaterials **65** innerhalb der ersten fünf Stunden einer Reaktion mittels quantitativer GC-FID Analyse bestimmt (Abb. 20). Die Reaktion wurde unter Verwendung der optimierten Reaktionsbedingungen durchgeführt. Die erste Probennahme erfolgte 30 Minuten nach Beginn der Bestrahlung. Wie in Abb. 20 erkennbar, ist die Reaktion zu diesem Zeitpunkt bereits abgeschlossen. Das Edukt **65** wurde vollständig konsumiert und **68** wurde in einer Ausbeute von 46% erhalten. Das Edukt **65** wird somit in weniger als 30 min vollständig verbraucht und lediglich zu 46% wird das Produkt **68** gebildet. Der vollständige Umsatz des Edukts **65** bekräftigt die zuvor aufgestellte Hypothese, dass die mäßige Ausbeute an **68** durch die Zersetzung von *N*-Benzoylbenzotriazol oder durch den Ablauf von Nebenreaktionen hervorgerufen wurde.

Die Konzentration des Produktes blieb im analysierten Zeitraum konstant. Dieser Befund deckte sich mit der zuvor durchgeführten Kontrollreaktion zur Untersuchung der Stabilität. Es konnte keine Zersetzung des Produktes unter den Reaktionsbedingungen innerhalb der ersten fünf Stunden beobachtet werden.

Die Geschwindigkeit der Bildung von **68** ist, wie in Abb. 20 ersichtlich, hoch. Ein radikalischer Kettenmechanismus mit sehr vielen Kettenübertragungsschritten pro erzeugtem Radikal könnte die Ursache der schnellen Produktbildung



**Abbildung 20:** Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen von *N*-Benzoylbenzotriazol (65) und Benzanilid (68).

darstellen. Eine mögliche Verifizierung dieser Annahme könnte durch die Bestimmung der Quantenausbeute erfolgen.

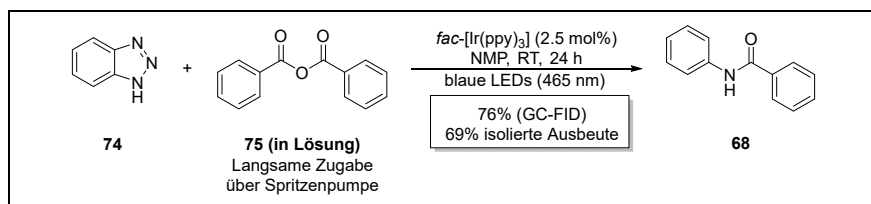
Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnten keine Nebenreaktionen gefunden werden. Allerdings wurde aufgrund der gesteigerten Ausbeute bei der *in situ* Bildung des *N*-Benzoylbenzotriazols auch nicht explizit versucht, mögliche Nebenreaktionen zu identifizieren oder eine Zersetzung des Eduktes durch Additive zu inhibieren.

Eine Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen bei Anwendung der *in situ* Synthese von *N*-Benzoylbenzotriazol konnte aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden.

### 2.5.7.2 Verifizierung des positiven Effekts der *in situ* Bildung von *N*-Benzoylbenzotriazol

Im Verlauf der Optimierung wurde beobachtet, dass die Verwendung von 1*H*-Benzotriazol und Benzoessäureanhydrid zur *in situ* Bildung des *N*-Benzoylbenzotriazols **65** einen positiven Effekt auf die Ausbeute der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung zeigt. Es wurde postuliert, dass durch die kontinuierliche und langsam ablaufende *in situ* Synthese des *N*-Benzoylbenzotriazols mögliche Nebenreaktionen aufgrund des schnellen photoredoxkatalytischen Prozesses unterdrückt werden.

Zur Verifizierung wurde eine Lösung von Benzoessäureanhydrid in NMP langsam mittels Spritzenpumpe innerhalb von 8 Stunden zu einer Lösung von 1*H*-Benzotriazol (**74**) und *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] in NMP unter Bestrahlung mit blauem Licht hinzugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung für weitere 16 Stunden mit blauem Licht bestrahlt.



**Schema 29:** Reaktion unter langsamer Zugabe einer Lösung von Benzoessäureanhydrid mittels Spritzenpumpe.

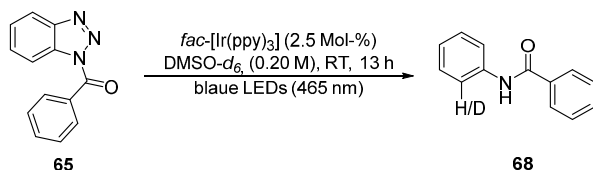
Die langsame Addition des Benzoessäureanhydrids mittels Spritzenpumpe bewirkte eine Steigerung der erhaltenen Ausbeute von **68** (Schema 29). Mittels quantitativer GC-FID Analyse wurde die Bildung des gewünschten Produktes in einer GC-Ausbeute von 76% bestimmt. Die isolierte Ausbeute betrug 69%.

Diese mechanistische Untersuchung deutet darauf hin, dass niedrige Konzentrationen des *N*-Benzoylbenzotriazols, wie hier im Rahmen der *in situ* Bildung vorliegend, die photokatalytische Bildung des Produktes **68** begünstigen. Bei direkter Zugabe von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**), unter ansonst gleichen Bedingungen, führt dies vermutlich zum Ablauf von ungewollten Nebenreaktionen und so zu einer Minimierung der Ausbeute an **68**.

### 2.5.7.3 Deuterierungsexperimente

Gemäß dem postulierten Mechanismus der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung sollte ein Wasserstoffatom-Transfer zwischen einem Lösungsmit-

**Tabelle 22:** Deuterierungsexperimente im Rahmen der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von *N*-Benzoylbenzotriazol.



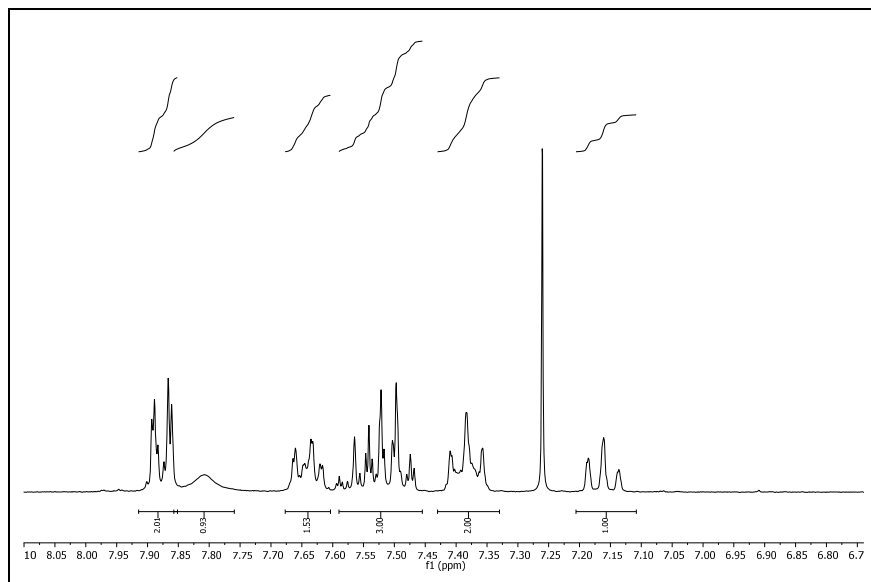
Eintrag	Bemerkung	Deuterierungsgrad (D <sub>1</sub> )
1	Standard Aufarbeitung	48%
2	Produkt von Eintrag 1 in Silica, EtOAc/ <i>n</i> -Pentan suspendiert für 30 min	48%
3	Keine Aufarbeitung	56%

Allgemeine Reaktionsbedingungen: *N*-Benzoylbenzotriazol (0.2 mmol, 1.0 Äquiv.), *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] (5.0 μmol, 2.5 Mol-%), DMSO-*d*<sub>6</sub> (1 mL, 0.20 M), Raumtemperatur, 18 Stunden, blaues Licht. Der Deuterierungsgrad wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie anhand spezifischer Peaks und mittels ESI-MS bestimmt.

telmolekül und der reaktiven Phenylradikal Spezies erfolgen (vgl. Schema 24). Wird die Reaktion in einem deuterierten Lösungsmittel durchgeführt, müsste demnach ein einfach deuteriertes Benzanilid **68** erhalten werden.

Wie in Tab. 22 erkenntlich, sollte demnach theoretisch eine Deuteriummarkierung in *ortho*-Position zur Amid-Funktionalität ablaufen. Der einfache Deuterierungsgrad des Produktes **68** müsste annähernd 100% betragen. Bei Durchführung der Reaktion unter Standardbedingungen in deuteriertem Dimethylsulfoxid (DMSO-*d*<sub>6</sub>) wurde nach Aufarbeitung der Reaktion mittels ESI-MS und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (s. Abb. 21) ein einfacher Deuterierungsgrad des Produktes **68** von lediglich 48% festgestellt (Eintrag 1).

Es wurde postuliert, dass im Rahmen der Aufarbeitung möglicherweise ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch stattgefunden hat. Dies ist zurückzuführen auf die Acidität des zur säulenchromatographischen Aufreinigung verwendeten Silicagels. Aus diesem Grund wurde das zuvor isolierte Produkt in einer Lösung von Silicagel mit Ethylacetat und *n*-Pentan als Lösungsmittel suspendiert. Der anschließend bestimmte einfache Deuterierungsgrad war mit 48% konstant, sodass ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch im Rahmen der säulenchromatographischen Aufarbeitung ausgeschlossen werden konnte (Eintrag 2). Auch ein Wasserstoff-Deuterium-Austausch im Rahmen der wässrigen Aufarbeitung konnte durch die Bestimmung des einfachen Deuterierungsgrades der nicht-aufgearbeiteten Reaktionslösung ausgeschlossen werden (Eintrag 3). Dieser ist mit 56% höher als die beiden zuvor bestimmten Deuterierungsgrade.

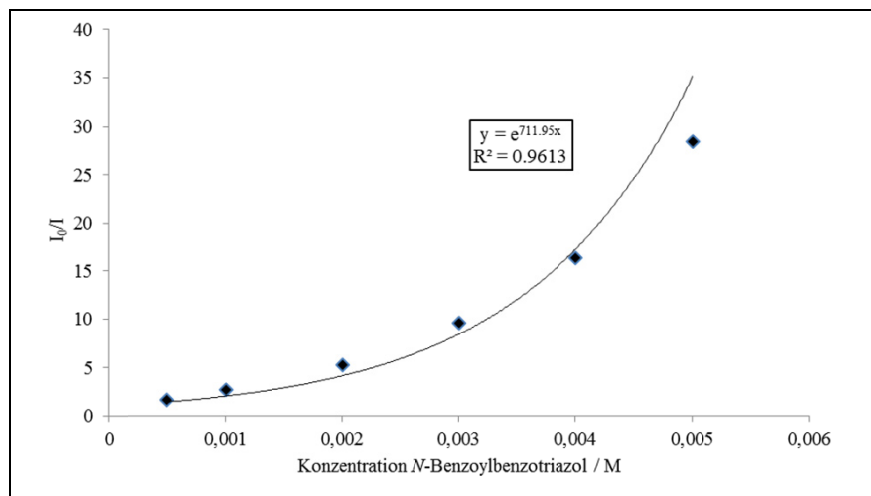


**Abbildung 21:**  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum des Produktes **68** mit einem einfachen Deuterierungsgrad von 48%.

Die Ergebnisse der durchgeführten Deuterierungsexperimente lassen sich nicht mit dem postulierten Mechanismus (Schema 24) vereinbaren. Möglicherweise ist das verwendete  $\text{DMSO-}d_6$  mit einer nicht deuterierten Verunreinigung, z. B. Wasser, kontaminiert, welches einen niedrigeren Deuterierungsgrad hervorruft. Es konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden, weshalb der Deuterierungsgrad lediglich 56% betrug. In der Reaktionslösung liegt kein anderes Reagenz vor, welches ein Wasserstoffatom zur Verfügung hätte stellen können.

#### 2.5.7.4 Bestimmung der Stern-Volmer Konstante

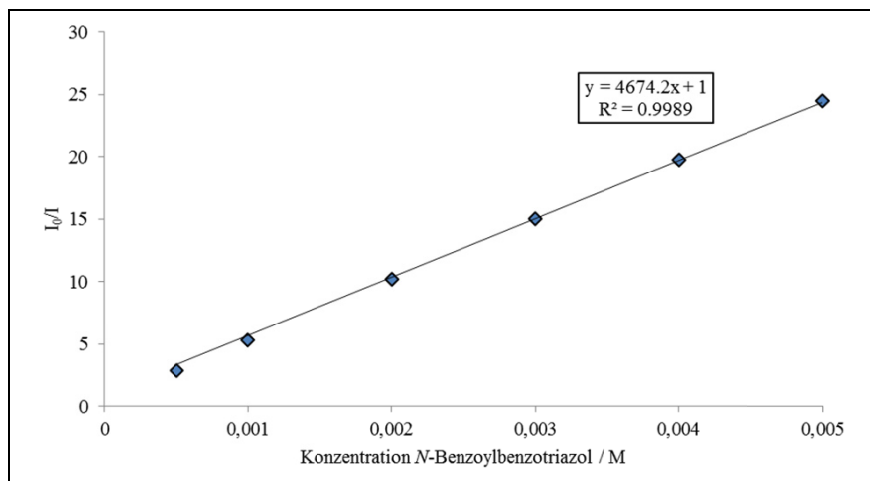
Aufgrund der im Rahmen des Lumineszenzlöschungs-Screenings beobachteten Grundlinienlöschung der Emission des Photokatalysators *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  in Anwesenheit des Quenchers *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) ist bekannt, dass es sich bei diesem Substrat um einen sehr guten Quencher handelt. Um diese Tatsache zu verifizieren und zu quantifizieren, sollte anhand der Durchführung von Lumineszenzlöschungs-Experimenten die Stern-Volmer Konstante  $K_{\text{SV}}$  von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) und *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  bestimmt werden (vgl. 1.2).



**Abbildung 22:** Ergebnisse der Stern-Volmer Lumineszenzlöschungs-Experimente bei Verwendung von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) und *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>] in NMP als Lösungsmittel ( $c(\text{fac-[Ir(ppy)}_3]) = 2 \mu\text{M}$ ; verwendete Wellenlänge = 570 nm).

Durch die Durchführung der Lumineszenzlöschungs-Experimente unter Verwendung von NMP wurde das in Abb. 22 dargestellte Diagramm bestimmt. Die Zunahme der Konzentration des Quenchers bei konstanter Konzentration des Photokatalysators lässt eine exponentielle Löschung der Emissionsintensität des Photokatalysators erkennen. Eine Bestimmung der Stern-Volmer Konstanten  $K_{SV}$  ist nicht möglich, da hierfür eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration des Quenchers und dem Emissionsverhältnis ( $I_0/I$ ) vorliegen muss. Bei der Löschung der Lumineszenz eines durch Licht angeregten Photokatalysators im Rahmen eines dynamischen Quenchings (Kollisions-Löschung) handelt es sich um einen diffusionskontrollierten physikalischen Prozess. Die Viskosität des Lösungsmittels übt somit einen starken Einfluss auf den Quenching-Prozess aus. Je höher die Viskosität eines Lösungsmittels, desto geringer ist der Wert des ( $I_0/I$ )-Verhältnisses. Die Viskosität von *N*-Methyl-2-pyrrolidon beträgt bei 25 °C 1.65 mPa·s.<sup>21</sup> Bei geringen Konzentrationen des Quenchers ist die Diffusion dieser Moleküle wenig ausgeprägt, sodass folglich die Kollision mit angeregten Photokatalysatoren kaum stattfindet. Mit einer Zunahme der Quencher-Konzentration trennen den Quencher und den angeregten Photokatalysator kür-

<sup>21</sup> Datenblatt 1-Methyl-2-pyrrolidon, Sigma Aldrich, Version 6.4, Stand 26.02.2015.



**Abbildung 23:** Auftragung der Konzentration des Quenchers **65** gegen das Emissionsverhältnis  $I_0/I$  zur Bestimmung der Stern-Volmer Konstante in Acetonitril als Lösungsmittel ( $c(\text{fac-}[\text{Ir}(\text{ppy})_3]) = 2 \mu\text{M}$ ); verwendete Wellenlänge = 532 nm).

zere Wege, welche im untersuchten Zeitrahmen durch Diffusion zurückgelegt werden können. Es erfolgt somit mit zunehmender Konzentration des Quenchers eine exponentielle Zunahme der Lumineszenzlöschung. Um die Stern-Volmer Konstante der Kombination *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) und *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  bestimmen zu können, wurde daher vom in der Reaktion verwendeten Lösungsmittel NMP zum weniger viskosen Lösungsmittel Acetonitril gewechselt (0,316 mPa·s).<sup>22</sup> Gemäß den Erwartungen führte der Wechsel des Lösungsmittels zu einer linearen Lumineszenzlöschung in Abhängigkeit von der Konzentration des Quenchers **65** (Abb. 23).

Die Stern-Volmer Konstante der Kombination von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) und *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$  in Acetonitril als Lösungsmittel beträgt  $K_{\text{SV}} = 4674,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Durch die Messung der Absorption der Probe mit der höchsten Quencherkonzentration ( $A < 0,2$ ) können innere Filtereffekte im Rahmen der verwendeten Konzentrationen vernachlässigt werden. *N*-Benzoylbenzotriazol ist somit ein äußerst effektiver Quencher des angeregten Photokatalysators *fac*- $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ . Der hohe Wert der Stern-Volmer Konstanten lässt sich mit dem in 2.5.7.1 identifizierten schnellen Ablauf der Reaktion innerhalb von 30 min in Einklang bringen. Es werden sehr viele Substratradikale aufgrund der großen Stern-Volmer Kon-

<sup>22</sup> Datenblatt Acetonitril, Scharr, Version 1.5, Stand 16.07.2008.

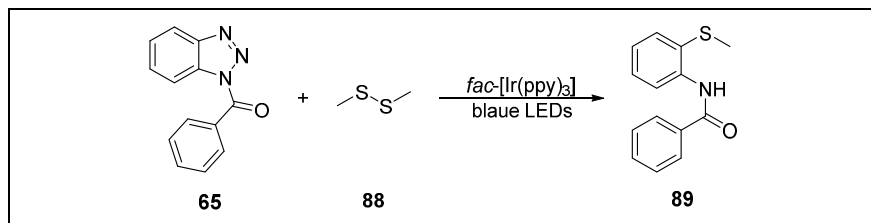
stante mit Beginn der Reaktion erzeugt. Diese können in radikalischen Kettenfortpflanzungsschritten zum stickstoffeleminierten Produkt **68** umgesetzt werden.

## 2.6 Entwicklung weiterer Photoredoxreaktionen unter Verwendung von *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**)

### 2.6.1 Idee und Motivation

Die Reaktivität des neu identifizierten Quenchers *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) sollte durch die Durchführung von weiteren Reaktionen evaluiert werden, welche bereits in der Literatur unter Verwendung von Aryldiazoniumsalzen unter photoredoxkatalytischen Bedingungen beschrieben worden sind.

Von Wangelin *et al.* berichteten von der Synthese von Arylsulfiden durch Photoredoxkatalyse ausgehend von den jeweiligen Aryldiazoniumsalzen.<sup>23</sup> Da *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) als geschütztes Diazoniumsalz angesehen werden kann, wurde die in Schema 30 dargestellte Reaktion unter Verwendung dieses Substrates und Dimethyldisulfid (**88**) postuliert.



**Schema 30:** Postulierte Synthese von *N*-(2-(methylthio)phenyl)benzamid (**89**) aus *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) und Dimethyldisulfid (**88**).

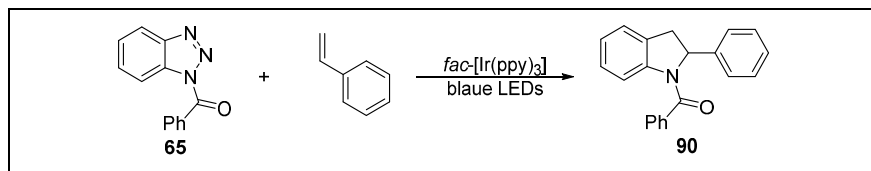
Des Weiteren sollte der mögliche Ablauf der radikalischen Addition des im Rahmen des photoredoxkatalytischen Zyklus gebildeten Phenylradikals mit Styrol untersucht werden (Schema 31).

Wertvolle Indolin Produkte, wie hier Phenyl(2-phenylindolin-1-yl)methanon (**90**), könnten im Fall einer positiven Reaktivität erhalten werden.

<sup>23</sup>

A. J. von Wangelin, M. Majek, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5507.

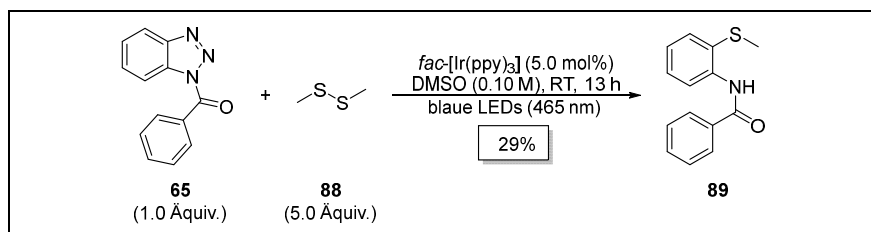




**Schema 31:** Photoredoxkatalysierte Synthese von Phenyl(2-phenylindolin-1-yl)methanon (**90**)

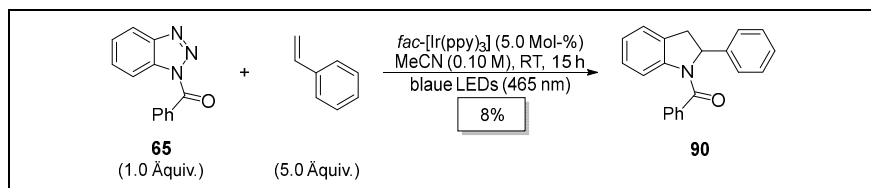
### 2.6.2 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

Unter Verwendung von *fac*-[Ir(ppy)<sub>3</sub>], *N*-Benzoylbenzotriazol (**65**) und Dime-thyldisulfid (**88**) konnte das gewünschte Produkt *N*-(2-(methylthio)phenyl)-benzamid (**89**) im ersten Versuch in einer Ausbeute von 29% isoliert werden (Schema 32).



**Schema 32:** Synthese von *N*-(2-(methylthio)phenyl)benzamid (**89**) durch Photoredox-katalyse.

Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich die Reaktion zu optimieren und die Substratbreite zu bestimmen. Allerdings zeigt die in einer ersten Reaktion mit 29% isolierte Ausbeute des Produktes **89** das Potential dieses Reaktionstyps. Auch die Synthese von Phenyl(2-phenylindolin-1-yl)methanon **90** durch eine photoredoxkatalysierte radikalische Addition war im ersten Versuch erfolgreich (Schema 33).



**Schema 33:** Photoredoxkatalysierte Synthese von Phenyl(2-phenylindolin-1-yl)methanon (**90**).

Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie konnte unter Verwendung eines internen Standards eine Ausbeute des gewünschten Indolins **90** von 8%, ohne die Durchführung einer Optimierung, festgestellt werden. Als Nebenprodukt wurde das Benzanilid mit 27% identifiziert. Bei Verwendung aprotischer Lösungsmittel sollte ein Wasserstoffatom-Transfer mit dem Lösungsmittel nicht ablaufen und die Nebenreaktion somit minimiert werden können. Des Weiteren sollte durch Variation der elektronischen Eigenschaften des Styrols die Bildung des jeweiligen Indolin Produktes begünstigt werden können. Ein photokatalytischer Prozess wurde durch Kontrollexperimente bestätigt.

Mechanismusbasiertes Entdecken in der  
Photoredoxkatalyse  
Lumineszenzlöschung als Hilfsmittel zur Entwicklung von  
Photoredoxreaktionen  
Teders, M.  
2017, XV, 129 S. 27 Abb., Softcover  
ISBN: 978-3-658-17265-7