

Inhaltsverzeichnis

Geleitwort	V
Danksagung	VII
Abkürzungsverzeichnis.....	XIII

1	Einleitung	1
1.1	Photoredoxkatalyse	1
1.2	Lumineszenz und Lumineszenzlöschung	8
1.3	Eigenschaften, Synthese und Verwendung von Benzotriazolen	13
1.4	Screening-Techniken als Methode zur Entdeckung und Entwicklung von chemischen Reaktionen	18
2	Ergebnisse und Diskussion	27
2.1	Versuche der Synthese von <i>N</i> -heterozyklischen Verbindungen durch photokatalytische Stickstoffeliminierung von <i>N</i> -Phenylsulfonylbenzotriazol (37).....	27
2.1.1	Idee und Motivation.....	27
2.1.2	Ergebnisse und Diskussion	29
2.1.3	Schlussfolgerungen.....	31
2.2	Photoredoxkatalysierte Stickstoffeliminierung mit anschließender Styrol-Insertion zur Synthese von Indolinen	31
2.2.1	Idee und Motivation.....	31
2.2.2	Ergebnisse und Diskussion	32
2.2.3	Schlussfolgerungen.....	34
2.3	Lumineszenzlöschungs-Screening zur Identifizierung neuer Quencher für Photoredoxreaktionen	34
2.3.1	Idee und Motivation.....	34
2.3.2	Entwicklung des Lumineszenzlöschungs-Screenings	36
2.3.3	Lumineszenzlöschungs-Screening von 100 Substraten	37
2.3.3.1	Planung und Vorgehensweise	37
2.3.3.2	Ergebnisse und Diskussion im Rahmen des Lumineszenzlöschungs-Screening von 100 Substraten.....	40
2.3.3.3	Fazit des Lumineszenzlöschungs-Screenings von 100 Substraten.....	49

2.3.4	Photokatalysatoren Lumineszenzlöschungs-Screening der identifizierten potentiellen Quencher-Substratklassen.....	51
2.3.4.1	Idee, Motivation und Ablauf.....	51
2.3.4.2	Auswahl und Synthese von Substraten der identifizierten potentiellen Quencher-Substratklassen für das Katalysatorscreening	52
2.3.4.3	Ergebnisse und Diskussion im Rahmen des Photokatalysatorscreenings von Substraten der neu identifizierten Quencher-Substratklassen	55
2.4	Verwendung der erhaltenen Lumineszenzlöschungs-Screeningergebnisse zur Entwicklung von photokatalytischen Reaktionen	60
2.5	Synthese von Benzaniliden durch eine stickstoffeliminierende Photoredoxkatalyse	62
2.5.1	Idee und Motivation.....	62
2.5.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	64
2.5.3	Verwendung von Wasserstoffatom Donatoren in der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von N-Benzoylbenzotriazole (65).....	67
2.5.3.1	Motivation und Idee.....	67
2.5.3.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	68
2.5.4	In situ Synthese von N-Benzoylbenzotriazol (65) mit simultaner photokatalytischer Stickstoffeliminierung	69
2.5.4.1	Motivation und Idee.....	69
2.5.4.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	69
2.5.5	Substratbreite der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von Benzoylbenzotriazolen	71
2.5.5.1	Motivation und Idee.....	71
2.5.5.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	71
2.5.6	Hochskalierung der photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von in situ gebildetem N-Benzoylbenzotriazol (65)	74
2.5.6.1	Motivation.....	74
2.5.6.2	Ergebnisse der Hochskalierung und Diskussion	74
2.5.7	Mechanistische Untersuchungen zur photoredoxkatalysierten Stickstoffeliminierung von Benzoylbenzotriazolen	75
2.5.7.1	Bestimmung des zeitabhängigen Profils der Konzentrationen von N-Benzoylbenzotriazol (65) und Benzanilid (68).....	75
2.5.7.2	Verifizierung des positiven Effekts der <i>in situ</i> Bildung von N-Benzoylbenzotriazol.....	77

2.5.7.3	Deuterierungsexperimente	77
2.5.7.4	Bestimmung der Stern-Volmer Konstante	79
2.6	Entwicklung weiterer Photoredoxreaktionen unter Verwendung von <i>N</i> -Benzoylbenzotriazol (65)	82
2.6.1	Idee und Motivation	82
2.6.2	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	83
3	Zusammenfassung.....	85
3.1	Lumineszenzlöschungs-Screening	85
3.2	Benzotriazole als Substrate in Photoredoxkatalysen.....	87
4	Experimental	91
4.1	Materials and Methods	91
4.2	Synthesis of <i>fac</i> -[Ir(ppy) ₃] (6) and [Au ₂ (μ-dppm) ₂]Cl ₂ (7)	93
4.3	Denitrogenative Cyclization of <i>N</i> -Phenylsulfonylbenzotriazol (37) ...	95
4.3.1	Substrate Synthesis	95
4.3.2	Catalysis.....	96
4.4	Denitrogenative Cyclization of <i>N</i> -Phenylsulfonylbenzotriazol (7)	98
4.4.1	Substrate Synthesis	98
4.4.2	Catalysis.....	98
4.5	Luminescence-Quenching Screening	99
4.5.1	Substrate Synthesis	99
4.5.2	Screening Results of the Sets with no identified Quenchers	104
4.6	Photocatalytic Denitrogenation of <i>N</i> -Benzoylbenzo-triazoles	106
4.6.1	Optimization	106
4.6.2	Catalysis.....	109
4.6.3	Mechanistic Experiments.....	116
4.7	Development of other Photocatalytic Denitrogenations involving <i>N</i> -Benzoylbenzotriazol.....	121
4.8	Development of other Photocatalytic Denitrogenations involving <i>N</i> -Benzoylbenzotriazol.....	122
4.8.1	Substrate Synthesis	122
4.8.2	Catalysis.....	123
5	Literaturverzeichnis.....	125

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