

Photoredoxkatalyse – Eine neue Dimension in Reaktionsquantenausbeuten, Mechanismen und anpassbare, organische Katalysatoren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich



genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem.

Barbara Reiß

aus Karlsruhe

Karlsruhe, 2017

Dekan:	Prof. Dr. Willem Klopper
Referent:	Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht
Korreferent:	Prof. Dr. Michael A. R. Meier
Tag der mündlichen Prüfung:	28. Juli 2017

Meinen Neffen

LEON & MATTEO

**Thou sun, of this great world
both eye and soul.**

Milton

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2014 bis Juni 2017 am Institut für Organische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht durchgeführt. Teile dieser Arbeit wurden von September 2015 bis Dezember 2015 in der Gruppe um Univ.-Prof. Dr. C. Oliver Kappe am Institut für Chemie/Bereich Organische & Bioorganische Chemie an der Karl-Franzens-Universität in Graz/Österreich durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht für die interessante Themenstellung, die hervorragende Betreuung und Unterstützung in allen Belangen sowie den wissenschaftlichen Freiraum, der es mir ermöglichte, eigenen Ideen, und oftmals auch Impulsen, nachzugehen und an dieser Arbeit zu wachsen.

Des Weiteren möchte ich mich von ganzem Herzen bei all denjenigen bedanken, die mir bei der Anfertigung dieser Arbeit zur Seite gestanden und mich unterstützt haben. Danke für interessierte Nachfragen und für die große Rücksicht, die mir gerade in den letzten Wochen entgegengebracht wurde. Ich weiß, dass so etwas nicht selbstverständlich ist.

Im Speziellen möchte ich mich bei den folgenden Personen bedanken:

- Prof. Dr. Eberhard Riedle für die angenehme Zusammenarbeit und zahlreiche konstruktive Gespräche, welche es mir ermöglichten, meine Arbeit aus einem anderen Blickwinkel zu betrachten, sowie die Bereitstellung des QYDS.
- Univ.-Prof. Dr. C. Oliver Kappe für viele motivierende und interessierte Gespräche und den tieferen Einblick in die *flow*-Chemie sowie die Bereitstellung der Infrastruktur und Chemikalien für meine Experimente in Graz.
- Qi Hu für die Bereicherung meiner Arbeit durch unzählige transiente Absorptionsmessungen und die bereitwillige Beteiligung am RQY-Projekt. Danke für hilfreiche Diskussionen, die Einführung in die TA-Spektroskopie, die Gastfreundschaft während meiner Besuche an der LMU sowie den steten unkomplizierten und angenehmen Kontakt. 万分感谢
- Marcus Götz und Henrietta Volfova für hilfreiche Informationen zur Arbeit mit dem QYDS.

- Dr. Andreas Rapp, Dr. Norbert Foitzik, Angelika Mösle, Ingrid Roßnagel, Pia Lang, Tanja Ohmer und Lennart Oberle für die Messung analytischer Proben sowie Richard von Budberg für die sorgfältige Reparatur meiner Glasgeräte.
- Claudia Sommer für die lockeren und aufmunternden Gespräche, die Hilfsbereitschaft und die Unterstützung in jeglichen organisatorischen Belangen.
- Meinen Kollegen: Dr. Sabrina Sezi, Dr. Christian Wellner, Dr. Alexander Penner, Dr. Claudia Stubinitzky, Dr. Sebastian Barrois, Dr. Effi Bätzner, Dr. Peggy Bohländer, Dr. Martin Weiser, Dr. Philipp Ensslen, Dr. Marcus Merkel, Dr. Stefanie Arndt, Dr. Nadine Gaß, Dr. Heidi Walter, Dr. Krisana Peewasan, Linda Nötzel, Yannic Fritz, Fabienne Speck, Sara Müller, Benjamin Lehmann, Jeannine Steinmeyer, David Rombach, Samantha Wörner, Robert Hofsäß, Larissa Doll, Katja Krell, Christian Schwechheimer, Christoph Bickmann, Damian Ploschik, Ulrike Reisacher, Sergej Hermann, Franziska Rönicke, Fabian Lang, Reji Varghese, Annette Hochgesand, Andreas Dittmer, Nathalie Wagener, Katharina Gress und Felix Mazza für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die schöne Zeit und die vielfältige Zerstreuung in den Pausen und nach Feierabend.
- Dem GRK 1626 für finanzielle Unterstützung und spannende und spaßige Seminartagungen in und um Regensburg.
- Dem Arbeitskreis Kappe aus Graz für die herzliche Aufnahme, die angenehme Atmosphäre in und außerhalb des Labors und die Hilfsbereitschaft im Umgang mit dem *flow*-Equipment: Dr. David Cantillo, Dr. Bernhard Gutmann, Dr. Bartholomäus Pieber, Dr. Gema Guedes, Dr. Javier Guerra, Dr. Toma Glasnov, Julia Monteiro, Paula Fernandes, Chiara Mayer, Desiree Znidar und Gabriel Glotz.
- Meinen Studenten: Katharina, Fabienne, Shamini aka Maschini und Peter für eure zuverlässige, interessierte, oft begeisterte Mithilfe bei vielen synthetischen und katalytischen Experimenten sowie meinen HiWis Samantha, Fabienne und Peter.
- Dem DAAD für die finanzielle Unterstützung während meines Aufenthalts in Graz sowie der Renate und Karlheinz-Schmidt-Stiftung für ein Reisestipendium für einen Konferenzbesuch in Sevilla/Spanien.
- Meinen Laborkollegen: Marcus und Pille für die wohl schönste Zeit im Kinderlabor! Ob Black Thunder Unicorns oder Guano Collectors, ihr habt einen festen Platz in meinem Herzen! Dass ihr mich manchmal in den Wahnsinn getrieben habt, kann ich euch im Nachhinein beim besten Willen nicht übelnehmen. Danke, Yannic, für deine ehrliche Art und deinen unbändigen

Optimismus. Der Anfang war sicher nicht leicht, aber am Ende hast du es mir schwer gemacht zu gehen.

- David Reieieirombach für jeglichen moralischen, seelischen und wissenschaftlichen Austausch. Es war mir immer ein Fest.
- Jeannine, Samantha und Larissa für die große Unterstützung in den letzten Zügen egal auf welche Art.
- Effi für herzliche Aufnahme in den AK, als ich angefangen habe und die tiefe Freundschaft, die daraus entstanden ist.
- Barry für dein ehrliches Wesen und deine große Hilfsbereitschaft. Bei so vielen Absorptionsmessungen hatte ich deine Erklärungen wortwörtlich noch im Ohr.
- Steffie für eine kaum fassbare Menge an Insidern und eine unübertreffliche nonverbale Kommunikation. Dank dir war so manch langer Labortag ein Stückchen weniger anstrengend. Und für das bequemste Sofa der Welt.
- Nadine für die treue Begleitung vom ersten Semester bis zum bitteren Ende, unzählige Joggingrunden voller guter Gespräche und diverse Koch- und Backaktionen und häufiges Asyl in deiner Wohnung.
- Linda für deine fröhliche und offene Art. La próxima estación: Budapest!
- Caro und Tom für die massive Unterstützung während meines Vertiefungspraktikums. Ohne euch wäre ich vielleicht nicht wieder zurück in den AKW gekommen...
- Tamina für dein immer offenes Ohr, deinen Humor und dein liebenswürdiges Wesen. Vielleicht teilen wir doch eines Tages wieder die gleiche Stadt. Das wär ziemlich schön.
- Eve, Kaa, Boon, Hansi, Mitch und Frauke für lange Jahre der Freundschaft und für euer Verständnis und eure Aufmunterung, wenn ich „einmal“ super gestresst war.
- Chrisi für die wunderbare Zeit mit dir voller unvergesslicher Erlebnisse, dafür, dass du mich immer zum Lachen bringen kannst und für den Stolz, den du für mich empfindest. Danke auch für die sorgfältige Durchsicht dieser Arbeit, viele hilfreiche Anmerkungen und für deine große Rücksicht in den letzten Wochen.

Der größte Dank gilt meiner Familie, allen voran meinen Eltern und meiner Schwester, für die bereitwillige und bedingungslose Unterstützung und Liebe seit ich denken kann. Und Mutter, die mir beigebracht hat, wie wichtig Zuhören sein kann. Ohne Euch wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1.	Motivation.....	1
2	Themenstellung	3
3	Einführung in die Photoredoxkatalyse	5
3.1	Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie.....	5
3.2	Photosensibilisierung chemischer Reaktionen	16
3.2.1	Photoredoxkatalyse	21
3.2.2	Duale Katalysekonzepte in der Photoredoxkatalyse	22
3.3	Quantenausbeuten photoinduzierter Prozesse	27
3.3.1	Einfluss der Wellenlänge des anregenden Lichtes	29
3.3.2	Einfluss der Strahlungsleistung	34
3.3.3	Bestimmungsmethoden der RQY	37
3.4	Mechanismen in der Photoredoxorganokatalyse	40
4	Reaktionsquantenausbeuten in der dualen Photoredoxorganokatalyse....	47
4.1	Einfluss verschiedener Strahlungsleistungen auf die RQY	50
4.2	Mechanistische Folgerungen.....	56
4.3	Einfluss eines Strahlungsgradienten.....	60
4.4	Einfluss einer gepulsten Belichtung	61
5	Design neuer Photoredoxkatalysatoren.....	64
5.1	Allgemeine Anforderungen und etablierte PRK.....	64
5.2	Naphthalindiimide.....	69
6	Synthese und Charakterisierung der Naphthalindiimide.....	71
6.1	Synthese und Löslichkeit	71
6.2	Charakterisierung optischer und elektrochemischer Eigenschaften	75
6.2.1	Unsubstituierte Naphthalindiimide.....	75
6.2.2	Kernsubstituierte Naphthalindiimide	83
6.2.2.1	Bromierte cNDI.....	83
6.2.2.2	Aminosubstituierte cNDI.....	84
6.2.2.3	Bromo-und aminosubstituierte cNDI	90

6.2.3	Zusammenfassung der PRK-relevanten Eigenschaften	94
7	Synthetisch-photoredoxkatalytischer Einsatz der NDI.....	95
7.1	Reduktive Löschung: α -Alkylierung von Aldehyden	95
7.1.1	Unsubstituiertes Naphthalindiimid.....	95
7.1.1.1	Abschätzung der Triebkraft der SET-Prozesse	95
7.1.1.2	Katalytische Experimente	98
7.1.1.3	Zeitauflöste Löschungsexperimente mit NDI-A als optischer Sonde	100
7.1.2	Kernsubstituierte Naphthalindiimide	107
7.1.2.1	Synthetische Experimente.....	107
7.1.2.2	Messung der Reaktionsquantenausbeuten	111
7.2	Oxidative Löschung: Trifluormethylierung von Aromaten	120
8	Zusammenfassung.....	127
9	Experimentalteil.....	131
9.1	Materialien und Geräte	131
9.2	Transiente Absorption	136
9.3	Belichtungsexperimente	138
9.4	Reaktionsquantenausbeuten.....	141
9.5	Organisch-chemische Synthesen.....	146
9.5.1	Unsubstituierte Naphthalindiimide.....	147
9.5.2	2,6-Disubstituierte cNDI	150
9.5.3	2,3,6-Trisubstituierte cNDI	161
9.5.4	2,3,6,7-Tetrasubstituierte cNDI	163
9.6	Photoredoxkatalysen	168
9.6.1	α -Alkylierung von Aldehyden.....	168
9.6.2	Trifluormethylierung von Aromaten mit TFAA	170
10	Appendix	173
10.1	Publikationsliste.....	173
10.2	Konferenzen und Posterbeiträge.....	173
10.3	Stipendien	173

10.4	Lehre	173
10.5	Literaturverzeichnis	175
10.7	Bildnachweise	188

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
Abs	Absorption
Ac	Acetyl
Acr	Acridin
AM	<i>air mass</i> /Luftmasse
Äq.	Äquivalente
Ar	aromatisch
BBO	β -Bariumborat
bET	<i>back electron transfer</i> /Rückelektronentransfer
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bpy	2,2'-Bipyridin
bpz	2,2'-Bipyrazin
bspw.	beispielsweise
bzw.	beziehungsweise
CA	chemische Aktinometer
CAN	Ammoniumcer(IV)-nitrat
CBz	Benzyloxycarbonyl
CCD	<i>charge-coupled device</i> /ladungsgekoppeltes Bauteil
CFL	<i>compact fluorescent lamp</i> /Kompaktleuchtstofflampe
chem.	chemisch
cNDA	<i>core substituted naphthalene dianhydride</i> /kernsubstituiertes Naphthalin-dianhydrid
cNDI	<i>core substituted naphthalene diimide</i> /kernsubstituiertes Naphthalindiimid
conPET	<i>consecutive photoinduced electron transfer</i>
CPA	<i>chirped pulse amplification</i>
cps	<i>counts per second</i> /Zählimpulse pro Sekunde
CT	<i>charge transfer</i> /Ladungstransfer bzw. ladungsgetrennter Zustand
CV	Cyclovoltammetrie
D	Donor
DBH	1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin
DC	Dünnschichtchromatographie
DC	<i>direct current</i> /Gleichstrom
DCM	Dichlormethan

DEC	Diethylcarbonat
diRA	Radikaldianion
DMA	Dimethylanilin
DMABN	Dimethylaminobenzonitril
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
dtbbpy	4,4'-Di(<i>tert</i> -butyl)-2,2'-bipyridin
ee	<i>enantiomeric excess</i> /Enantiomerenüberschuss
EI	Elektronenstoßionisation
Em	Emission
EnT	Energietransfer
ESA	<i>excited state absorption</i> /Absorption angeregter Zustände
ET	Elektronentransfer
Et	Ethyl
etc.	<i>et cetera</i>
EtOH	Ethanol
exc	<i>excited, excitation</i> /angeregt, Anregung
EY	Eosin Y
FAB	<i>fast atom bombardment</i>
Fc	Ferrocen
FEP	Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer (Fluorethylen-Propylen)
FID	Flammenionisationsdetektor
FQY	Fluoreszenzquantenausbeute
FWHM	<i>full width at half maximum</i> /Halbwertsbreite
GC	Gaschromatographie
GSB	<i>ground state bleach</i> /Grundzustandsbleichen
GZ	Grundzustand
HAT	<i>hydrogen atom transfer</i> /Wasserstoffatomtransferreaktion
Hex	Hexyl
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> /Hochleistungsflüssigchromatographie
HRMS	<i>high resolution mass spectrometry</i> /hochaufgelöste Massenspektrometrie
IC	<i>internal conversion</i> /Interne Konversion
IR	Infrarot
ISC	<i>inter system crossing</i> /Interkombination
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>

<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
<i>K</i>	Gleichgewichtskonstante
LC	<i>liquid chromatography</i> /Flüssigchromatographie
LE	<i>locally excited state</i> /lokal angeregter Zustand
LED	<i>light emitting diode</i> /Leuchtdiode
lin.	linear
LM	Lösungsmittel
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
max	maximal/Maximum
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
Mes	Mesityl
min.	mindestens
MLCT	<i>metal to ligand charge transfer</i> /Metall-Ligand-Ladungstransfer
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse-zu-Ladung
n.d.	nicht determiniert
n.g.	<i>not given</i> /nicht angegeben
ND	Neutraldichte
NDA	Naphthalindianhydrid
NDI	Naphthalindiimid
NIR	nahes Infrarot
NMR	<i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> /Kernspinresonanzspektroskopie
NOPA	<i>noncollinear optical parametric amplifier</i> /nicht-kollinear optisch parametrischer Verstärker
norm	normiert
NP	Nebenprodukt
Oct	Octyl
OD	optische Dichte
P	Produkt
PDI	<i>perylene diimide</i> /Perylenbisimid
PES	<i>potential energy surface</i> /Potentialhyperfläche
pET	photoinduzierter Elektronentransfer
phen	Phenanthrolin
ppm	<i>parts per million</i> /Millionstel (10 ⁻⁶)

ppy	2-Phenylpyridin
Pr	Propyl
PRK	Photoredoxkatalysator/Photoredoxkatalyse
QY	<i>quantum yield</i> /Quantenausbeute
QYDS	<i>Quantum Yield Determination Setup</i>
<i>r</i>	<i>Radius</i>
RA	Radikalanion
RB	<i>rose bengal</i> /Bengalrosa
Rh6G	Rhodamin 6G
RK	Radikalkation
RQY	<i>reaction quantum yield</i> /Reaktionsquantenausbeute
RT	Raumtemperatur
S	Singulettzustand
SAS	<i>species associated spectra</i>
SCE	<i>standard calomel electrode</i> /Standard-Kalomel-Elektrode
SE	stimulierte Emission
SET	<i>single electron transfer</i> /Ein-Elektronentransfer
SOMO	<i>singly occupied molecular orbital</i>
S/N	<i>signal-to-noise ratio</i> /Signal-Rausch-Verhältnis
sog.	sogenannt
T	Tripletzustand
TA	transiente Absorptionsspektroskopie
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
Tf	Triflat
TFAA	<i>trifluoroacetic anhydride</i> /Trifluoressigsäureanhydrid
TFM	Trifluormethyl
TICT	<i>twisted intermolecular charge transfer</i>
TOF	<i>time of flight</i>
UV	ultraviolett
<i>v</i>	Schwingungs-Quantenzahl
<i>var.</i>	variiert
Vis	<i>visible</i> /sichtbar
VR	<i>vibrational relaxation</i> /Schwingungsrelaxation
vs.	<i>versus</i> /gegen(übriggestellt)
v/v	Volumen pro Volumen

z.B. zum Beispiel

Symbole

Δ	Differenz
δ	chemische Verschiebung
ε	Extinktionskoeffizient nach LAMBERT-BEER
Φ	Quantenausbeute
\hbar	reduziertes PLANCK'sches Wirkungsquantum
λ	Wellenlänge bzw. Reorganisationsenergie
μ	Mikro
ν	Frequenz
π	Kreiszahl
ρ	Dichte
®	eingetragenes Warenzeichen
τ	Lebensdauer

Die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur orientiert sich an den *Chemical Abstracts*¹ und an den von der *IUPAC-IUB-Kommission*² empfohlenen Richtlinien. Fachausdrücke aus dem Englischen werden *kursiv* gedruckt.

¹ Chemical Abstracts, Index Guide, 77.

² IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry (CNOC).

1. Motivation

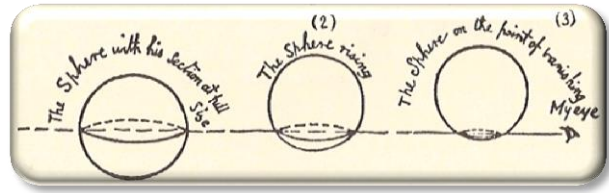


Abbildung 1: Eine Kugel aus Sicht eines Flatland-Bewohners.

„I call our world Flatland, not because we call it so, but to make its nature clearer to you, my happy readers, who are privileged to live in Space. Imagine a vast sheet of paper on which straight Lines, Triangles, Squares, Pentagons, Hexagons, and other figures, instead of remaining fixed in their places, move freely about, on or in the surface, but without the power of rising above or sinking below it, very much like shadows — only hard and with luminous edges — and you will then have a pretty correct notion of my country and countrymen. Alas, a few years ago, I should have said "my universe": but now my mind has been opened to higher views of things.“

EDWIN A. ABBOTT – Flatland – *A romance in many dimensions.*

Das Verständnis von unserer Umwelt ist bedingt, geprägt und gleichzeitig limitiert durch individuelle Wahrnehmung. Licht spielt dabei eine wesentliche Rolle. Unser Auge ist ein ausgefeilter Sammler von Informationen, die durch Licht transportiert werden. Ein einziges Photon, das auf die Netzhaut trifft, ist ausreichend, um innerhalb von gerade einmal 200 Femtosekunden selektiv eine spezifische Konformationsänderung von Retinal im Sehpigment Rhodopsin auszulösen. Diese ultraschnelle Reaktion stellt den Beginn einer Signaltransduktionskaskade dar, die dazu führt, dass eine bloße Isomerisierung auf molekularer Ebene in der Wahrnehmung von Helligkeit und Farbe resultiert.^[1-2] Obgleich dieser Prozess eindrucksvoll demonstriert wie exakt und harmonisch photophysikalische, chemische und biologische Vorgänge in der Natur aufeinander abgestimmt sind, überragt die Menge an Informationen, die aus Licht gewonnen werden können, die Fähigkeiten unserer Augen um ein Vielfaches.

Um dennoch an Informationen zu gelangen, die das Auflösungsvermögen unserer Sinne übersteigen, bedient man sich in Wissenschaft und Technik verschiedenen Methoden der optischen Spektroskopie. Diese vermögen es ebensolche Informationen präzise nach bestimmten Eigenschaften zu zerlegen und ermöglichen damit ein Vordringen in unerkannte Dimensionen. Besonders in Bezug auf die Zeitauflösung bleiben der menschlichen Wahrnehmung viele Prozesse – zunächst – verborgen. Unser Eindruck von der Realität besteht dabei im Wesentlichen aus Momentaufnahmen, gleich der

Wahrnehmung eines sich bewegenden Gegenstands unter Stroboskoplicht (**Abbildung 2**). Die Zwischenglieder verbleiben nach unserem Empfinden unbeobachtet.



Abbildung 2: Ein hüpfender Basketball unter Stroboskoplicht betrachtet (25 Bilder pro Sekunde).

Jeder neue Zuwachs wahrnehmbarer Informationen kann unser etabliertes Bild der Realität auf den Kopf stellen. AHMED ZEWAİL wurde 1999 für seine Studien auf dem Gebiet der Femtosekundenchemie mit dem NOBEL-Preis in Chemie ausgezeichnet.^[3] Eine Femtosekunde entspricht einem Billiardstel einer Sekunde. In diesem Zeitregime bewegen sich Atome in einem Molekül während einer chemischen Reaktion.^[4] Man konnte plötzlich die intermediären Glieder zwischen Ausgangs- und Endzustand einer Reaktion in Zeitlupe verfolgen und erhielt dadurch einen Einblick in die fundamentalsten Prozesse der Natur. Die hinzugewonnenen dynamischen Daten enthüllten Gründe für die außergewöhnliche Effizienz und Selektivität chemischer Reaktionen in biologischen Systemen, wie beispielsweise die beschriebene Photoisomerisierung von Retinal im Sehprozess. Dazu zählen auch die photophysikalischen Prozesse während der natürlichen Photosynthese^[5], die es vermag in bemerkenswerter Effizienz Lichtenergie in chemischen Bindungen zu fixieren - eine unabdingbare Voraussetzung für Leben auf der Erde.

Aktuell trifft uns die Erkenntnis der Endlichkeit fossiler Energieträger. Verbunden mit dem Ruf nach einer nachhaltigen Nutzung der Energie des Sonnenlichtes ist der Drang solche Prozesse mit der beeindruckenden Wirksamkeit des natürlichen Vorbilds synthetisch zu imitieren. Damit einher geht ein lohnenswerter Ansporn zu einem tiefgreifenden Verständnis der grundlegenden Abläufe. Die Photochemie der heutigen Tage lebt daher von der Vernetzung der wissenschaftlichen Disziplinen, die eine Brücke zwischen der Aufklärung und Umsetzung solcher Prozesse schlagen.

Die schwedische Akademie der Wissenschaften formulierte in der Pressemitteilung zur Auszeichnung von ZEWAİL die Tragweite seiner Studien sehr treffend:

„Mit der schnellsten Kamera der Welt in Händen setzt nur die Phantasie Grenzen für neue Probleme, die es anzugreifen gilt.“^[6]

2 Themenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen im Hinblick auf eine Verwendung als Photoredoxkatalysatoren un- und kernsubstituierte Naphthalindiimide (**NDI**) synthetisiert und bezüglich ihrer optoelektronischen Eigenschaften charakterisiert werden. Die **NDI** stellen eine interessante und neue Klasse organischer Photoredoxkatalysatoren dar, auf Grund der Tatsache, dass Eigenschaften wie Absorption und Redoxpotentiale durch Substitution am aromatischen Kern eingestellt werden können (**Abbildung 3**). Aufgrund charakteristischer Absorptionsbanden der transienten Intermediate in Folge einer Photoanregung bieten sie sich zudem als optische Sonden für mechanistische Studien primärer photophysikalischer Vorgänge sowie dunkler Folgeprozesse an.

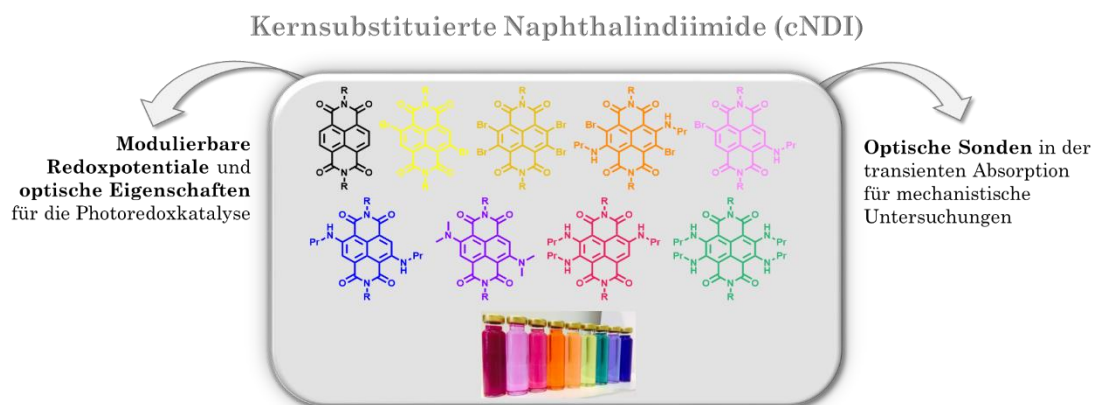


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Anwendungsmöglichkeiten für Naphthalindiimide in der Photoredoxkatalyse.

Angelehnt an zwei literaturbekannte photoredoxkatalytische Reaktionen^[7-9] soll das Potential der **NDI** im Vergleich zu etablierten Photoredoxkatalysatoren erarbeitet werden. Dazu soll zunächst die Eignung der **NDI** als **PRK** unter reduktiver Löschung an der asymmetrischen dualen photoredoxorganokatalysierten α -Alkylierung von Octanal überprüft werden.

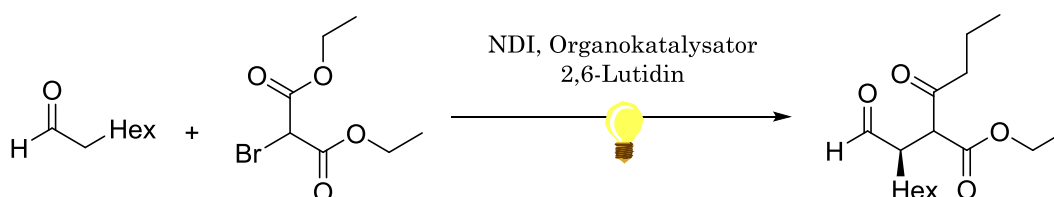


Abbildung 4: Asymmetrische duale photoredoxorganokatalysierte α -Alkylierung von Octanal unter NDI-Katalyse.

Des Weiteren soll die Anwendbarkeit von **NDI**-Spezies als **PRK** in photoredoxkatalytischen Reaktionen unter oxidativer Löschung am Beispiel einer Trifluormethylierung von Aromaten mit TFAA als Trifluormethylierungsreagenz genauer studiert werden.

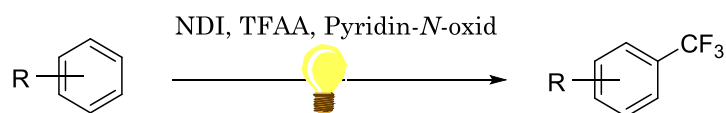


Abbildung 5: Direkte photoredoxkatalysierte Trifluormethylierung von Aromaten mit TFAA und Pyridin-*N*-Oxid als Redoxauxiliar.

Daneben sollen im Rahmen dieser Arbeit mechanistische Studien zur dualen photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal durchgeführt werden. Dabei steht die Aufklärung mechanistischer Aspekte zur Beteiligung von Radikalkettenprozessen gegenüber geschlossenen Katalysezyklen sowie zum Modus der Initiierung des Katalysezyklus im Vordergrund. Die Ergründung operierender Mechanismen in der Photoredoxkatalyse legt das Fundament für ein rationales Design neuer Reaktionen und Photoredoxkatalysatoren. Methodisch sollen dazu vorbereitende katalytische Experimente, Lösungsstudien mittels transients Absorption mit **NDI** als optischer Sonde zur Identifikation elementarer **ET**-Prozesse sowie Messungen von Reaktionsquantenausbeuten für ein besseres Verständnis der photonischen und chemischen Effizienz solcher komplexer dualer Katalysekonzepte eingesetzt werden. Besondere Bedeutung bekommt hierbei die Reaktionsquantenausbeute, die im Rahmen dieser Arbeit möglichst exakt bestimmt und mechanistisch interpretiert werden soll.

3 Einführung in die Photoredoxkatalyse

3.1 Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie

Die Wirkung von elektromagnetischer Strahlung auf Materie ist grundsätzlich abhängig von deren Wellenlänge, welche sich über viele Größenordnungen erstrecken kann. Als Chemiker betrachtet man dabei in der Regel die Wechselwirkung mit Licht, also dem sichtbaren Bereich des Spektrums sowie den beiden angrenzenden Bereichen, der ultravioletten und der infraroten Strahlung, da deren Energie der energetischen Größenordnung molekularer Änderungen entspricht (**Abbildung 6**).^[10]

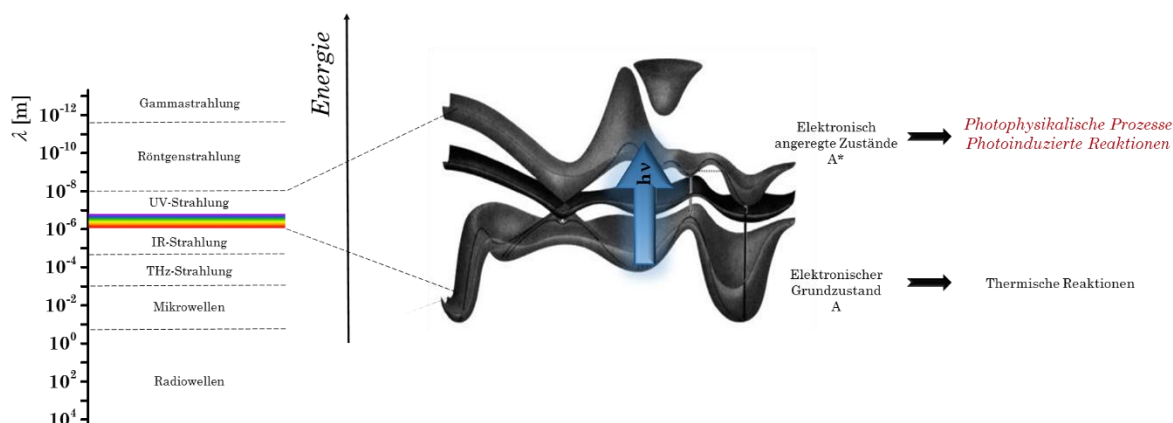


Abbildung 6: Elektromagnetisches Spektrum und Veranschaulichung des Effekts einer Lichtabsorption auf molekularer Ebene. Darstellung der Potentialflächen mit freundlicher Genehmigung aus Ref.^[11]. Copyright 1990/2009, John Wiley & Sons, Ltd.

Durch die Absorption von Licht durch Materie wird die Energie des Lichtes auf den Stoff übertragen (GROTHUSS 1817, DRAPER 1843). Während IR-Strahlung im Wesentlichen eine Schwingungsanregung der einzelnen Atomkerne eines Moleküls in dessen elektronischen Grundzustand bewirkt, induziert UV-Vis-Strahlung hingegen eine Änderung der elektronischen Konfiguration des Moleküls. Da ein Molekül nur einen elektronischen Grundzustand, aber viele elektronisch angeregte Zustände einnehmen kann, eröffnet eine solche Anregung eine zusätzliche Vielfalt an möglichen physikalischen und chemischen Prozessen gegenüber klassisch-thermischen Reaktionen. Durch den zusätzlichen Energiebeitrag ergibt sich quasi eine Ladungsumverteilung mit antibindendem Charakter und damit eine erhöhte und häufig inverse Reaktivität sowie veränderte chemische Eigenschaften gegenüber dem Grundzustand der Spezies.^[12]

Aus Aspekten der Nachhaltigkeit ist gerade die Absorption von sichtbarem Licht (~400 – 700 nm) besonders interessant, da es den Hauptteil der Sonneneinstrahlung auf der Erdoberfläche ausmacht (**Abbildung 7**) und damit eine saubere, unerschöpfliche und zudem kostenlose Energiequelle für chemische Reaktionen darstellt.^[13-14]

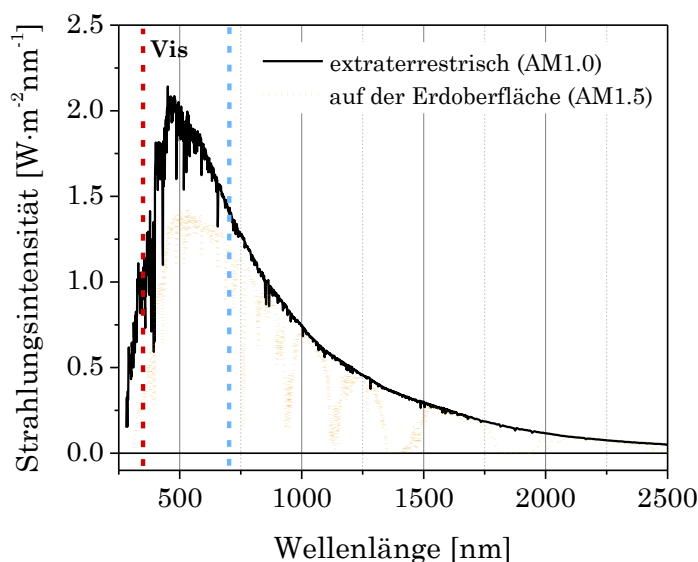


Abbildung 7: Spektren der Sonnenstrahlung außerhalb der Atmosphäre und auf der Erdoberfläche (Daten aufgetragen nach ASTM G173-03 *Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances*^[15]).

Jedoch lassen sich die meisten organischen Verbindungen nicht mit sichtbarem Licht anregen, sondern können lediglich die energiereichere UV-Strahlung absorbieren. Die Anregung mit UV-Strahlung führt zu einer direkten Anregung der Bindungen organischer Substrate, was in der klassischen Photochemie genutzt wird.^[11, 16-18] Dies führt jedoch in der Regel zu vielen, unselektiven Anregungen, was entsprechend zahlreiche unbeabsichtigte Nebenreaktionen verursachen kann und damit die Steuerbarkeit der Reaktionsführung wesentlich einschränkt. Um sichtbares Licht als Triebkraft organisch-chemischer Reaktionen zugänglich und diese damit besser kontrollierbar zu machen, bedient man sich eines Umwegs über einen Sensibilisator. Dieser absorbiert sichtbares Licht anstelle einer organischen Spezies und ist anschließend in der Lage, diese Energie über einen geeigneten Wechselwirkungsmechanismus zu übertragen (photosensibilisierte Katalyse oder kurz Photokatalyse).^[19-23]

Die detaillierte Beschreibung eines solchen Wechselwirkungsmechanismus kann sich sehr komplex gestalten, da gleich mehrere Spezies mit völlig unterschiedlichen Eigenschaften und damit entsprechend viele Parameter Einfluss auf den Verlauf nehmen können und deren kinetisches und thermodynamisches Zusammenspiel

empfindlich über den synthetischen Erfolg einer Photokatalyse entscheidet. Zum besseren Verständnis sollen dazu zunächst die grundlegenden photoinduzierten Prozesse beschrieben und voneinander abgegrenzt werden.

Man betrachtet dazu die verschiedenen elektronischen Zustände als Potentialhyperflächen (PES), welche Energieänderungen eines Moleküls in Abhängigkeit der Änderung der Kernkoordinaten darstellen, und eine Anregung als Übergang zwischen zweier solcher PES.

Findet die Desaktivierung des angeregten Zustands unter Wiederpopulation des ursprünglichen Zustandes statt, wird dabei die molekulare Struktur beibehalten, d.h. das anfängliche Minimum auf der PES des GZ wird erneut erreicht, spricht man von **photophysikalischen Prozessen**. Im Gegensatz dazu bezeichnet man den Fall einer Strukturänderung zu einer neuen chemischen Spezies in einem anderen Minimum auf der PES des GZ, nach der Desaktivierung als **photochemischen Prozess** oder **Photoreaktion**.

Läuft die Reaktion vollständig auf der angeregten PES ab, entsteht das Produkt zunächst in dessen angeregtem Zustand und wird erst nach der Bildung desaktiviert. Man spricht von einer adiabatischen Photoreaktion. Es können jedoch auch Übergänge direkt vom angeregten Zustand des Edukts in den Grundzustand des Produkts erfolgen. Dies verläuft entweder über Kerngeometrien bei denen sich die beiden PES direkt (konische Überschneidung) oder beinahe (vermiedene Kreuzung bei PES gleicher Symmetrie) überkreuzen und man spricht von nicht-adiabatischen bzw. diabatischen Übergängen.^[11, 24-25]

Termschemata nach JABŁOŃSKI fassen wesentliche Informationen über die elektronische Konfiguration von Molekülen in Zuständen zusammen und ordnen sie nach ihrer Energie (in Zeilen) und Multiplizität (in Spalten). Daran lassen sich Prozesse, die zur Bildung und zum Zerfall angeregter Zustände in Form von Übergängen zwischen den Zuständen schematisch zu verdeutlichen (**Abbildung 8**)^[26]. Für jeden elektronischen Zustand existiert eine Vielzahl möglicher Kerngeometrien. Diese Schwingungsniveaus werden als horizontale Linien innerhalb der elektronischen Niveaus angedeutet. Beschrieben werden zunächst monomolekulare Prozesse, die als direkte Folge einer Absorption, ohne Wechselwirkung mit einer zusätzlichen Spezies, stattfinden können.

Grundsätzlich lassen sich **strahlende** und **nicht-strahlende Übergänge** unterscheiden. Im Falle strahlender Prozesse findet der Energieaustausch zwischen dem elektromagnetischen Feld des Lichtes und der Materie mittels eines Photons statt. Bei

strahlungslosen Prozessen wird die elektronische Energie in Schwingungsenergie überführt, die in Form von Wärme auf die Umgebung übertragen wird. Eine weitere Unterscheidung kann zwischen Übergängen unter und ohne Erhaltung der Multiplizität getroffen werden.^[11]

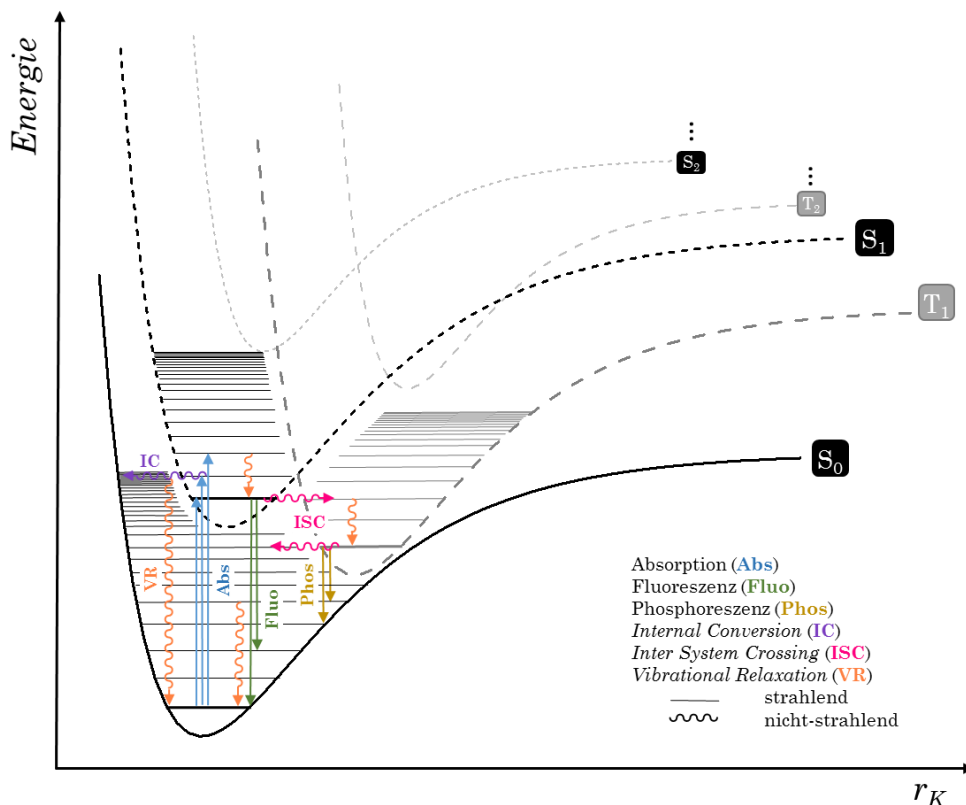


Abbildung 8: Abgewandeltes Termschema nach JABŁOŃSKI (Elektronische Zustände sind als Potentialkurven (als Schnitt durch eine PES) angedeutet; die Schwingungsniveaus als horizontale Linien darin, wobei der Schwingungsgrundzustand $v=0$ durch eine fette Linie gekennzeichnet ist. Tripletzustände sind jeweils entsprechend der üblichen Spaltendarstellung gegenüber der Singulettzustände nach rechts verschoben. Rotationsniveaus sind nicht berücksichtigt. r_K : Kernkoordinaten.

Bei Raumtemperatur und in Lösung geht man davon aus, dass sich die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand ($v=0$) des elektronischen Grundzustandes befinden. In den allermeisten Fällen entspricht dies einem Singulettzustand S_0 . Die **Absorption** von Licht induziert Übergänge von diesem Niveau in unterschiedliche Schwingungszustände ($v=0, 1, 2, \dots$) elektronisch angeregter Niveaus gleicher Multiplizität. Der Vorgang dauert etwa $10^{-16} - 10^{-15}$ s und ist damit so schnell, dass angenommen werden kann, dass sich auf dieser Zeitskala die Geometrie der Kernkoordinaten nicht ändert. Nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip finden die wahrscheinlichsten und damit in der Spektroskopie intensivsten Übergänge zwischen den Schwingungszuständen statt, deren Wellenfunktionen am besten überlappen (sog. vertikale Übergänge).^[27-29] Eine Absorption kann dann stattfinden, wenn die

Resonanzbedingung erfüllt ist, d.h. $h\nu \geq \Delta E$.^[30] Ein Absorptionsspektrum enthält demnach Informationen über die relative Lage der Anfangs- und Endzustände und charakterisiert durch die Intensität der Banden und deren Schwingungsfinestruktur in erster Näherung die Struktur der Schwingungsniveaus angeregter elektronischer Singulett-Zustände.

Schwingungsumverteilung (*intramolecular vibrational redistribution/IVR*) und **Schwingungsrelaxation** (*vibrational relaxation/VR*) folgen normalerweise als Erstes in Folge jeder Anregung in höhere Schwingungsniveaus eines elektronisch angeregten Zustands und überführen den Überschuss an Schwingungsenergie in nicht-strahlenden Prozessen zurück in tiefer liegende Schwingungsniveaus desselben elektronischen Zustandes. Weitere strahlungslose Übergänge finden zwischen isoenergetischen Schwingungsniveaus verschiedener elektronischer Zustände statt. **Innere Konversion** (*internal conversion/IC*) steht für einen strahlungslosen Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen gleicher Multiplizität, während sich **Interkombination** (*Inter System Crossing/ISC*) auf solche Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität bezieht. Strahlungslose Übergänge werden zumeist als irreversibel betrachtet, da sie eine Erhöhung der Entropie nach sich ziehen.^[24-25]

Fluoreszenz nennt man allgemein einen strahlenden Prozess zwischen zwei elektronischen Zuständen derselben Multiplizität, unter Emission eines Photons, **Phosphoreszenz** bezeichnet einen solchen Übergang zwischen zwei Zuständen unterschiedlicher Multiplizität.

Die beschriebenen Prozesse stehen grundsätzlich nach einer Anregung in Konkurrenz zueinander. Zur Identifikation der tatsächlich ablaufenden Übergänge sind daher neben der relativen energetischen Lage der Niveaus und der Wahrscheinlichkeiten der Übergänge vor allem die relativen zeitlichen Größenordnungen der Prozesse von Bedeutung.^[12, 31]

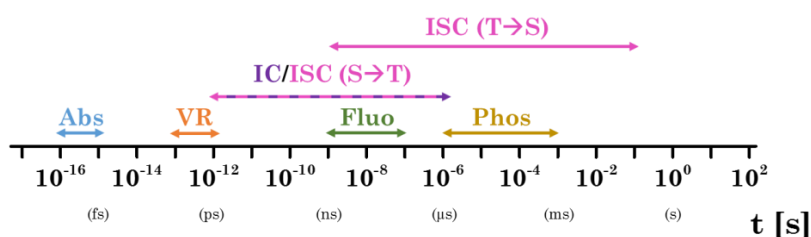


Abbildung 9: Übliche Zeitskalen photophysikalischer Prozesse.

Diese Zeitskalen geben jedoch lediglich eine grobe Abschätzung an und helfen zur Prognose mittels empirischer Faustregeln. Tatsächlich ist im speziellen Fall jedoch die Formulierung von Geschwindigkeitskonstanten und deren Betrachtung im Verhältnis zueinander nötig. Quantitative Kalkulationen sind aufwendig und stark vom jeweiligen Fall abhängig, weswegen zunächst eine Beschreibung der üblichen kinetischen Zusammenhänge folgt.

Wie in **Abbildung 9** zu sehen, laufen die strahlungslosen Übergänge vergleichsmäßig schnell ab. Die **Schwingungsrelaxation** ist, unabhängig von Grad der Anregung, meist sehr schnell, da die Energie über Stöße mit Teilchen der Umgebung übertragen wird und damit im Wesentlichen nur von der Zeit zwischen zwei Kollisionen abhängt. Diese liegt in Lösung bei nur wenigen Pikosekunden.^[12]

Im Falle der **inneren Konversion** ist eine differenziertere Betrachtung nötig zwischen *welchen* elektronischen Niveaus der Übergang stattfindet. Man kann sagen, dass in der Regel die Abstände ΔE zwischen den elektronischen Niveaus einer gegebenen Multiplizität mit steigendem Anregungsgrad kleiner werden (**Abbildung 10**).

Empirisch beobachtet man, dass die Geschwindigkeitskonstanten für IC exponentiell sinken bei größerem ΔE zwischen den Zuständen (*energy gap law*), was zunächst paradox erscheint, da ein stärker exothermer Prozess langsamer abläuft.^[32] Der physikalische Hintergrund zu dieser Beobachtung steckt in FERMIS Goldener Regel, welche die Geschwindigkeitskonstante für einen strahlungslosen Übergang proportional zur Dichte der angeregten Schwingungszustände des Endzustands sowie zum Quadrat deren Überlappungsintegrals beschreibt (**Formel 1**).^[33-34]

$$k_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot V_{if}^2 \cdot \rho_f$$

mit $k_{i \rightarrow f}$ Geschwindigkeitskonstante für einen strahlungslosen Übergang zwischen Anfangszustand i und Endzustand f
 \hbar reduziertes PLANCK'sches Wirkungsquantum
 V_{if} vibronischer Kopplungsterm zwischen Anfangs- und Endzustand
 ρ_f Zustandsdichte der angeregten Schwingungsniveaus des Endzustands

Formel 1: FERMIS Goldene Regel.

Es handelt sich dabei um zwei gegenläufige Trends: zwar wird die Schwingungszustandsdichte mit steigendem ΔE größer, jedoch weisen die Wellenfunktionen solcher hochangeregten Schwingungszustände (z.B. So, $v \gg 0$) eine schlechte Überlappung mit der Wellenfunktion des Schwingungsgrundzustands des

Bekannte Beispiele dafür sind polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Azulen^[36], und Ovalen^[37-38] (**Abbildung 11**).

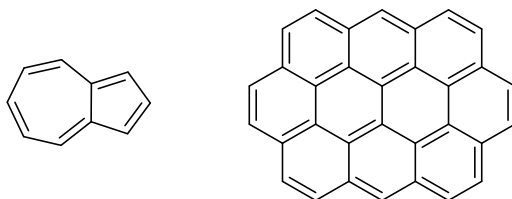


Abbildung 11: Azulen (links) und Ovalen (rechts) zeigen, entgegen der KASHA-Regel, Fluoreszenz aus dem S_2 -Zustand.

Die KASHA-VAVILOV-Regel ist eine Art phänomenologische Folge der KASHA-Regel, die besagt, dass die Fluoreszenzquantenausbeute unabhängig von der Anregungswellenlänge ist.^[39-40]

Die **Interkombination** findet zwischen zwei elektronischen Zuständen unterschiedlicher Multiplizität statt und ist daher spinverboten. Ein Spin-Flip ist nur in Folge einer magnetischen Wechselwirkung möglich, da diese die Entartung der verschiedenen Spinzustände aufhebt. Da diese Kopplung üblicherweise eher gering ist, laufen ISC-Prozesse in der Regel mit einer vergleichsweise kleinen Geschwindigkeitskonstante k_{ISC} ab. Da für den Rückprozess dieselben Regeln gelten, sind Zustände, welche über ISC erreicht werden (zumeist Triplettzustände), langlebig und werden daher gerne in folgende Lösungsprozesse involviert. Das Spinverbot wird durch eine erhöhte Spin-Bahn-Kopplung (bspw. durch den Schweratomeffekt) oder vibronische Kopplungseffekte aufgeweicht, was zu einer Mischung der Zustände führt. Moleküle mit Schweratomen weisen daher meist wesentlich höhere k_{ISC} auf.^[11, 41] Die EL SAYED-Regeln beschreiben zudem qualitativ, dass ISC schneller abläuft, wenn dabei ein Wechsel der Orbitalsymmetrie stattfindet, wie beispielsweise bei dem $^1n,\pi^* \rightarrow ^3\pi,\pi^*$ -Übergang in Formaldehyd (**Abbildung 12**).^[41-42]

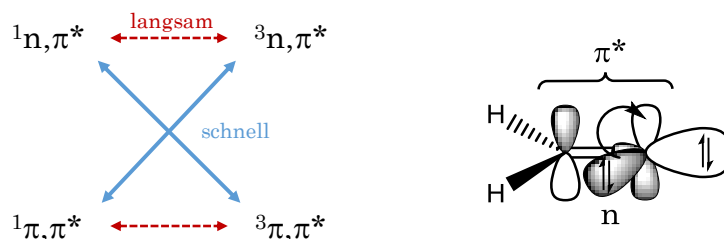


Abbildung 12: EL SAYED-Regeln für die qualitative Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten von ISC-Übergängen und Veranschaulichung am $^1n,\pi^* \rightarrow ^3\pi,\pi^*$ -Übergang in Formaldehyd.

Die Identifikation strahlender Prozesse ist experimentell einfacher zugänglich, da man das Emissionslicht meist spektroskopisch messen kann. In Photolumineszenz-Experimenten kann die **Fluoreszenz** und **Phosphoreszenz** von Molekülen detektiert werden, wobei zwei verschiedene Messmodi möglich sind. Zeigt das Spektrum eine Abhängigkeit der Wellenlänge des Emissionslichts, spricht man von Emissionsspektren, wobei sich die Fluoreszenz spiegelbildlich zur Absorption des Moleküls verhält, sofern der S_0 - und der S_1 -Zustand eine ähnlich geartete Schwingungsstruktur aufweisen. Ein Spektrum mit Abhängigkeit der Wellenlänge des Anregungslichtes, ist ein Anregungsspektrum, wobei dieses in der Regel dem Absorptionsspektrum der Substanz entspricht. Abweichungen können Hinweise auf Folgeprozesse in andere Zustände oder die Einwirkung anderer Spezies sein. Die Energielücke zwischen S_0 und S_1 in deren jeweiligen Schwingungsgrundzuständen (E_{00}) kann über den Schnittpunkt von Absorptions- und Emissionsspektrum abgeschätzt werden. Der Energieverlust nach der Absorption durch **VR** kennzeichnet sich in optischen Spektren als **STOKES-Verschiebung** und entspricht dem Abstand der beiden Maxima.^[41] Das Ausmaß der Verschiebung ist ein Maß für den Grad der strukturellen Verzerrung des angeregten Zustandes gegenüber dem Grundzustand. Während Fluoreszenz in der Regel im Bereich von Nanosekunden abläuft (**Abbildung 9**), gilt für die Phosphoreszenz, aufgrund des Multiplizitätswechsels, ebenso wie für **ISC**, ein Spinverbot, weshalb sie auf langsameren Zeitskalen (μs bis s) abläuft, wobei jedoch die Geschwindigkeitskonstante keinen direkten Bezug zur Wahrscheinlichkeit des Überganges aufweist. Geschwindigkeitskonstanten für die Fluoreszenz k_F lassen sich über die Intensität der ersten Absorptionsbande nach **STRICKLER** und **BERG** abschätzen^[43] oder mittels transienter spektroskopischer Experimente messen.

In **transienten Absorptionsexperimenten** kann die Absorption kurzlebiger Spezies gemessen werden. Durch einen kurzen Lichtimpuls einer **LASER-Quelle** wird ein Teil der Moleküle angeregt und anschließend die Depopulation der angeregten Zustände in Abhängigkeit der Zeit als Absorptionsänderung gegenüber der Absorption des Grundzustands mit einem Abfragepuls beobachtet. Dadurch lassen sich Rückschlüsse auf die dynamischen Vorgänge in Folge der Absorption ziehen und wertvolle Informationen über die Art der populierte Zustände sowie deren Lebensdauer bzw. Geschwindigkeitskonstanten der Abklingprozesse gewinnen. Die Zeitauflösung kann dabei heutzutage in den Bereich weniger Femtosekunden vordringen. Möchte man die Wechselwirkung angeregter Spezies mit weiteren Molekülen untersuchen, kann man transiente Absorptionsexperimente mit deren Mischungen durchführen und überprüfen

inwiefern sich die Dynamik gegenüber einem ungestörten Absorptionsprozess in Abwesenheit eines Löschers verändert. So kann z.B. die Dynamik photoinduzierter Elektronentransferprozesse verfolgt werden, wenn die Zustände der absorbierenden Substanzen gut unterscheidbare spektroskopische Signaturen aufweisen, wie das bspw. bei vielen organischen Farbstoffen der Fall ist.

In einem transienten Absorptionsspektrum lassen sich generell drei verschiedene Beiträge unterscheiden.

Das **Grundzustandsbleichen** (*ground state bleach/GSB*) wird durch die Absorption des Grundzustandes in Folge des Anregungspulses beobachtet. In Folge der Depopulation des Grundzustandes wird der zugehörige Spektralbereich des Abfragestrahls nicht absorbiert, was sich als negatives Signal kennzeichnet, wobei die Lage der Bande der entsprechenden Bande im Absorptionsspektrum entspricht.

Da die EINSTEIN-Koeffizienten, welche die Absorption aus dem Grundzustand und die **stimulierte Emission (SE)** aus dem angeregten Zustand kennzeichnen, im Falle eines Systems mit zwei Zuständen, identisch sind, kommt es durch den Abfragepuls zu **SE** aus dem populierten angeregten Zustand, was sich ebenfalls in einem negativen Signal äußert, da die zusätzlich emittierten Photonen am Detektor registriert werden.

Die **Absorption angeregter Zustände** (*excited state absorption/ESA*) sorgt dafür, dass bestimmte Spektralbereiche des Abfragepulses absorbiert werden, die vom Grundzustand der Spezies zuvor nicht absorbiert wurden, was zu einem positiven Signal im Absorptionsspektrum führt.^[44]

Zusammenfassend lassen sich Daten aus der stationären und transienten optischen Spektroskopie in JABŁOŃSKI-Schemata sammeln, um durch die relative Lage der Zustände potentiell mögliche Übergänge identifizieren zu können und über die Kenntnis der kinetischen Daten, abschätzen zu können, wie Prozesse in Konkurrenz zueinander tatsächlich ablaufen. Dabei ist zu beachten, dass die beobachteten Phänomene nicht ausschließlich auf isolierte Eigenschaften der Spezies zurückzuführen sind, sondern zudem empfindlich von der Nahumgebung der Verbindung abhängen. Konkret bedeutet dies, dass verschiedene Lösungsmittel oder Konzentrationen einen Einfluss auf die gemessenen Parameter haben und daher bei der Interpretation der Messdaten berücksichtigt werden müssen. Zugleich lassen derartige Messergebnisse jedoch auch

wichtige Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen der Spezies mit ihrer Umgebung zu (Aggregation, Lösungsmittelrelaxation etc.).

Ein quantitatives Maß für die Absorption einer Substanz liefert der Extinktionskoeffizient ε_λ nach dem Gesetz von LAMBERT und BEER (**Formel 2**).^[41, 45] Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ε_λ kann experimentell durch Messung der Absorption einer Konzentrationsreihe ermittelt werden.

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot [S] \cdot d$$

mit A *Absorbanz*
 ε_λ *molarer (dekadischer) Extinktionskoeffizient*
 $[S]$ *Konzentration der absorbierenden Substanz S in Lösung*
 d *Schichtdicke*

Formel 2: LAMBERT-BEER-Gesetz für die Absorbanz einer Spezies.

3.2 Photosensibilisierung chemischer Reaktionen

Neben den beschriebenen strahlenden und nicht-strahlenden Prozessen können zahlreiche weitere intra- und intermolekulare Vorgänge stattfinden, die einen angeregten Zustand unter Ausbildung neuer chemischer Spezies deaktivieren. Dazu zählen unimolekulare Photoreaktionen wie Umlagerungen^[46] oder Isomerisierungen^[47] und intra- oder intermolekulare Reaktionen wie Cycloadditionen^[48] und Wasserstoffübertragungsreaktionen (*hydrogen atom transfer/HAT*)^[49] sowie die intra- oder intermolekularen Löschprozesse **Energietransfer (EnT)**^[41] und **Elektronentransfer (ET)**^[50]. Unter einer Löschung versteht man die strahlungslose Desaktivierung einer angeregten Spezies, bspw. eines Sensibilisators, durch eine andere chemische Spezies, einem sog. Löscher. Der Löscher befindet sich in der Regel in dessen Grundzustand und erfährt durch die Interaktion mit dem Sensibilisator eine temporäre oder permanente chemische Änderung.

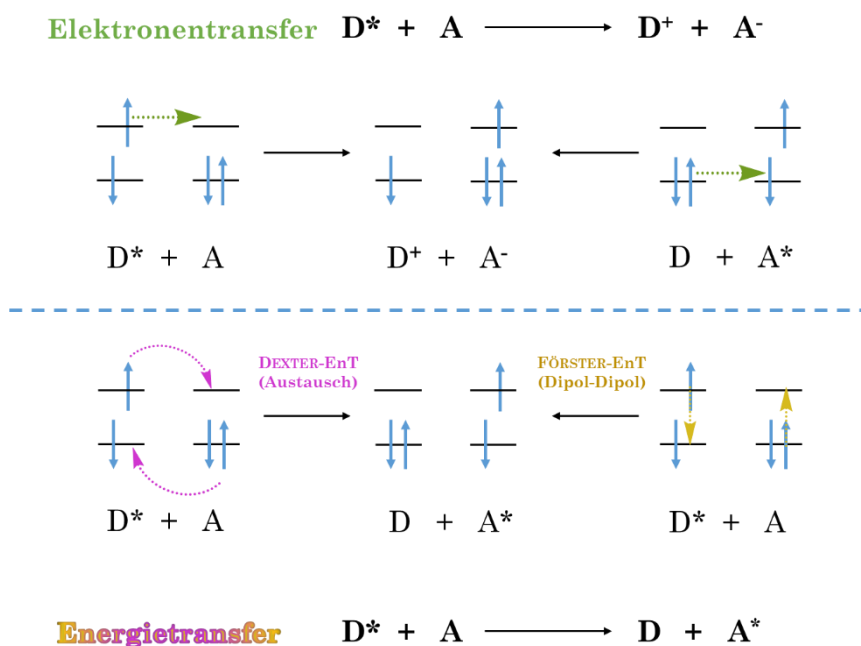


Abbildung 13: Lösungsmechanismen via Elektronentransfer (*oben*) und Energietransfer nach DEXTER und FÖRSTER (*unten*).

Beim **Energietransfer** wird die Überschussenergie in Folge einer Anregung von einem Donor an einen Akzeptor übertragen. Trivial betrachtet kann das bedeuten, dass der Sensibilisator ein Photon emittiert, welches anschließend vom Löscher wieder absorbiert wird. Es gibt noch zwei weitere strahlungslose, jedoch physikalisch grundsätzlich verschiedene Wechselwirkungsmechanismen, die das gleiche Produkt liefern: den Akzeptor im angeregten Zustand (**Abbildung 13**).

Beim FÖRSTER-Resonanzenergietransfer (FRET) können die Übergangsdipolmomente von Donor und Akzeptor wechselwirken, sofern die Energieniveaus in Resonanz liegen. Formal findet eine simultane Desaktivierung des Donors und Anregung des Akzeptors statt. Dieser **EnT** benötigt keine direkte Überlappung der Orbitale, sondern kann bis zu 100 Å durch den Raum wirken.^[51]

Der DEXTER- oder Austausch-Mechanismus lässt sich als zwei simultane Elektronentransferreaktionen verstehen, wofür eine Orbitalüberlappung nötig ist, weshalb die wechselwirkenden Partner in Kontakt stehen müssen. Er wirkt daher über wesentlich kürzere Distanzen (~ 10 Å).^[52-53] Ein Beispiel für einen DEXTER-**EnT** ist die Löschung angeregter organometallischer Photoredoxkatalysatoren durch Sauerstoff, weswegen in photoredoxkatalytischen Experimenten meist sauerstofffrei gearbeitet wird.^[54]

Photoinduzierter Elektronentransfer (pET) kann prinzipiell immer mit Bindungsbrüchen oder –bildung einhergehen, in der Photoredoxkatalyse werden jedoch meist Fälle betrachtet, bei denen die strukturellen Gegebenheiten intakt bleiben. Ähnlich wie beim Austausch-Mechanismus ist für den Transfer eines Elektrons eine Überlappung der Orbitale nötig, weswegen die räumliche Nähe der Reaktionspartner die Grundvoraussetzung für einen **pET** bildet.^[50]

Um die thermodynamische Triebkraft eines **pET** abschätzen zu können, kann man sich der REHM-WELLER-Gleichung (**Formel 3**) bedienen.^[55] Die Redoxpotentiale angeregter Zustände sind experimentell schwer zugänglich, weswegen man die Differenz der Redoxpotentiale der jeweiligen Grundzustände E_{ox}/E_{red} um die Energiedifferenz E_{00} zwischen HOMO und LUMO vermindert. Die Gleichung liefert Werte für die freie Reaktionsenthalpie des photoinduzierten Elektronentransfers ΔG^0_{ET} . Damit lassen sich Aussagen treffen, ob ein **ET** aus Sicht der Thermodynamik prinzipiell stattfinden kann.

$$\Delta G^0_{CT} = n \cdot e \cdot [E_{ox}(D^+/D) - E_{red}(A/A^-)] - E_{00}(D) + C$$

mit:	n	Anzahl übertragener Ladungen
	e	Elementarladung
	$E_{ox}(D^+/D)$	Reduktionspotential der Oxidation des Donors im Grundzustand
	$E_{red}(A/A^-)$	Reduktionspotential der Reduktion des Akzeptors im Grundzustand
	E_{00}	Singulett-Energie des HOMO/LUMO-Übergangs
	C	Änderung der COULOMB-Energie infolge des ET (meist vernachlässigbar klein im Gegensatz zu den anderen Beiträgen)

Formel 3: REHM-WELLER-Gleichung zur Abschätzung der Triebkraft des photoinduzierten Elektronentransfers ΔG^0_{CT} .

Ist ein **pET** thermodynamisch betrachtet spontan möglich, entscheiden kinetische Parameter, ob bzw. wie schnell der **pET** tatsächlich abläuft. Dazu muss beachtet werden, ähnlich wie bei der Betrachtung photophysikalischer Prozesse, dass die möglichen Vorgänge auf unterschiedlichen Zeitskalen ablaufen.

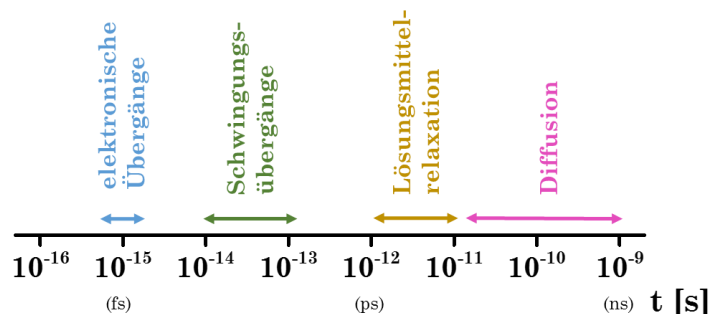


Abbildung 14: Zeitskalen beteiligter Prozesse an einem photoinduziertem Elektronentransfer.^[50]

Aus **Abbildung 14** ist ersichtlich, dass der langsamste und damit limitierende Faktor zunächst die Diffusion ist. Geht man davon aus, dass sich die beteiligten Spezies in Lösung diffusiv genähert haben und sich der Sensibilisator nach wie vor im angeregten Zustand befindet, so kann sich ein Vorläuferkomplex bilden, aus dem sich nach erfolgreicher Elektronenübertragung ein Folgekomplex bildet, der schließlich wieder auseinander diffundiert (**Abbildung 15**).

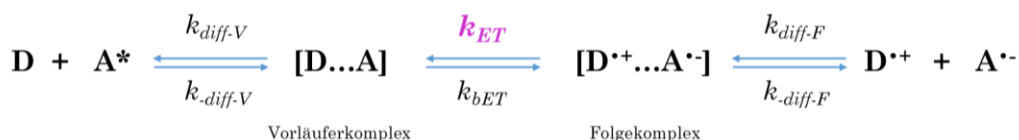


Abbildung 15: Kinetisches Schema einer Ladungstrennungsreaktion zwischen einem Donor D und einem angeregten Akzeptor A.^[50]

Konzentrationsabhängige Fluoreszenzlöschungsexperimente nach STERN und VOLMER können Informationen über die Identität und Qualität der Löscher liefern. Bei emittierenden Sensibilisatoren wird in Folge eines Löschungsprozesses und der damit verbundenen Verringerung der Lebensdauer des emittierenden Zustandes eine Abnahme der Fluoreszenzintensität messbar. Die STERN-VOLMER-Konstante K_{SV} [M^{-1}] gibt ein Maß für die Effizienz des Löschprozesses (**Formel 4**).^[56]

Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Gleichung nur für Prozesse unter Beteiligung eines einzelnen Sensibilisator-Löscher-Paares, zwischen dem ein einziger Löschprozess stattfindet, gültig ist. Zudem müssen die Löschpartner frei diffundieren können und keine Komplexe miteinander bilden, damit die Linearität der Gleichung gewahrt bleibt.^[11]

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{SV} \cdot [Q]$$

mit: F_0 *Fluoreszenzintensität ohne Löscher*
 F *Fluoreszenzintensität mit Löscher*
 K_{SV} *STERN-VOLMER-Konstante*
 $[Q]$ *Konzentration des Löschers*

Formel 4: STERN-VOLMER-Gleichung für die Änderung der Fluoreszenzintensität in Anwesenheit eines Löschers.

Die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} kann mit Hilfe der MARCUS-Theorie abgeschätzt werden.^[57-58] Bei der normalen kinetischen Behandlung chemischer Redoxreaktionen mit der EYRING-Theorie des aktivierten Übergangszustandes bestimmen die Bindungsveränderungen das Ausmaß der Geschwindigkeitskonstante.^[59] Bei einem Eielektronentransfer findet, wie oben bereits erwähnt, in der Regel nur eine geringe Strukturänderung statt. Der Elektronenaustausch hat jedoch eine Änderung der Ladungsverteilung zur Folge, was eine bedeutende Auswirkung auf die umgebenden Lösungsmittelmoleküle hat und deren Reorganisation fordert. Für beide Theorien lassen sich Geschwindigkeitsgleichungen einer exponentiellen Form herleiten (**Formel 5**) und beide müssen entsprechend Aussagen über den präexponentiellen Faktor A sowie die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger treffen.

$$k_{ET} = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$$

mit: A *präexponentieller Faktor*
 ΔG^\ddagger *freie Aktivierungsenthalpie*
 R *universelle Gaskonstante*
 T *absolute Temperatur*

Formel 5: Exponentieller Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} .

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda}\right)^2$$

mit: λ *Reorganisationsenergie*
 ΔG^0 *freie Reaktionsenthalpie*

Formel 6: Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger und der freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 nach MARCUS.

Der Faktor A ist nach MARCUS davon abhängig, ob der **ET** intra- oder intermolekular verläuft. Da bei *outer sphere* **ET**-Reaktionen elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eine entscheidende Rolle spielen, beschreibt die Reorganisationsenergie λ den Energiebetrag, um den sich die Systeme vor und nach **ET** unterscheiden. Darin stecken Beiträge der inneren Reorganisation (Änderung von Bindungslängen und -winkeln) sowie der äußeren Reorganisation (Neuordnung der Solvathülle). Der Ausdruck in **Formel 6** ist untypisch und entgegen der Intuition, da er einen quadratischen Zusammenhang zwischen ΔG^\ddagger und ΔG^0 beschreibt.

Bei genauer Betrachtung ergibt sich daraus, dass die Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Exergonie abnehmen (sobald $|\Delta G^0| > \lambda$). Dies widerspricht dem typischen REHM-WELLER-Verhalten, bei dem sich k_{ET} mit steigender Triebkraft der freien Reaktionsenthalpie einem Grenzwert für diffusionskontrollierte Reaktionen k_{diff} annähert (**Abbildung 16**).^[60-62]

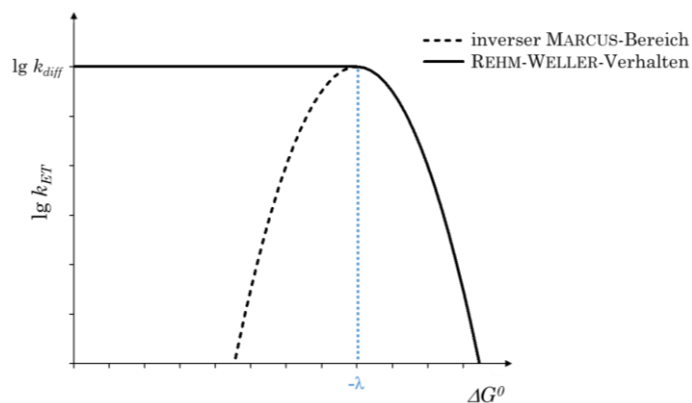


Abbildung 16: Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten eines ET k_{ET} von der Reaktionsenthalpie ΔG^0 bei typisch beobachtbarem REHM-WELLER-Verhalten und im inversen MARCUS-Bereich.

Die Vorhersagen über einen solchen inversen Bereich in den theoretischen Arbeiten von MARCUS wurden lange Zeit mit Skepsis betrachtet, da es viele kinetische Untersuchungen gibt, die belegen, dass stark exergonische intermolekulare **ET**-Reaktionen dennoch das klassische REHM-WELLER-Verhalten zeigen.^[60-61] Eine ausreichend große Exergonie ist in der Regel nur durch photo- oder strahlenchemisch-induzierte Elektronen-transferreaktionen zu erreichen. Der Nachweis gelang schließlich MILLER, CALCATERRA und CLOSS bei einem strahlenchemisch induzierten intramolekularen **ET**. Verschiedene Donor- und Akzeptoreinheiten wurden mit einem rigiden *spacer* verknüpft und je nach Redoxpotentialen der Donoren und Akzeptoren konnten die freien Reaktionsenthalpien bis in den inversen Bereich variiert werden, wobei man eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten feststellen konnte.^[63]

Die Existenz eines inversen Bereiches bei sehr hoher **ET**-Triebkraft in Kombination mit äußerst geringen Geschwindigkeitskonstanten für den **ET**, ist die Grundlage dafür, dass ladungsgetrennte Zustände eine beträchtliche Lebensdauer aufweisen können. Dies wiederum ist die Bedingung für die Prozesse im Reaktionszentrum der natürlichen Photosynthese. Die nötige, sequenzierte Absorption mehrerer Photonen für die ablaufenden Redoxprozesse ist erst wird durch das Auftreten solcher langlebigen ladungsgetrenten Zustände realisierbar.^[64-66]

3.2.1 Photoredoxkatalyse

Wie bereits beschrieben, kann das Unvermögen organischer Substrate sichtbares Licht zu absorbieren, durch den Einsatz von Sensibilisatoren umgangen werden. Diese absorbieren die Lichtenergie zunächst, um sie anschließend auf die Substrate zu übertragen. Auf diese Weise kann dennoch die Energie sichtbaren Lichtes in organisch-chemischen Bindungen fixiert werden. Die angeregten Zustände der Sensibilisatoren stellen dabei gewissermaßen ein Reservoir der Lichtenergie dar. Bei einer Löschung durch einen **ET** spricht man von **Photoredoxkatalyse** und der photoinduzierte Elektronentransfer stellt deren grundsätzliches Wirkprinzip dar.

Das Konzept beruht letztendlich auf der Tatsache, dass Spezies in ihren angeregten Zuständen durch den zusätzlichen Energiebeitrag häufig bessere Reduktions- bzw. Oxidationsmittel, gegenüber ihren entsprechenden Grundzuständen, darstellen. Im Idealfall ist der **pET** dabei in einen geschlossenen katalytischen Zyklus eingebunden und dem **pET** schließt sich ein zweiter regenerierender **ET** an, der den Photoredoxkatalysator wieder in seine ursprüngliche Form überführt, welcher nach einer weiteren Anregung erneut einen katalytischen Zyklus durchlaufen kann, sodass von Katalyse gesprochen werden kann. Im günstigsten Fall sind zudem beide **ET**-Schritte direkt über die Substrate (oder Intermediate) der Reaktion verknüpft und somit produktiv im Sinne der katalysierten Reaktion. Ist dies nicht der Fall, können Elektronendonoren oder -akzeptoren als Opfersubstanzen eingesetzt werden, die den **Photoredoxkatalysator (PRK)** regenerieren, was jedoch aus Sicht der Atomökonomie sehr nachteilig ist.^[67]

Je nach elektrochemischen Eigenschaften des **PRK**, sind häufig sowohl reduktive als auch oxidative Löschungspfade denkbar (**Abbildung 17**). Das „Arbeitspferd“ in der

Photoredoxkatalyse stellt $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ dar, welches nach Anregung bei 452 nm einen MLCT-Zustand einnimmt, der sowohl oxidativ (-0.81 V *vs.* SCE) als auch reduktiv (+0.77 V *vs.* SCE) gelöscht werden kann.^[68-69]

In **Kapitel 5** soll näher auf die optischen und elektrochemischen Anforderungen von **PRK**, etablierte Beispiele sowie die strategische Planung neuer **PRK** eingegangen werden.

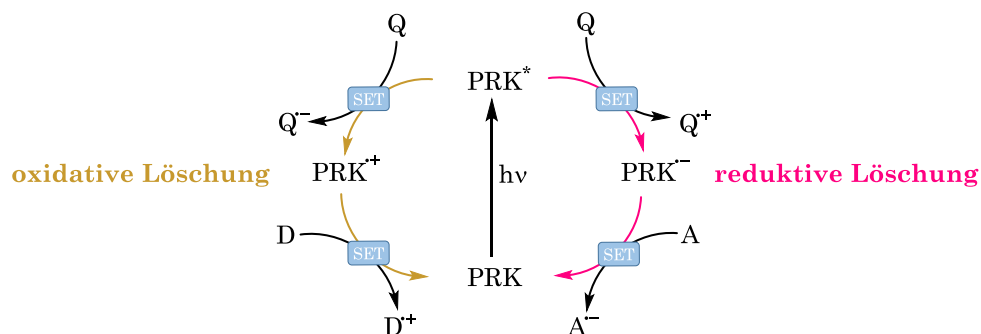


Abbildung 17: Oxidative und reduktive Löschungspfade in der Photoredoxkatalyse.

Durch die ablaufenden **Ein-Elektronentransfer-Prozesse** (*single electron transfer/SET*) treten intermediär Radikale auf, deren Reaktivität sich in der Regel wesentlich von Spezies mit geschlossener Schale unterscheidet.^[70-72] So können photoredoxkatalytische Transformationen, die bei klassischen Zwei-Elektronen-Prozessen harscher Reaktionsbedingungen oder dem Einsatz toxischer Reagenzien bedürfen, auf milde Weise realisiert werden.^[73] Radikale sind jedoch meist sehr reaktiv, weshalb Reaktionen mit Radikalen äußerst schnell stattfinden, was häufig zu einer geringen Selektivität und zahlreichen Nebenreaktionen führen kann. Die Photoredoxkatalyse bietet einen Ansatz dieses Problem durch Einbindung der radikalischen Spezies in einen Zyklus zu lösen, da auf diese Weise die Freisetzung von Radikalen sowie abfangende Folgereaktionen kontrollier- und synchronisierbar werden können. Durch Kombination der Photoredoxkatalyse mit anderen Katalyseformen (duale Katalyse) kann dies besonders elegant umgesetzt werden.^[74-76]

3.2.2 Duale Katalysekonzepte in der Photoredoxkatalyse

Ein duales oder synergistisches Katalysesystem wird an dieser Stelle als ein System definiert, in welchem zwei unabhängig aktive und unterschiedlich wirkende

Katalysatoren kooperativ an derselben Produktbildung beteiligt sind (**Abbildung 18**).^[75] Als Katalysator wird in diesem Zusammenhang jede Spezies verstanden, welche die makroskopische Geschwindigkeit der produktbildenden Reaktion erhöht (oder überhaupt erst ermöglicht), ohne dass er durch die Reaktion verbraucht wird.^[74]

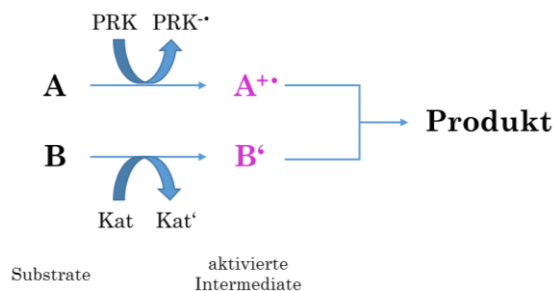
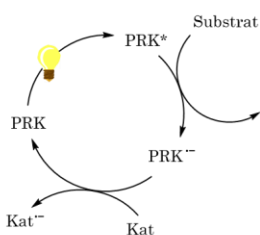


Abbildung 18: Schematische Darstellung des Konzepts der synergistischen Katalyse unter Beteiligung einer Photoredoxkatalyse (hier am Beispiel eines reduktiven Löschungspfad, modifiziert nach^[76]).

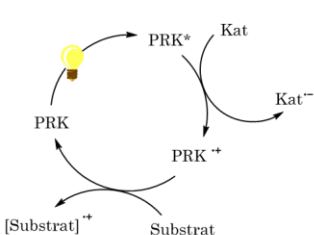
Es gibt zahlreiche prinzipiell denkbare Modi wie die beiden Katalysatoren interagieren können. Der zusätzliche Katalysator kann direkt (**Abbildung 19 1a** und **1b**) oder indirekt über Redoxvermittlung (**1c**), direkte und sekundäre Löschung möglich) an den beiden SET-Prozessen des **PRK** beteiligt sein, kann jedoch auch über *up*- oder *downstream*-Prozesse an der Produktbildung beteiligt sein (**2a** und **2c**). Die elektrochemischen Eigenschaften der teilnehmenden Spezies lassen eine Einschätzung zu, welche Löschungspfade tatsächlich ablaufen können.^[74]

1) Direkter Kontakt der katalytischen Zyklen

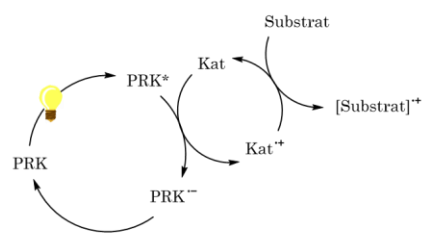
a) Direkte Substratlösung



b) Sekundäre Substratlösung

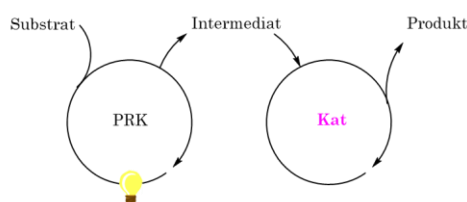


c) Redoxvermittelte Substratlösung



2) Beteiligung an *downstream*- und *upstream*-Prozessen

a) *downstream*



b) *upstream*

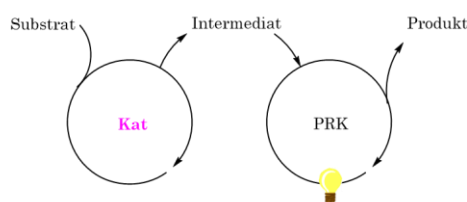


Abbildung 19: Einige Möglichkeiten der Kombination anderer Katalyseformen mit der Photoredoxkatalyse.

Die Kombination der Photoredoxkatalyse mit anderen Katalyseformen bietet diverse Vorteile. Zum einen kann das Zusammenspiel der beiden katalytischen Systeme, wie bereits angedeutet, die lokale Radikalkonzentration regulieren und damit radikalische Reaktionen kontrollierbar machen. Zum anderen können die Katalysezyklen geschickt aneinandergeschaltet werden, sodass sich die beiden Katalysatoren gegenseitig auf eine produktive Art und Weise erhalten. Noch viel verlockender erscheinen jedoch die Möglichkeiten aus der ungewöhnlichen Reaktivität der Intermediate, gegenüber der klassischen Zwei-Elektronen-Reaktivität, verbesserte oder gar komplementäre Möglichkeiten zur synthetischen Bindungsknüpfung zu schöpfen sowie einen asymmetrischen Reaktionsverlauf zu ermöglichen.^[77] Zu den Katalysearten, welche bereits mit der Photoredoxkatalyse erfolgreich kombiniert wurden, zählen die Lewis-/Brønsted-Säure/Base-Katalyse^[78-80], die enzymatische Katalyse^[81], Übergangsmetallkatalyse^[82-83] oder auch Organokatalyse^[84-86].

Ein Beispiel für einen hoch synchronisierten, über zwei Anknüpfungspunkte (SET) gekoppelten Zyklus (**Abbildung 20**) sowie eine komplementäre Art der Bindungsknüpfung findet sich in der Kombination der Photoredoxkatalyse mit Nickelkatalyse für die Kreuzkupplung gesättigter Kohlenstoffverbindungen.^[87-89]

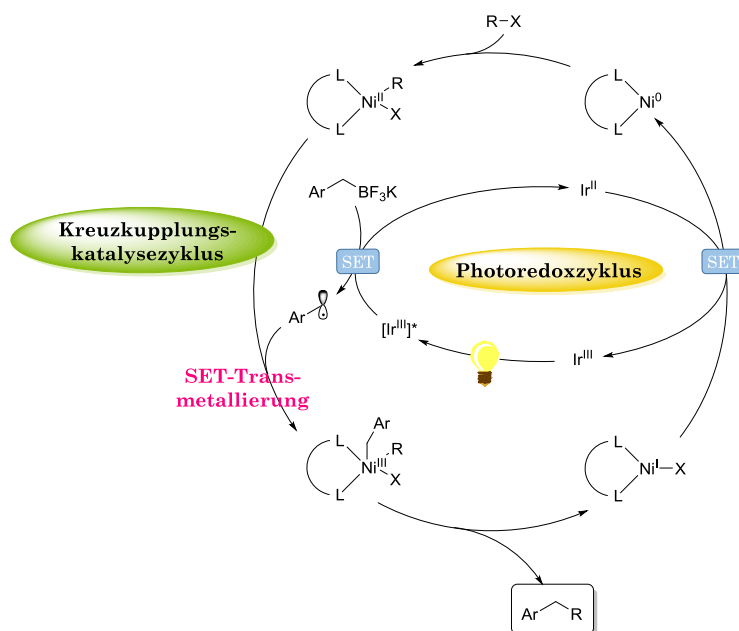


Abbildung 20: Mechanismus der dualen Photoredox/Nickel-Kreuzkupplung für Alkyltrifluorborate.^[87]

Die Kupplung von Kohlenstoffzentren mit sp³-Hybridisierungen kann chirale Zentren in eine Struktur einführen und ist dadurch sehr interessant für die pharmazeutische Industrie.^[90] Sie ist jedoch mit den klassischen Kreuzkupplungsmethoden schwer zugänglich, da vor allem die Transmetallierung bei sp³-Zentren aufgrund der

heterolytischen Bindungsstärke besonders langsam verläuft und die entstehenden organometallischen Spezies zudem sehr instabil sind. Radikalische Spezies mit sp^3 -Zentren, welche durch SET-Prozesse in photoredoxkatalytischen Zyklen einfach zugänglich sind, weisen einen inversen Trend in den Transmetallierungsgeschwindigkeiten auf. Durch die doppelte Anknüpfung der beiden Zyklen, wird sichergestellt, dass die Intermediate sofort abgefangen werden, wodurch unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt werden können.^[87-89]

Die Kombination der Photoredoxkatalyse mit chiralen Katalysatoren wie Organo- oder Säurekatalysatoren führt häufig zu einem asymmetrischen Reaktionsverlauf. Dadurch hat vor allem die **enantioselektive Photoredoxorganokatalyse** in den letzten Jahren breite Aufmerksamkeit bekommen.^[7-8, 91-97]

Der Begriff Organokatalyse bezeichnet solche Katalysen, die durch rein organische Moleküle mit einem geringen Molekulargewicht gesteuert werden.^[98] Das erste Beispiel stammt aus dem Jahre von 1974 von HAJOS und PARRISH, die, inspiriert durch die Stereoselektivität chemischer Prozesse in biologischen Systemen durch Enzyme, *S*-(-)-Prolin als Organokatalysator verwendeten.^[99]

Mit der Amino-Katalyse lassen sich Carbonylsubstrate aktivieren; abhängig vom Aktivierungsmodus des Organokatalysators können verschiedene Formen unterschieden werden (**Abbildung 21**). Die räumliche Struktur des Organokatalysators bestimmt die Stereoselektivität der nachfolgenden Reaktion.

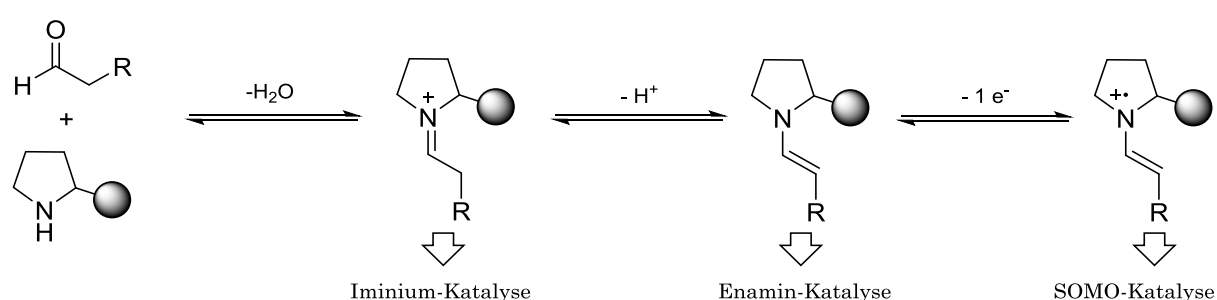


Abbildung 21: Schema der Funktionsprinzipien der Organokatalyse.

Iminium- und Enamin-Katalyse verlaufen über einen Zwei-Elektronen-Pfad. Bei der LUMO-kontrollierten Iminium-Katalyse bildet sich aus dem Amin und einer Carbonylverbindung ein Iminium-Ion unter Absenkung des LUMOs des Substrats, was beispielsweise enantioselektive C-C- und C-N-Bindungsknüpfungen wie Cycloadditionen^[100-102] oder FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierungen^[103] ermöglicht. Bei der HOMO-kontrollierten Enamin-Katalyse wird durch die Bildung eines Enamins das

HOMO von Aldehyden und Ketonen angehoben, wodurch eine enantioselektive α -Carbonyl-Funktionalisierung durch verschiedene Elektrophile begünstigt wird.^[104-105] Iminium-Ion und Enamin stehen in einem tautomeren Gleichgewicht zueinander. Dieses Gleichgewicht kann durch eine Ein-Elektronen-Oxidation des Enamins typischerweise mit **SET**-Oxidationsmitteln wie Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) oder FeCl₃ oder im Sinne einer dualen Katalyse durch einen **pET** aufgehoben werden. Dabei entsteht eine Radikalspezies, womit die SOMO-Katalyse in der Radikalchemie breite Anwendung findet. Durch diese Form der Organokatalyse werden zum Beispiel enantioselektive allylische Alkylierungen^[106] oder α -Oxidationen von Aldehyden^[107] ermöglicht.

Durch das Zusammenspiel zweier Katalyseformen unter Beteiligung der Photoredoxkatalyse gestalten sich die Mechanismen häufig recht komplex. Besonders die Beteiligung von Dunkelreaktionen und verzweigter Kinetiken bringt eine neue Dimension der Komplexität mit ein, sodass sich übliche analytische Methoden zur Erschließung photokatalytischer Mechanismen unter Umständen nicht in gleicher Weise bzw. unter denselben Annahmen angewendet werden können.^[108] Auf solche Mechanismen und deren Aufklärung soll im Rahmen dieser Arbeit näher eingegangen werden.

3.3 Quantenausbeuten photoinduzierter Prozesse

Es ist für Chemiker allgemein gebräuchlich für eine chemische Reaktion die Menge an gewonnenem Reaktionsprodukt als chemische Ausbeute in Form einer stöchiometrischen Verhältnisgröße in Bezug auf die Menge an eingesetztem Edukt anzugeben.

In Folge der gequantelten Natur des Lichtes^[33, 109-111] ($E = h\nu$) kann ein Lichtstrahl quantenmechanisch als Strom von Photonen^[112] verstanden werden. Für photoinduzierte Prozesse kann daher eine Quantenausbeute Φ in Bezug auf die Anzahl einfallender Photonen angegeben werden, die nach IUPAC gemäß **Formel 7** definiert ist^[41].

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl der photoinduzierten Prozesse}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}}$$

Formel 7: Quantenausbeute für einen beliebigen photoinduzierten Prozess.

Der Begriff ist sehr gebräuchlich zur Charakterisierung der Effizienz strahlender, photophysikalischer Prozesse, wie bspw. bei der Fluoreszenz in Form einer **Fluoreszenzquantenausbeute** Φ_F (oder **FQY**). In der Photochemie wird entsprechend eine **Reaktionsquantenausbeute** Φ_R (oder **RQY**) gemäß **Formel 8** definiert.

$$\Phi = \frac{\text{Anzahl Produktteilchen}}{\text{Anzahl absorbierter Photonen}}$$

Formel 8: Quantenausbeute für photoinduzierte Reaktionen bzw. Reaktionsquantenausbeute RQY. ^[113]

Die **RQY** stellt das Analogon zur chemischen Ausbeute dar. Sie ist damit die grundlegende charakteristische Kenngröße für photoinduzierte Reaktionen und bietet sich als Vergleichswert für solche an. Je effektiver der Prozess, desto näher liegt die **RQY** bei 1. Genau wie bei der chemischen Ausbeute können diverse Reaktionsparameter wie verschiedene Lösungsmittel oder Konzentrationen einen Einfluss auf das Ausmaß der **RQY** nehmen. Der chemischen Änderung oder der Kaskade an Prozessen, die eine chemische Änderung hervorrufen, ist jedoch ein Absorptionsprozess vorgeschaltet. Daher kann prinzipiell als zusätzliche Dimension noch die Natur des Anregungslichtes, also konkret dessen Polarisationsrichtung, Wellenlänge und Intensität, hinzukommen.

Die Photosynthese zeigt eindrucksvoll, wie empfindlich die Effizienz solcher Vorgänge von der Art des Lichtes abhängen kann. Es war lange ein Rätsel, weshalb die Absorption der beteiligten Chromophore in grünen Pflanzen, wie Chlorophylle und Carotinoide, gerade im intensivsten Spektralbereich der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche eine Lücke aufweisen, wodurch scheinbar ein Großteil der verfügbaren Lichtenergie

ungenutzt bleibt. Man weiß jedoch heute, dass die Photosynthese nicht pauschal auf der gesamten Lichtenergie basieren kann, sondern dass die grundlegenden Vorgänge von der Natur des Lichtes abhängen. Für den Ablauf der chemischen Prozesse im Reaktionszentrum ist die Wellenlänge und Anzahl der Photonen maßgeblich, weswegen das Lichtsammelsystem der Chromophore darauf ausgelegt ist, die Photonen des verfügbaren Lichtes in Photonen der optimalen Energie zu modellieren und in der exakt passenden Menge ins Reaktionszentrum zu überführen.

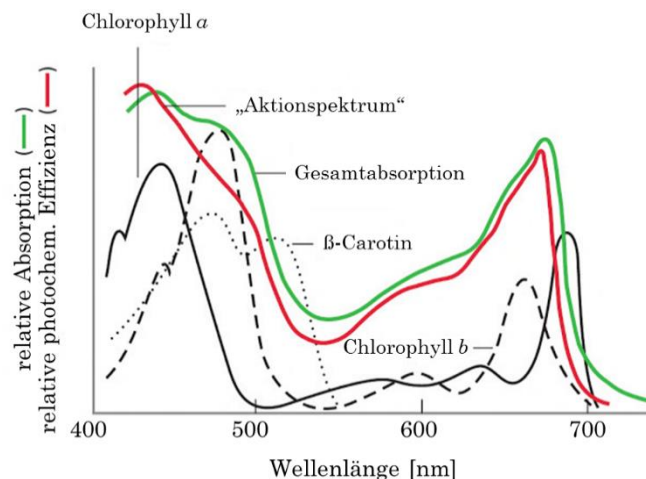


Abbildung 22: Übersicht über die Absorption der beteiligten Chromophore in der Photosynthese grüner Pflanzen und dem „Aktionsspektrum“, welches die photochemische Effizienz kennzeichnet (Messung der Menge entstandenen Sauerstoff aus grünen Blättern in Abhängigkeit der Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen). Abbildung adaptiert aus Karp, *Cell and Molecular Biology*^[114]

Unter Wasser sind die photochemischen Prozesse im Reaktionszentrum nach wie vor dieselben, d.h. es herrscht der gleiche Anspruch an Photonenenergie und -anzahl, jedoch ist die spektrale Verteilung des verfügbaren Lichtes aufgrund des zusätzlichen Filtereffekts durch Wasser wesentlich verändert gegenüber der Erdoberfläche. Unterwasserorganismen, die Photosynthese betreiben, wie rote Algen oder Cyanobakterien, arbeiten entsprechend mit einer abweichenden Zusammensetzung an Chromophoren (u.A. Phycobiline), um Photosynthese genauso effektiv betreiben zu können, wie die grünen Pflanzen auf der Erdoberfläche.^[115-118] Der Einfluss von Wellenlänge und Intensität auf die **RQY** soll im Folgenden sowie in den **Kapiteln 4** und **7** diskutiert werden.

3.3.1 Einfluss der Wellenlänge des anregenden Lichtes

Es wird ein System betrachtet, welches mit Licht der Wellenlänge λ angeregt wird, wobei die Energie der Photonen $h\nu$ der Resonanzbedingung genügt. Ist $h\nu > \Delta E$, findet je nach Größe der Differenz eine Anregung in schwingungsangeregte Niveaus des ersten elektronisch angeregten Zustands (hochenergetische Seite der Bande nach dem ersten *offset*) oder aber eine Anregung in höhere elektronisch angeregte Zustände ($h\nu \geq \Delta E (S_2-S_0)$) statt. Die Kenntnis der stationären Absorptionsbanden ist nötig, um abschätzen zu können, in welchen Zustand eine Anregung stattfinden kann.

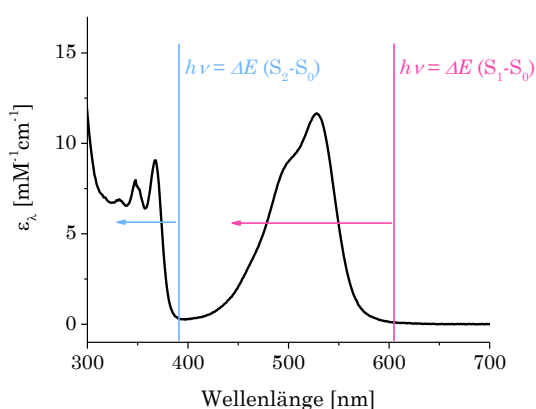


Abbildung 23: Veranschaulichung einer Anregung in höhere Schwingungsniveaus ($h\nu > \Delta E (S_1-S_0)$) oder höhere elektronische Niveaus ($h\nu > \Delta E (S_2-S_0)$) am Beispiel der Absorptionsbanden eines realen Absorptionsspektrums (BrAmino-cNDI).

In Analogie zur KASHA-VAILOV-Regel für **FQY**, sollte die Wellenlänge des anregenden Lichtes keinen Einfluss auf die **RQY** nehmen, da auch solche Folgeprozesse wie **ISC**, **EnT** oder **pET**, die letztendlich chemische Änderungen induzieren können, meist langsamer als die thermische Equilibrierung stattfinden. Damit gehen sie von demselben, dem niedrigstangeregten Zustand, aus. Jede Anregung in höhere Schwingungs- oder elektronische Niveaus sollte demnach keinen zusätzlichen Beitrag liefern. Besonders der Einfluss der Überschussenergie einer höheren Schwingungsanregung auf Quantenausbeuten wirkt auf den ersten Blick intuitiv unwahrscheinlich.

Eine solche spektrale Abhängigkeit der **RQY** ist dennoch allgemein bekannt, weshalb **RQY** (v.a. von Referenzsubstanzen für die chemische Actinometrie) üblicherweise unter Angabe der Anregungswellenlänge gelistet werden.^[119-120]

Es gibt in der Literatur zudem einige Beispiele für wellenlängenabhängige Quantenausbeuten bei der Anregung in höhere elektronische Niveaus. Die Gruppe um

VAUTHEY beschreibt einen ultraschnellen **ISC**-Prozess vom zweiten angeregten elektronischen Zustand einer **kernsubstituierten Naphthalindiimid**-Spezies (**cNDI**) in einen naheliegenden Triplett-Zustand. Dies hat zur Folge, dass die **FQY** der Spezies bei direkter Anregung in den S_2 -Zustand um einen Faktor 2 abnimmt gegenüber Anregung in den S_1 -Zustand. Dieser sub-200-fs-Prozess zählt zu den schnellsten beobachteten **ISC** für organische Moleküle und wird auf die erhöhte Spin-Bahn-Kopplung durch die Anwesenheit eines Brom-Substituenten im **cNDI** zurückgeführt. Eine andere **NDI**-Spezies ohne Substituenten wies einen vergleichsweise langsamen und zudem reversiblen **ISC**-Prozess im ps-Bereich auf.^[121]

Die Gruppe ZINTH berichtet von spektraler Abhängigkeit der **RQY** bei der photoinduzierten elektrozyklischen Ringöffnung eines trifluormethylierten Indolylfulgids (**Abbildung 24**). Einer Anregung in den S_1 -Zustand folgt die Ringöffnung mit einer **RQY** von 7 %, während bei einer Anregung in einen höheren S_N -Zustand eine abweichende Dynamik in der transienten Absorptionsspektroskopie beobachtet werden kann, die letztlich zu einer **RQY** von 28 % führt. Dieser S_N -Zustand weist eine ungewöhnlich lange Lebensdauer von 0.5 ps auf. Quantenchemische Rechnungen zeigen eine schwache Kopplung der Singulett-Zustände sowie eine konische Überschneidung, die auf nicht-adiabatischem Pfad direkt zur ringgeöffneten Struktur führt.^[122]

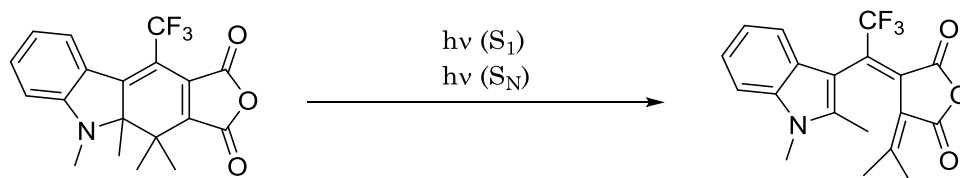


Abbildung 24: Photoinduzierte Ringöffnung eines trifluormethylierten Indolylfulgids mit spektraler Sensitivität der **RQY**.

Wider Intuition gibt es auch Beispiele für eine spektrale Abhängigkeit in Folge einer Anregung in schwingungsangeregte Niveaus des S_1 -Zustandes. BECKER und FAVARO beschreiben eine ausgeprägte Schwingungsmodenselektivität, also eine Konkurrenz zwischen Schwingungsrelaxation und Folgeprozessen, im Falle des Alkaloids Flindersin. Bei dessen elektrozyklischer Ringöffnung wird beobachtet, dass die **FQY** mit steigender Quantenzahl des Schwingungsniveaus absinkt, während in Korrelation die **RQY** ansteigt (**Abbildung 25**).^[123]

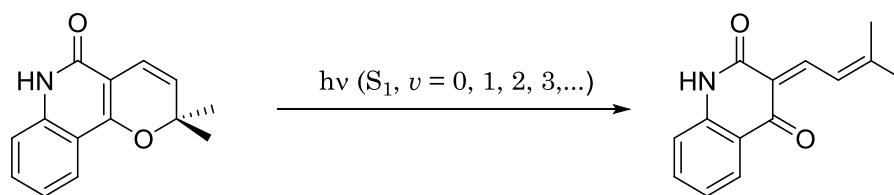


Abbildung 25: Flindersin mit schwingungsmodensensitiver photoinduzierter Ringöffnungsreaktion.

Ein prominentes Beispiel findet sich zudem in der Biologie. Die ultraschnelle (~ 200 fs) und äußerst effiziente ($\text{RQY} = 0.65$) *cis-trans*-Isomerisierung von 11-*cis*-Retinal zu all-*trans*-Retinal in Rhodopsin ist der primäre photophysikalische Vorgang im Sehprozess. 2001 wurde die spektrale Abhängigkeit der **RQY** dieses Prozesses innerhalb eines elektronischen Zustandes nachgewiesen, was zeigt, dass der photochemische Prozess vor der Umverteilung der Schwingungsenergie stattfindet.^[124] Die dynamischen Vorgänge und Eigenheiten dieses Prozesses werden durch die Geometrie der Proteinumgebung vermittelt. Diese lassen sich als eine gerichtete, modenspezifische Bewegung des Wellenpakets auf der PES des S_1 -Zustandes verstehen, welches direkt auf eine konische Überschneidung zum Reaktionsprodukt zuläuft. Dies konnte durch Verfolgung der stimulierten Emission des angeregten Edukts und der photoinduzierten Absorption des heißen Produktes eindrücklich gezeigt werden.^[1, 125] Die strukturelle Dynamik, also die Ermittlung aktiver und inaktiver Schwingungsmoden ist mittels RAMAN-Spektroskopie experimentell möglich.^[2]

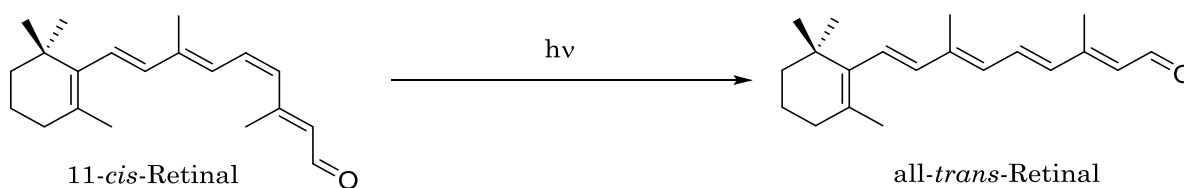


Abbildung 26: Photoinduzierte *cis/trans*-Isomerisierung von Retinal. Vermittelt durch die Proteinumgebung in Rhodopsin wird eine Schwingungsmodenselektivität beobachtet.

Die genannten Beispiele beziehen sich auf photoinduzierte Umlagerungen und damit auf Prozesse ohne Beteiligung einer zweiten Wechselwirkung mit einer zusätzlichen Spezies, wie dies bei der Photoredoxkatalyse durch Interaktion von Sensibilisator und Löscher nötig ist. Es findet sich jedoch auch ein Beispiel einer mechanistisch komplexen, photoredoxchemischen Co-C-Bindungsspaltung an organometallischen Cobaltkomplexen, bei der eine ausgeprägte Wellenlängenabhängigkeit der **RQY** beobachtet wurde.^[126]

Zudem lässt gerade das Beispiel des ultraschnellen ISC-Prozesses Raum für die Vermutung, dass solche Effekte auch in der Effizienz photoredoxkatalytischer Reaktionen ihre Ausprägung finden könnten. Da Triplettzustände auf diese Weise in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge mehr oder weniger selektiv populiert werden und deren verlängerte Lebensdauer häufig die Basis für eine folgende Interaktion bildet. Zudem kann mit einer solchen ultraschnellen intramolekularen Umlagerung ein **Ladungstransfer** (*charge transfer/CT*) im ps-Bereich, wie beispielsweise bei Dimethylaminobenzonitril (DMABN), verbunden sein (sogenannte *twisted intramolecular charge transfer* oder kurz **TICT-Zustände**).^[127-128] Die Ladungstrennung ist aufgrund der vorherigen Umlagerung, dem damit einhergehenden Symmetriebruch und der räumlichen Distanz recht langlebig, was sich entsprechend positiv auf die Geschwindigkeit und Effizienz folgender **ET**-Prozesse auswirken kann. Ein Beispiel für die Nutzung des solchen **TICT**-Zustandes in der Photoredoxkatalyse findet sich in dem als FUKUZUMI-Katalysator bekannten 9-Mesityl-10-methylacridinium-Ions (Mes-Acr⁺, **Abbildung 27**).^[65-66]

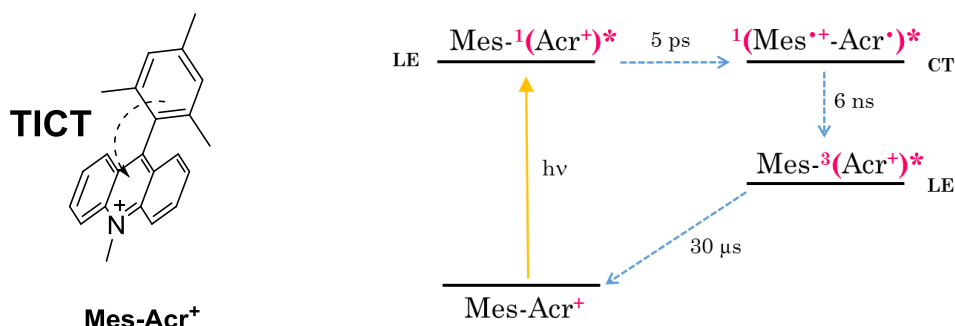


Abbildung 27: Strukturformel des FUKUZUMI-Katalysators Mes-Acr⁺ mit Veranschaulichung des TICT-Zustandes durch die orthogonale Ausrichtung der beiden aromatischen Systeme sowie JABŁOŃSKI-Schema der Zustände.^[65]

Ein ähnlicher Prozess einer Ladungstrennung unter unsymmetrischer kinetischer Bevorzugung eines genau definierten Pfades der Ladung über die beteiligten, ausgerichteten Chromophore wird auch im Reaktionszentrum der natürlichen Photosynthese bei Purpurbakterien vermutet.^[5, 128-129] Für die Bestimmung dessen dreidimensionaler Molekülstruktur wurden MICHEL, DEISENHOFER und HUBER 1988 mit dem NOBEL-Preis in Chemie ausgezeichnet. Man geht davon aus, dass das ursprüngliche Reaktionszentrum symmetrisch war und der Symmetriebruch in Laufe der Evolution durch Änderung der Chromophorumgebung eingeführt wurde.^[130] Die Nutzung angeregter Schwingungsmoden kann damit als Strategie der Natur betrachtet

werden, Energieverluste so gering wie möglich zu halten und gewünschte Reaktionen effizient einzuleiten.

Dies eröffnet unterdessen neue Möglichkeiten die Dynamik und Effizienz von photokatalytischen Reaktionen durch die Zufuhr zusätzlicher Schwingungsenergie zu beeinflussen. Die Beobachtung spektraler Abweichungen von Quantenausbeuten können demnach Hinweise auf interessante Dynamiken angeregter Zustände sein.

3.3.2 Einfluss der Strahlungsleistung

Neben der Wellenlänge ist es grundsätzlich auch denkbar, dass die Strahlungsleistung des Anregungslichtes bzw. die Anzahl einfallender Photonen pro Sekunde (Photonenstrom) einen Einfluss auf das Ausmaß der **RQY** haben kann.

Die Intensität des anregenden Lichtes wird als Strahlungsleistung P_{hv} in Watt oder aber als Photonenstrom I_{hv} in Einstein·s⁻¹ angegeben, wobei ein Einstein einem Mol Photonen entspricht.

$$P_{hv} = \frac{I_{hv} \cdot N_A \cdot h \cdot c}{\lambda}$$

mit: N_A *AVOGADRO-Zahl*
 h *PLANCK'sches Wirkungsquantum*
 c *Lichtgeschwindigkeit im Vakuum*
 λ *Wellenlänge des Anregungslichtes*

Formel 9: Zusammenhang von Strahlungsleistung P_{hv} und Photonenstrom I_{hv} , den beiden gebräuchlichen Größen für Strahlungsleistungen in der Photochemie.

Dabei spielen aber auch die Konzentration der absorbierenden Spezies sowie deren Extinktionskoeffizient bei der anregenden Wellenlänge eine Rolle, da effektiv nur solche Photonen für die Berechnung von **RQY** berücksichtigt werden, die von der Probe absorbiert werden. Der Einfluss der Strahlungsleistung wird jedoch zumeist vernachlässigt, da er für einfache und direkte photoinduzierte Reaktionen in der Regel gering ist.^[119-120, 131]

Betrachtet man den Photoabsorptionsprozess als bimolekulare Elementarreaktion und geht vom einfachsten Fall aus, dass A^* direkt zum Produkt reagiert (keine Relaxation zurück zu A), so ergibt sich für die Absorption ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung (**Abbildung 28**).

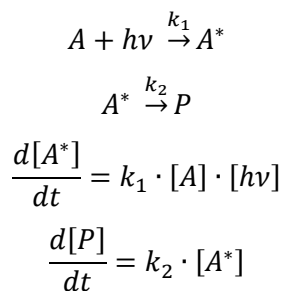


Abbildung 28: Elementarreaktionen und Geschwindigkeitsgesetze einer einfachen Photoreaktion.

Für die Anzahl absorbiertes Photonen lassen sich mit dem Gesetz von LAMBERT und BEER (**Formel 2**) und der Definition der **RQY** (**Formel 8**) die Ausdrücke in **Formel 10** und **Formel 11** aufstellen.

$$N_{hv,abs} = N_{hv,inc} (1 - 10^{-\varepsilon_\lambda[A]d})$$

mit: $N_{hv,inc}$ Anzahl einfallender Photonen

Formel 10: Ausdruck für die Anzahl absorbiertes Photonen $N_{hv,abs}$.

$$N_P = \frac{\phi_R \cdot N_{hv,inc} (1 - 10^{-\varepsilon_\lambda[A]d})}{N_A}$$

Formel 11: Ausdruck für die Anzahl erzeugter Produktmoleküle N_P .

Für diesen einfachen Fall lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden:

- 1) Ist der Ausdruck $\varepsilon_\lambda[A]d > 2$, wird 99 % des einfallenden Lichtes absorbiert, wodurch der Ausdruck unabhängig von [A] wird, wenn $[A] \gg (\varepsilon_\lambda d)^{-1}$. Dadurch wird die Geschwindigkeit des Zerfalls von A^* konstant und [A] wird linear abnehmen, wie man es für eine Reaktion nullter Ordnung erwarten würde.
- 2) Wenn $\varepsilon_\lambda[A]d \ll 1$ wird nur ein sehr kleiner Anteil der einfallenden Strahlung tatsächlich absorbiert. Der Faktor $(1 - 10^{-\varepsilon_\lambda[A]d})$ nähert sich $2.303 \cdot \varepsilon_\lambda[A]d$, wodurch N_P direkt proportional zu [A] wird und [A] exponentiell abfällt, wie dies für eine Reaktion erster Ordnung zu erwarten wäre.

Dies zeigt, dass je nach experimentellen Bedingungen (Strahlungsintensität, Konzentration und Extinktionskoeffizient der absorbierenden Spezies) die gemessene Reaktionsordnung bereits bei Betrachtung einer einfachen Photoreaktion von der tatsächlichen Reaktionsordnung abweichen kann.^[132-135]

Demnach lässt sich eine Intensitätsabhängigkeit für Photoreaktionen nicht allgemein fassen, da sie stark von den Bedingungen des Experiments abhängt. Da der Zerfall von A^* abhängig von den Folgeprozessen ist, kann sich die kinetische Behandlung von Photoreaktionen auch beliebig komplex gestalten.

Entsprechend stellt man fest, dass gemessene **RQY** bei einer geradlinigen Kinetik meist unabhängig von der Intensität des anregenden Lichtes sind, da bei höherem Photonenstrom die primäre Photoreaktion mit derselben Effizienz, aber entsprechend

häufiger nebeneinander, ablaufen kann, was sich in einem schnelleren chemischen Umsatz manifestiert.

Je nach Komplexität des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus kann die einfallende Strahlungsleistung dennoch einen bedeutenden Einfluss auf die gemessenen **RQY** haben^[136-139], wie im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel der synergistischen photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal gezeigt werden soll.

Es gibt ein bemerkenswertes Beispiel, bei welchem die Reaktivität über die Strahlungsintensität des anregenden Lichtes gesteuert werden kann. Bei Experimenten unter intensiver LASER-Bestrahlung, wurde im Falle der Maleinsäure beobachtet, dass sich dabei nicht nur die **RQY** nicht-linear mit der Strahlungsintensität ändert, sondern durch Variation der Strahlungsintensität selektiv unterschiedliche Photoprodukte durch unterschiedliche Photoreaktionen der C=C-Bindung dargestellt werden können.^[140]

3.3.3 Bestimmungsmethoden der RQY

Zur Bestimmung von **RQY** sind zwei unabhängige quantitative Messungen, jeweils in Bezug auf die Belichtungsdauer, nötig. Zum einen ist die Bestimmung des chemischen Umsatzes nötig, um die Anzahl an Produktmolekülen zu ermitteln. Zum anderen muss die von der Probe absorbierte Strahlungsleistung, also die exakte Anzahl absorbierter Photonen, determiniert werden.

Die Umsatz- bzw. Ausbeutebestimmung ist etabliert und lässt sich mit klassischen, analytischen Standardmethoden der organischen Synthesechemie, wie Isolation der reinen Produktspezies und anschließendem Auswiegen, GC, NMR oder Absorptionsspektroskopie, bewerkstelligen. Bei einer Überwachung des zeitlichen Verlaufs der **RQY** ist zu beachten, dass ein infinitesimaler Umsatz mit diesen Methoden nicht detektierbar ist, weswegen die Belichtungsdauern so gewählt werden müssen, dass zwischen den einzelnen Proben eine messbare Änderung des chemischen Umsatzes stattgefunden hat.

Die Messung von Strahlungsintensitäten wird als **Aktinometrie** bezeichnet [*ἀκτίς/aktís*, *griechisch*: „Strahl“]. Sie gestaltet sich meist wesentlich aufwendiger und zählt daher nicht zu den Standardmethoden in organischen Syntheselaboren.^[120]

Ein Aktinometer kann entweder eine chemische Substanz oder eine physikalische Apparatur sein, mit der die absolute Anzahl an Photonen bestimmt werden kann, die innerhalb eines definierten Volumens in Abhängigkeit der Zeit absorbiert wird. Die Messung ist stark von der Geometrie des Aufbaus abhängig, weswegen sie bei der Messung der Strahlungsleistung gegenüber der Belichtung der Probe nicht verändert werden darf.

Chemische Aktinometer (CA) bieten eine indirekte Bestimmung der Photonenzahl. Eine photochemische Reaktion mit bekannter **RQY** wird unter den experimentellen Bedingungen kontrolliert umgesetzt. Durch die Analyse des chemischen Umsatzes kann schließlich die Photonenzahl berechnet werden. Ein häufig verwendetes Aktinometer für den UV-Bereich ist das nach HATCHARD und PARKER benannte Aktinometer, welches die Photolyse von Kaliumferrioxalat $K_3Fe(C_2O_4)_3$ als Referenz verwendet.^[141]

Physikalische oder **direkte Aktinometer** sind bspw. Thermosäulen oder Solarzellen, bei denen eine direkte physikalische Evidenz der Belichtungsintensität, in Form eines

Temperaturgradienten oder durch Erzeugung eines elektrischen Stromes, detektiert werden kann.

CA sind meist leicht zugänglich und decken jedoch lediglich den UV-Bereich ausreichend gut ab. Der Umgang mit chemischen Aktinometern erfordert eine längere und wiederholte Handhabung sehr lichtempfindlicher Proben, was die Methodik oft zeitaufwendig, aber vor allem sehr fehleranfällig macht. Zudem ist es nötig, dass das anregende Licht von Aktinometer und Probe vollständig absorbiert werden kann, ansonsten ist die zusätzliche Bestimmung des Transmissionslichtes nötig. Entsprechend sind CA weniger geeignet für hohe Strahlungsleistungen bzw. für niedrige Konzentrationen an absorbierenden Spezies (wie bspw. in der Photokatalyse der Fall). Die Probleme mit der Verwendung chemischer Aktinometer ist sicherlich ein Grund dafür, dass **RQY** nicht routinemäßig gemessen und für Photoreaktionen angegeben werden.

Die Gruppe um RIEDLE etablierte einen modularen, spektral anpassbaren und präzisen Aufbau zur *online*-Bestimmung der Strahlungsleistung während eines photochemischen Experiments^[142], der in dieser Arbeit für die Messungen der **RQY**, u.a. bei hohen Strahlungsleistungen, bei sichtbarem Licht und bei teilweise sehr geringen optischen Dichten, herangezogen wurde.

Je nach zeitlichem Bezugspunkt kann man unterscheiden zwischen der gesamten Reaktionsquantenausbeute RQY_{total} , bezogen auf den kompletten Belichtungszeitraum, also die Gesamtzahl absorbierter Photonen und den gesamten chemischen Umsatz, und der differentiellen RQY_{diff} bezogen auf die Änderung des chemischen Umsatzes in einzelnen Belichtungsintervallen. Für den Fall, dass die Reaktion über die gesamte Belichtungsdauer einen konstanten Lichtbedarf aufweist bzw. demselben Wirkungsquerschnitt besitzt, ist $RQY_{total} = RQY_{diff}$.

Betrachtet man Reaktionsmechanismen mit einer komplexen Lichtabhängigkeit, bspw. in Folge beträchtlicher Beteiligung von Dunkelreaktionen, oder liegt eine Reaktion vor, bei der eine Induktionsphase zu beobachten ist, ist es sinnvoll RQY_{diff} zu bestimmen, um ineffektive Zeitintervalle zu kompensieren und einen realistischen Wert für die maximal mögliche Effizienz zu ermitteln. Die gemessene **RQY** markiert in der Regel das untere Limit und die Kenntnis der maximal mögliche **RQY** kann hilfreich sein zur Ableitung von Informationen über den Mechanismus der Reaktion. Induktionsphasen kennzeichnen sich häufig durch einen sigmoidalen Verlauf eines Umsatzes und können allgemein dann auftreten, wenn ein Katalysator nicht von Beginn an in der aktiven Spezies vorliegt oder erst während der Reaktion gebildet wird (z.B. bei der

Autokatalyse).^[143-145] In der Photochemie und -katalyse ist auch denkbar, dass andere Reaktionen oder thermische Gleichgewichtsreaktionen einem photoinduzierten Prozess vorangeschaltet sind.

3.4 Mechanismen in der Photoredoxorganokatalyse

Photoredoxkatalyse wird seit der Entwicklung der organometallischen **PRK**, wie $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ oder *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, in der organischen Synthesechemie vielfältig und äußerst effizient genutzt. Gerade in den letzten Jahren wurden photoredoxkatalytische Protokolle gerne als Alternative zu klassisch schwer zugänglichen Synthesen herangezogen^[93, 146-147] und zudem eine Vielfalt neuartiger chemischer Transformationen entwickelt^[88]. Die Methoden fanden weitreichende Anwendungsmöglichkeiten wie z.B. in der Synthese von Naturstoffen^[148-149] oder auch in der Funktionalisierung pharmazeutischer Wirkstoffe^[150-151]. Für einen schnellen und pragmatischen Fortschritt auf diesem Gebiet genügte die Kenntnis des Wirkprinzips des **pET** und die Formulierung von Reaktionsmechanismen, welche die Entstehung der beobachteten Reaktionsprodukte qualitativ gut beschreiben.^[7, 152-153] Die bekannten mechanistischen Details gingen dabei jedoch meist nicht über die Identifikation des primären Löschprozesses des **PRK** hinaus, was gerade in dualen Katalysesystemen unter Umständen nicht ausreichend sein kann. Fragen nach differenzierteren photophysikalischen und chemischen Mechanismen standen zunächst nicht unbedingt im Fokus von Synthesechemikern und kamen erst vermehrt in den letzten Jahren auf, durch immer komplexere Systeme und die Beobachtung von Phänomenen, die sich durch die Abschätzung einfacher thermodynamischer Zusammenhänge zwischen **PRK** und Löscher nach REHM-WELLER sowie einfacher kinetischer Löschungsexperimente, wie STERN-VOLMER-Plots, nicht befriedigend beschreiben lassen.^[154] Die mechanistischen Feinheiten und Details sind dabei von enormer Bedeutung für die weitere Entwicklung auf diesem Gebiet. Um die Prozesse strategisch weiter optimieren zu können und zudem den Erfolg neuer Protokolle besser prognostizieren zu können, ist es nötig zu identifizieren, welches die entscheidenden Reaktionsschritte sind und welche Spezies daran beteiligt sind.^[155-159] Je mehr Spezies zugegen sind, desto diffiziler kann sich ein solcher Mechanismus gestalten und desto empfindlicher kann der synthetische Erfolg von dem Zusammenspiel der Prozesse abhängen. Gerade bei dualen katalytischen Protokollen stellt sich häufig die Frage, in wie weit die Dunkelreaktionen den Umsatz bestimmen oder in welchem Maße Radikalketten aktiv sind.^[97, 108, 157] Ob eine einmalige Lichtinduktion der Kette ausreichend ist oder die Kette durch Photoanregung immer wieder neu gestartet werden muss, entscheidet über den tatsächlichen Lichtbedarf einer solchen Reaktion.

Aus synthetischer Sicht ist es ein großer Vorteil in der praktischen Anwendbarkeit solcher Reaktionen, dass es eine Fülle bekannter **PRK** gibt, für die eine Vielfalt unterschiedlicher Belichtungsquellen verfügbar sind. Der Einsatz einer großen Zahl verschiedener Lichtquellen und Photoredoxkatalysatoren führt jedoch zu einer großen Herausforderung, Reaktionen bzgl. ihrer mechanistischen Grundlagen zu vergleichen. Besonders schwierig gestaltet es sich zudem, die Effizienz verschiedener Photoredoxkatalysatoren für eine spezifische Reaktion zu vergleichen, da meist lediglich chemische Ausbeuten unter stark variierenden Reaktionsbedingungen, wie Belichtungsdauern oder Katalysatorbeladungsgrad, angegeben werden.

Tabelle 1: Übersicht über wichtige Experimente zur photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal in der Literatur.

	<i>PRK</i>	Äq. <i>PRK</i> [mol%]	<i>Lichtquelle</i>	t_{hv} [h]	<i>ee</i> [%]	<i>Ausbeute</i> [%]	<i>RQY</i>
2008/MACMILLAN ^[7]	Ru(bpy) ₃ ²⁺	0.5	15 W CFL	5	90	93	<i>n.d.</i>
2010/RIEDLE, KÖNIG ^[142]	Ru(bpy) ₃ ²⁺	0.5	20.5 mW ^a LED	1		14	0.49
				2	<i>n.d.</i>	27	0.47
				3		36	0.42
2011-2012/ ZEITLER ^[8, 160]	Eosin Y	0.5	1 W LED ^b	18	77	63	<i>n.d.</i>
				18	80	78	<i>n.d.</i>
				6	<i>n.d.</i>	19	0.09
				18	88	85^c	<i>n.d.</i>
				0.75 ^d	87	86^c	<i>n.d.</i>
2012/FERROUD ^[154]	Bengalrosa u.a.	0.5	<i>var.</i>	2-16	70- 88	6-99	<i>n.d.</i>
2012/KÖNIG, ZEITLER ^[161]	heterogene PRK (<i>var.</i>)	<i>var.</i>	3 W LED ^e	3-20 ^d	40- 84	71-84	<i>n.d.</i>
2014/PERICÁS ^[162]	Bi ₂ O ₃	2.2	23 W CFL	<i>n.d.</i>	91	85	<i>n.d.</i>
2015/CERONI ^[163]	Fe(bpy) ₃ ²⁺	2.5	23 W CFL	16	92	82	<i>n.d.</i>
2015/YOON ^[157]	Ru(bpy) ₃ ²⁺	0.5	184 μ W ^f	4	<i>n.d.</i>	27	18
2015, 2016/ MELCHIORRE ^[95, 97]	Enamin ^g		2x 23 W CFL	6	83	94	<i>n.d.</i>
	Enamin ^h	20	2x 23 W CFL	14	93	35	<i>n.d.</i>
	Enamin ^g		300 W Xe ⁱ	<i>var.</i>	<i>n.d.</i>	<i>n.g.</i>	20

(^aaktinometrisch bestimmte Strahlungsleistung (andere Angaben in W sind Herstellerangaben für den Betrieb der Lichtquelle, ^b530 nm, ^c-5 °C (andere Einträge RT), ^dExperimente z.T. in Durchflussreaktoren (andere Angaben beziehen sich auf die Belichtung von Volumina), ^e440, 455, 530 nm. ^fLichtquelle eines Spektrofluorimeters, λ_{exc} = 436 nm, *slit* 10 nm, ^goptimierter Organokatalysator, ^hEnantiomer zu **2**, ⁱBandpass-Filter bei 400 nm).

Wie komplex eine solche Beurteilung des Mechanismus und der Eignung verschiedener **PRK** für ein duales System auf der Grundlage der publizierten Daten ist, lässt sich am

Organokatalysator addiert. Das resultierende α -Aminoradikal **4** wird anschließend durch Löschung des angeregten Ru-Katalysators $^*Ru(bpy)_3^{2+}$ oxidiert. Das Iminiumion **7** wird letztendlich hydrolysiert, wobei das α -alkylierte Produkt **8** freigesetzt und der MACMILLAN-Katalysator **2** wieder in seine ursprüngliche Form überführt wird. Die reduzierte Ru-Spezies $Ru(bpy)_3^+$ kann durch SET zu **6** regeneriert werden, wobei das Malonaträdiral **5** freigesetzt wird. Diese Verzahnung der beiden katalytischen Zyklen führt zu einer Art „Henne-Ei-Problem“ in Bezug auf den Start der beiden Zyklen, da sich kein offensichtlicher Anfangspunkt findet. Es wird vermutet, dass zunächst eine kleine Menge des Enamins **3** im Sinne einer üblichen SOMO-Katalyse durch Reaktion mit **6** verbraucht werden muss, wodurch das initiale Malonaträdiral **5** gebildet wird und damit die Zyklen gestartet werden können.

Gemäß dem Zusammenspiel der beiden Katalysezyklen kann in Folge eines Anregungsereignisses durch ein Photon genau ein Teilchen Produktspezies entstehen.^[7] Für die **RQY** wäre demnach ein Maximalwert von 1 zu erwarten. Der gleiche Mechanismus wurde auch für die Katalyse durch Eosin Y angenommen, wobei Eosin Y die Rolle von $Ru(bpy)_3^{2+}$ übernimmt.^[8]

Eine $RQY \leq 1$ ist ein notwendiges, jedoch kein hinreichendes Kriterium für einen geschlossenen Katalysezyklus. Neuere **RQY**-Messungen mit $RQY > 1$ legen die Vermutung nahe, dass zusätzlich Radikalketten operieren, was durch das Auftreten von *open shell*-Verbindungen intuitiv naheliegend erscheint. Man ging früher davon aus, dass die radikalischen Spezies kontrolliert vermittelt werden. Wenn jedoch die Kinetik der lichtunabhängigen Folgeprozesse nicht ausreichend schnell ist, lässt sich vermuten, dass sich größere Radikalkonzentrationen ansammeln können. Die lichtinduzierten Schritte photoredoxkatalytischer Reaktionen sind meist gut untersucht, während es nur wenige Studien gibt, in denen ebenso den „dunklen“ Reaktionsschritten eine Bedeutung beigemessen wird.^[164-166]

YOON *et al.* beschrieben 2015 aufgrund einer experimentell gemessenen **RQY** von 18 (**Tabelle 1**) einen modifizierten Mechanismus unter Beteiligung einer lichtunabhängigen Radikalkette, da sich $RQY > 1$ nur mit dem Auftreten solcher Ketten vereinbaren lassen. Dabei wird angenommen, dass das Bromomalonat **6** durch das α -Aminoradikal zum Malonaträdiral reduziert werden kann, wodurch der organokatalytische Zyklus von der Lichanregung entkoppelt wird (**Abbildung 30**). Zudem wurde beobachtet, dass die Phosphoreszenz von $Ru(bpy)_3^{2+}$ unter den experimentellen Bedingungen um nur 10 % abnimmt, was dafür spricht, dass nur ein kleiner Anteil der angeregten Ru-Spezies an der Initiierung der produktbildenden Kette

beteiligt ist und der Rest der angeregten Spezies unproduktiv relaxiert. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Bildung des Enamins **3** nicht bevorzugt stattfindet ($K_{eq} = 8.1 \cdot 10^{-3}$). In Kombination mit substöchiometrischen Mengen an Organokatalysator (20 mol%) und einer geringen STERN-VOLMER-Konstante des Lösungsprozesses des Enamins **3** ($K_{SV} = 10 \text{ M}^{-1}$)^[7], geht man davon aus, dass recht lange Radikalketten auftreten (Kettenlänge > 180), deren Photoinitiierung jedoch sehr ineffizient sein muss. Zur Bestätigung dieses Befundes wurde dem Experiment *N,N'*-Dimethyl-*p*-toluidin hinzugegeben, ein Löscher, von dem bekannt ist, dass er $^*Ru(bpy)_3^{2+}$ schneller löscht als das Enamin **3** in der Katalyse. Es zeigte sich, dass sich auf diese Weise die Produktbildung um eine Größenordnung beschleunigt werden konnte bei gleicher Enantioselektivität des Produktes. Die Experimentatoren schlossen daraus, dass die Zugabe des zusätzlichen Löschers die Effizienz der Ketteninitiierung verbesserte.^[157]

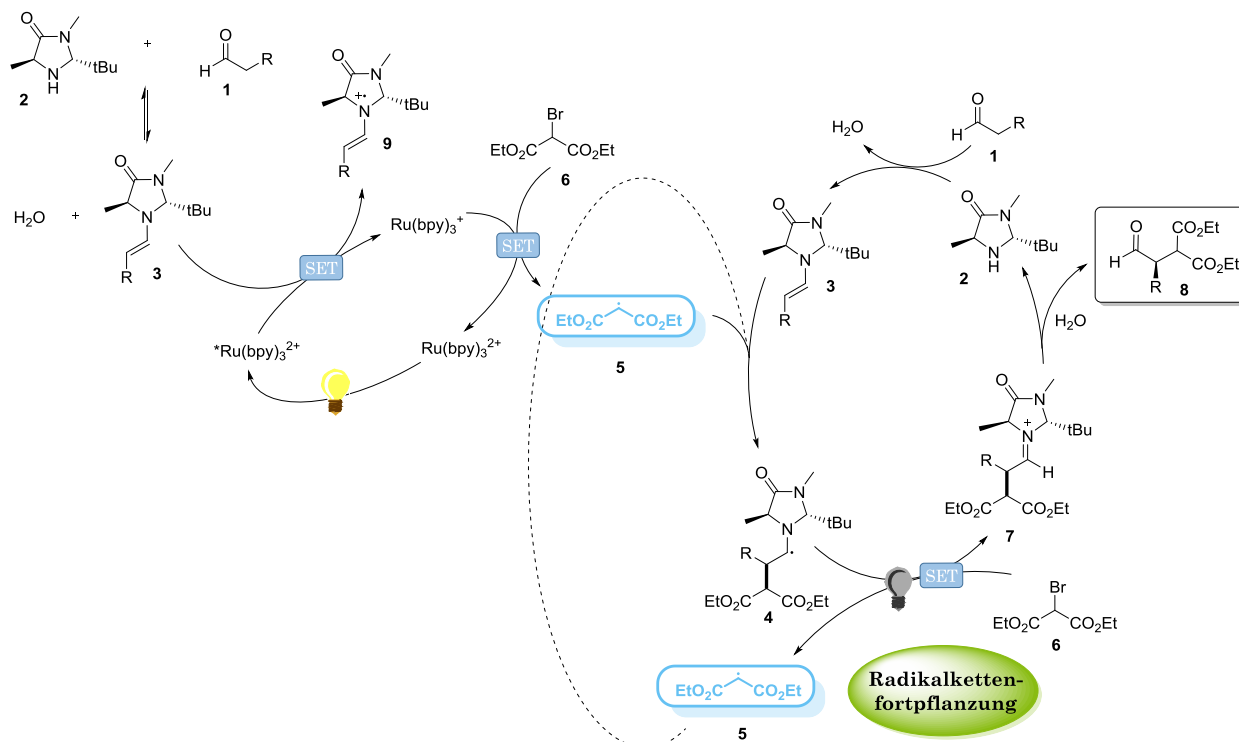


Abbildung 30: Postulierter Mechanismus der dualen photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung mit lichtunabhängiger Radikalkettenbeteiligung (YOON, 2015).

MACMILLAN beschrieb 2008 bereits, dass die Reaktion unterhalb 400 nm Anregungswellenlänge auch in Abwesenheit von $Ru(bpy)_3^{2+}$ abläuft.^[7] Die Gründe dafür wurden von der Gruppe um MELCHIORRE seitdem untersucht. Man stellte fest, dass das Enamin **3** beide Katalysatorfunktionen erfüllen kann, abhängig davon, in welchem Zustand es vorliegt. Manche Enamine lassen sich durch die Bestrahlung mit Licht direkt

In längeren Phasen ohne Belichtung bricht die Kette ab und der Umsatz, der bis dahin noch stattfand, ist unter Umständen nicht detektierbar oder liegt innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethoden.

Die Relevanz der Fragestellung nach der Beteiligung von Radikalkettenprozessen in photoredoxkatalytischen Reaktionen zeigt sich in der aktuellen Diskussion dazu.^[108] Für die Konzipierung neuer chemischer Transformationen und die Optimierung etablierter Reaktionen ist die Unterscheidung zwischen den möglichen zugrundeliegenden Mechanismen maßgeblich.^[108]

Im Falle einer Katalyse, die einer kontinuierlichen Beteiligung des **PRK** bzw. eines **pET** bedarf, lässt sich die Reaktion über die optischen und elektrochemischen Eigenschaften des verwendeten **PRK** optimieren. Bei der Beteiligung einer lichtunabhängigen Radikalkette sind jedoch solche Parameter, die einen direkten Einfluss auf die Länge und Geschwindigkeit der Kette haben, von weitaus größerer Bedeutung für einen optimalen Verlauf der Reaktion (**Abbildung 32**). Womöglich liegt in vielen Fällen eine Mischung der beiden Fälle vor, dann ist das Ausmaß der Radikalkettenbeteiligung bedeutend, um die Reaktion besser steuerbar zu machen. Konkret bedeutet das, dass die Frage nach den geschwindigkeitsbestimmenden Schritten sowie den daran beteiligten Spezies im Vordergrund steht, möchte man solche Reaktionen optimieren.

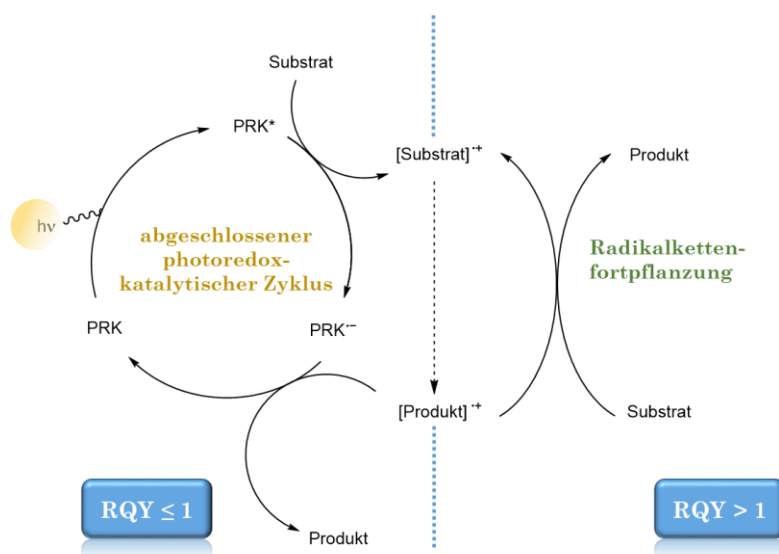


Abbildung 32: Gegenüberstellung möglicher mechanistischer Szenarien in der Photoredoxkatalyse (hier im Falle eines reduktiven Lösungsprozesses des PRK).

4 Reaktionsquantenausbeuten in der dualen Photoredoxorganokatalyse

Vergleicht man die **Reaktionsquantenausbeuten** Φ_R oder **RQY** für die photoredoxorganokatalytische α -Alkylierung von Octanal, wie sie in der Literatur angegeben werden, so findet man Diskrepanzen um mehr als zwei Größenordnungen unter Verwendung desselben **PRK** (**Tabelle 2**). Wie bereits beschrieben, lässt sich qualitativ sagen, dass eine **RQY** > 1 ein hinreichendes Argument für die Beteiligung einer Radikalkette, welche sich lichtunabhängig fortpflanzt, liefert. Dahingegen lässt sich bei einer **RQY** < 1 der Umkehrschluss eines geschlossenen Katalysezyklus ohne Beteiligung einer Radikalkette nicht zwingend ziehen, da es vielerlei Möglichkeiten gibt, wie die gemessene **RQY** künstlich verringert sein kann. Die gemessene **RQY** beschreibt daher in der Regel deren unteres Limit. Wie viel höher die tatsächliche **RQY** liegt, kann man daraus kaum abschätzen.

Tabelle 2: Übersicht über die Literaturdaten zur RQY der α -Alkylierung von Octanal mit Diethyl- α -bromomalonat und eigene Messdaten. ^aKatalysatorbeladungsgrad 0.5 mol%. ^btatsächlich absorbierte Strahlungsleistung. ^cBetriebsleistung der LED. ^dBestimmung der Lichtleistung durch physikalische Aktinometrie (Thermosäule bzw. Solarzelle). ^eBestimmung der Lichtleistung durch chemische Aktinometrie (Kaliumferrioxalat [HATCHARD-PARKER-Aktinometer^{120, 141}]). ^fUmrechnung des Photonstroms in eine Strahlungsleistung gemäß Formel 9.

	<i>PRK</i> ^a	<i>Lichtquelle</i>	<i>t_{hν}</i> [h]	<i>Ausbeute</i> [%]	Φ_R
2010/KÖNIG, RIEDLE ^[142]	Ru(bpy) ₃ ²⁺	20.5 mW ^b LED 443nm ^d	1	14	0.49
			2	27	0.47
			3	36	0.42
2015/YOON ^[157]	Ru(bpy) ₃ ²⁺	Spektrofluorimeter 184 μW ^{b,f} 436 nm (slit 10 nm) ^e	4	27	18
2011/ZEITLER ^[8]	Eosin Y	1 W ^c LED 530 nm ^e	6	19	0.09
2016/MELCHIORRE ^[97]	Enamin	300 W Xe-Lampe, Bandpassfilter < 400 nm ^e	0.4	<i>n.g.</i>	20
<i>Eigene Messdaten</i>	Ru(bpy) ₃ ²⁺	28.3 mW ^b LED 443 nm ^{d,e}	1	56	0.95
			2	74	0.63
			3	80	0.45

Die **RQY** von **18** für $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ [YOON] und **20** für die reine Enamin-Katalyse [MELCHIORRE] (**Tabelle 2**) implizieren eindeutig das Auftreten einer Radikalkette in dieser Reaktion, stehen jedoch einer **RQY** für $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ aus einem anderen Experiment von ~ 0.5 gegenüber [KÖNIG/RIEDLE], aus welcher Entsprechendes nicht zweifelsfrei gefolgert werden kann. Auch die **RQY** mit Eosin Y als **PRK** für dieselbe Reaktion von **0.09** [ZEITLER] impliziert keine Radikalkette.

Die Messung von **RQY** größer und kleiner 1 für dieselbe Reaktion mit demselben **PRK** ist jedoch in sich kein Widerspruch aus oben aufgeführten Gründen. Die Beteiligung von Radikalketten erscheint definitiv. Fragwürdig bleibt dennoch, wieso in manchen Experimenten scheinbar eine deutlich zu niedrige **RQY** erhalten wird. Dies lässt die Robustheit der Bestimmungsmethoden und die Kontrolle der Messparameter hinterfragen. In der Publikation von YOON wird argumentiert, dass die Unterschiede im Messaufbau (chemische *vs.* physikalische Aktinometrie) sowie die (womöglich) sauerstoffhaltige Atmosphäre in den Experimenten von KÖNIG und RIEDLE die Ursache für die Divergenz der **RQY** darstellen. YOON *et al.* beschreiben, dass sich ausschließlich in sauerstofffreier Atmosphäre ein entsprechender Umsatz zum Produkt beobachten lässt. Dazu wurden die Reaktionslösungen vor der Belichtung 15 Minuten mit Stickstoff durchspült.^[157] Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher zunächst Versuche unternommen, die Experimente von KÖNIG und RIEDLE zu reproduzieren, um diese Unstimmigkeiten auszuräumen. Dabei wurde der gleiche Messaufbau wie in deren Experiment verwendet und die Lichtleistung gleichzeitig über das HATCHARD-PARKER-Aktinometer sowie eine physikalische Thermosäule bestimmt. Gegenüber dem Originalaufbau der Publikation von 2010^[142] wurde das Gehäuse so modifiziert, dass Küvetten verwendet werden konnten, in denen die Reaktionslösung vor der Belichtung mittels *freeze-pump-thaw* entgast werden konnte, um die Sauerstofffreiheit des Systems sicherzustellen (**Abbildung 34**). Bezüglich der Ansatzgröße, der Konzentrationen und stöchiometrischer Verhältnisse wurde sich an den Experimenten von YOON orientiert (**Abbildung 33**).

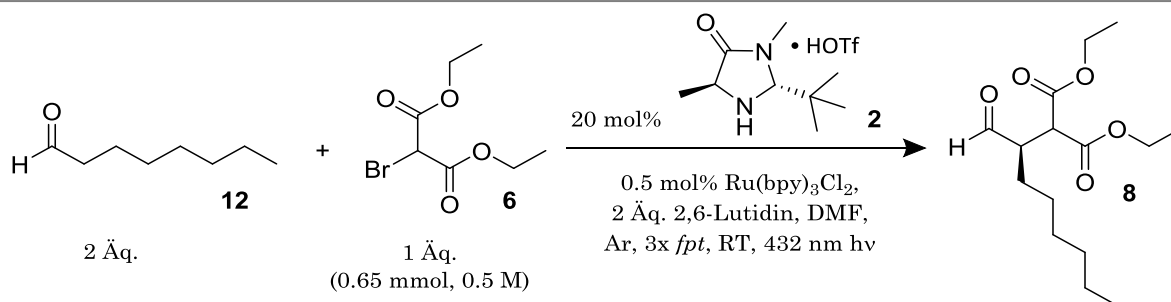


Abbildung 33: Reaktionsgleichung der photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal unter Angabe der Reaktionsbedingungen (**Tabelle 2**, YOON/eigene Messdaten).

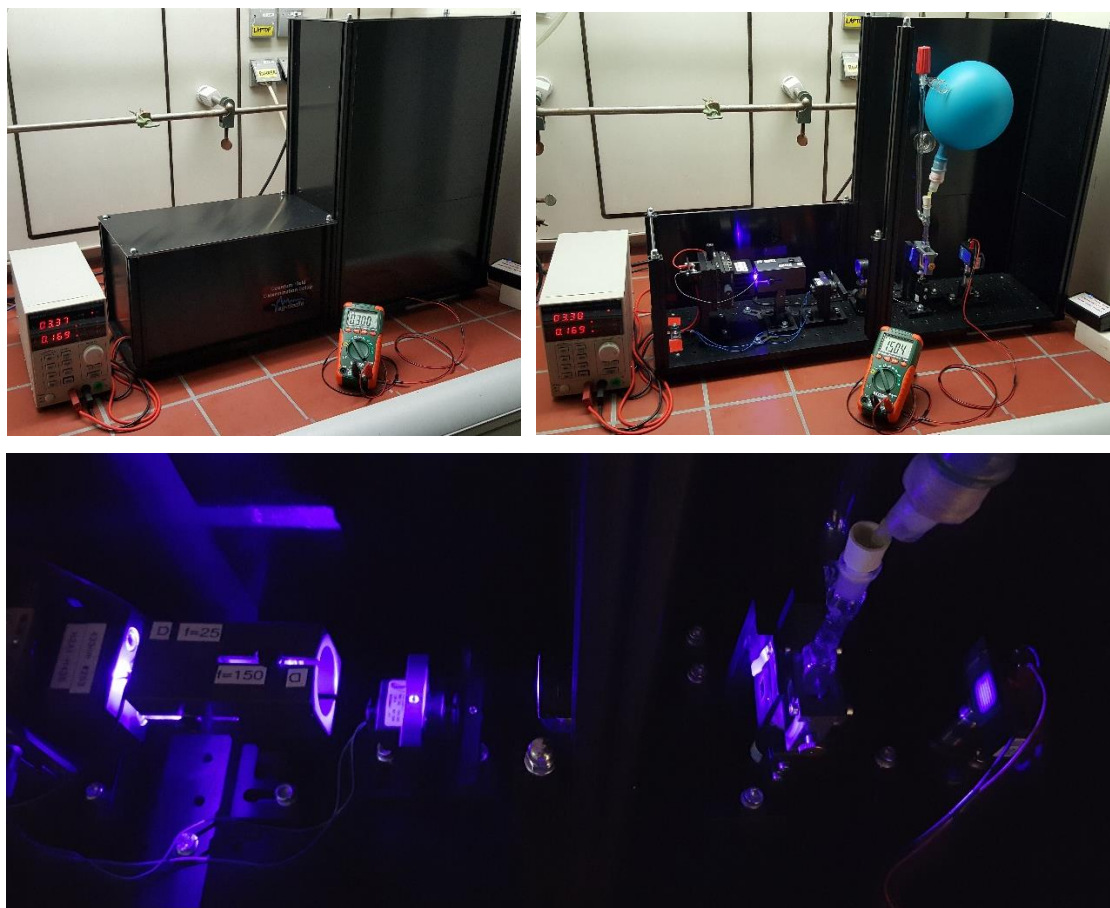


Abbildung 34: QYDS im Betrieb. *Links oben:* geschlossenes Gehäuse. *Rechts oben:* Sicht auf die Bauteile und die belichtete Probe bei offenem Gehäuse. *Unten:* Blick auf den Strahlengang (auf der Solarzelle [ganz rechts im Bild] ist die Transmission des Lichtstrahls sichtbar).

Obwohl sich die gemessenen Lichtleistungen aus chemischer und physikalischer Aktinometrie deckten und das System entgast war, konnte in mehrfachen Messungen dennoch keine **RQY** > 1 bestimmt werden (**Tabelle 2**). Beim Vergleich der Literaturdaten fiel die Belichtungsintensität als wesentliches Unterscheidungsmerkmal zwischen den Experimenten ins Auge. Die Strahlungsleistung bei einer gemessenen **RQY** von **18** ist um mindestens zwei Größenordnungen niedriger verglichen mit den Experimenten, die eine **RQY** < 1 lieferten (184 μ W vs. 20.5/28.3 mW).

4.1 Einfluss verschiedener Strahlungsleistungen auf die RQY

Daraufhin wurden am Beispiel der α -Alkylierung von Octanal **12** mit Diethyl- α -bromomalonat **6** und $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ als **PRK** Belichtungsexperimente bei verschiedenen Strahlungsleistungen durchgeführt, um zu überprüfen, ob die **RQY** unter Umständen als Funktion der Belichtungsintensität betrachtet werden muss. Dabei wurde zudem der Zeitverlauf der **RQY** aufgenommen, um die Kinetik bei unterschiedlichen Strahlungsleistungen verfolgen zu können. Nach dem IUPAC *technical report* zur chemischen Aktinometrie^[120] sollen **RQY** im Idealfall bei einem chemischen Umsatz von maximal 10 % bestimmt werden, um eine konkurrierende Absorption der Reaktionsprodukte ausschließen zu können und damit keine verfälschten (zu niedrige) **RQY** zu erhalten. Problematisch ist dabei allerdings, dass gerade bei komplexen katalytischen Systemen Induktionsphasen auftreten können, bevor es zur effektiven produktbildenden Reaktion kommt. Damit misst man bei einem geringen Umsatz zu Beginn der Katalyse unter Umständen ebenfalls eine zu niedrige **RQY**, die deutlich unter der eigentlichen Effizienz der Photokatalyse liegt. Zudem ist es naheliegend, dass die **RQY** mit steigendem Umsatz des Substrates wieder abfallen. Es wurde angenommen, dass ein zeitlicher Verlauf der chemischen Ausbeute sowie der differentiellen und gesamten **RQY** ein genaueres Bild liefern würde.

Die niedrigen **RQY** wurden im Grenzfall sehr hoher Strahlungsleistungen gemessen. Daraus ergibt sich im ersten Moment ein recht triviales Bild einer Art „Überbelichtung“, d.h. es kann mehr Licht vom System absorbiert werden als für einen kontinuierlichen Umsatz zum Produkt nötig wäre. Die zusätzlich absorbierten Photonen haben daher keinen produktiven Einfluss, da die Produktbildung durch sie nicht weiter beschleunigt werden kann, gehen jedoch in die Berechnung der **RQY** mit ein. Dies steht zunächst im Gegensatz zur üblichen Lehrmeinung und Praxis in der Photoredoxkatalyse, für möglichst hohe Ausbeuten und schnellen Umsatz mit sehr intensiven Lichtquellen zu arbeiten (Verwendung CFL bzw. *high power* LED).^[7, 174]

Es wurden Belichtungen bei Strahlungsleistungen zwischen 30 μW und 10 μW (als Photonenstrom $1.1 \cdot 10^{-10}$ bis $3.6 \cdot 10^{-8}$ $\text{Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$) durchgeführt. Durch die Ansteuerung der LED bei verschiedenen Stromstärken mit einem Netzteil und den Einsatz von Neutraldichtfiltern konnten verschiedene Strahlungsleistungen an der Probe bei zuverlässigem Betrieb der LED realisiert werden. Die absorbierte Strahlungsleistung

wurde während des Experimentes mit einer Solarzelle gemessen, deren Empfindlichkeit für die spektrale Emission der verwendeten LED gegen eine Thermosäule kalibriert wurde. Die absorbierte Strahlungsleistung wurde gegen die Absorption der Küvette und des Lösungsmittels referenziert P_{ref} . Die geringe transmittierte Strahlungsleistung P_{Probe} blieb während der Belichtung konstant und wurde in der Berechnung der **RQY** gemäß **Formel 13** berücksichtigt. Der Korrekturfaktor f wird aufgrund von Reflektionsphänomenen an der Grenzfläche Luft-Glas eingeführt (**Formel 14**).

Der chemische Umsatz wurde durch Integration der Signale von Diethyl- α -bromomalonat, des Produktes sowie des debromierten Malonats (sofern dies als Nebenprodukt auftrat) im $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. Zur Berechnung der **RQY** wurde schließlich **Formel 12** herangezogen.

$$RQY = \frac{N_P}{N_{hv,abs}} = \frac{n_P \cdot N_A \cdot h \cdot c}{P_{abs} \cdot \Delta t \cdot \lambda}$$

mit	N_P	Anzahl Produktmoleküle
	$N_{hv,abs}$	Anzahl absorbierter Photonen
	n_P	Stoffmenge des Produkts
	P_{abs}	absorbierte Strahlungsleistung
	Δt	Belichtungsdauer
	N_A	AVOGADRO-Zahl
	h	PLANCK'sches Wirkungsquantum
	c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
	λ	Wellenlänge des Anregungslichtes

Formel 12: Formel zur Berechnung der Reaktionsquantenausbeuten RQY.

$$P_{abs} = (P_{ref} - P_{Probe}) \cdot f$$

mit	P_{ref}	transmittierte Strahlungsleistung an der Solarzelle nach Durchgang durch die Referenz
	P_{sample}	transmittierte Strahlungsleistung an der Solarzelle nach Durchgang durch die Probe
	f	Korrekturfaktor

Formel 13: Formel zur Berechnung der absorbierten Strahlungsleistung durch die Probe P_{abs} .

$$f = \frac{1 + R \frac{P_{Probe}}{P_{ref}}}{1 - R}$$

mit	R	Reflektionskoeffizient der Grenzfläche Luft-Glas
-----	-----	--

Formel 14: Formel zur Berechnung des Korrekturfaktors f .

In **Abbildung 35** sind die zeitlichen Verläufe von chemischer Produktausbeute, gesamter und differentieller **RQY** sowie die Abhängigkeit der chemischen Ausbeute von der Belichtungsenergie bei den verschiedenen Strahlungsintensitäten aufgetragen.

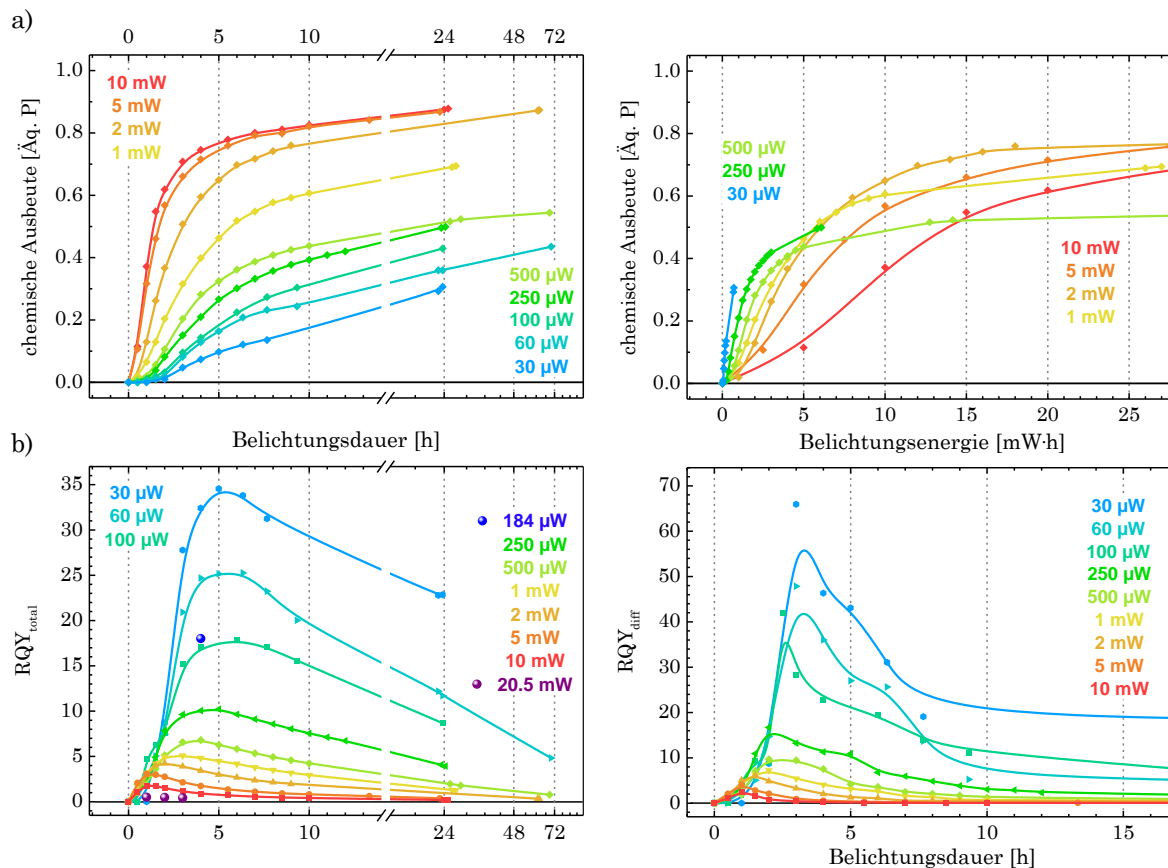


Abbildung 35: Graphische Darstellung der a) chemischen Produktausbeuten für verschiedene Belichtungsintensitäten in Abhängigkeit der Zeit und der Belichtungsenergie, b) Reaktionsquantenausbeuten und differentiellen Reaktionsquantenausbeuten für verschiedene Belichtungsintensitäten in Abhängigkeit der Zeit (B-Spline-Anpassung der Messdaten).

Betrachtet man lediglich den Verlauf der chemischen Ausbeute (**Abbildung 35 a**), sieht man auf den ersten Blick, dass eine höhere Strahlungsleistung tatsächlich einen schnelleren Umsatz zum Produkt liefert. Betrachtet man jedoch die zugehörigen **RQY** (**Abbildung 35 b**), sieht man den gegenläufigen Trend, dass diese mit steigender Strahlungsleistung deutlich absinken. Dies zeigt auch die Auftragung der chemischen Ausbeute gegen die gesamte absorbierte Belichtungsenergie in mW·h.

Es lässt sich erkennen, dass gerade bei geringen Belichtungsstärken eine deutliche Induktionsphase zu Beginn der Reaktion vorliegt. Bei einer Strahlungsleistung von 30 µW lässt sich erst nach knapp zwei Stunden Belichtung ein deutlicher Anstieg des chemischen Umsatzes feststellen. Ist jedoch die Induktionsphase überwunden und die Reaktion läuft bei ihrer maximalen Effizienz, so zeigt sich, dass bezüglich der Nutzung

der Photonen die Reaktionen bei einer geringeren Strahlungsintensität eine wesentlich höhere **RQY** aufweisen.

Misst man die Steigungen der Verläufe der chemischen Ausbeute bei verschiedenen Strahlungsintensitäten in deren linearen (effektiven) Bereichen und trägt diese gegen die absorbierte Strahlungsintensität auf, so kann man feststellen, dass diese proportional mit der Quadratwurzel der Intensität verlaufen ($\propto x^{0.5}$, **Abbildung 36**). Es gibt wenige Beispiele in der Literatur, bei denen der Effekt der Strahlungsleistung auf die Reaktionsgeschwindigkeiten und **RQY** photoinduzierter Reaktionen untersucht wurde.^[175-177] Ein ähnlicher proportionaler Zusammenhang zwischen chemischer Ausbeute und Strahlungsleistung wurde von BHATTACHARYA und DHAR für photoinduzierte Reaktionen unter Radikalkettenbeteiligung, wie bspw. bei der Reaktion von Brom mit Alkoholen, beschrieben.^[175]

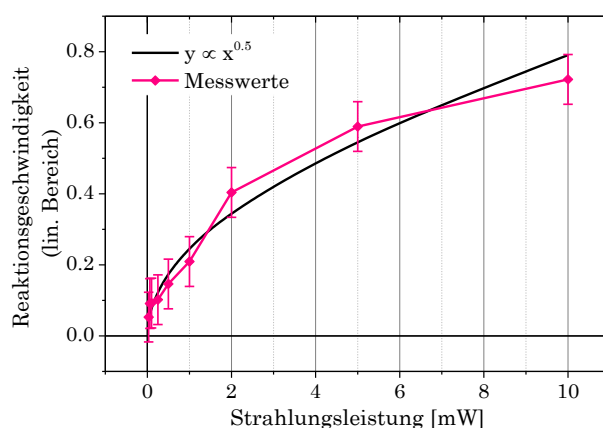


Abbildung 36: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Strahlungsleistung.

Die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes nähert sich bei hohen Strahlungsleistungen einer Sättigung. Die **RQY** steigen bei geringerer Strahlungsleistung hingegen ohne erkennbares Sättigungsverhalten an. Die Unvollständigkeit des chemischen Umsatzes, besonders bei den Experimenten mit schwacher Strahlungsintensität, lässt sich auf die Zersetzung des MACMILLAN-Katalysators **2** bzw. dessen intermediärer Folgespezies zurückführen.^[97] Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass der Initiierungsprozess parallel zur Radikalkette weiterhin stattfindet, wobei der MACMILLAN-Katalysator **2** verbraucht wird. Der Zeitraum des Abbruchs der effektiven Phase bewegt sich für alle Strahlungsintensitäten zwischen vier und sechs Stunden Belichtungsdauer. Findet der chemische Umsatz eher schnell statt, so kann die Reaktion weiter fortschreiten, bevor sich der Organokatalysator völlig zersetzt hat, weswegen bei Experimenten mit hoher Strahlungsintensität der

Gesamtumsatz höher liegt. Dass die **RQY** eine Funktion der Zeit darstellen, lässt sich auf die Induktionsphase zurückführen. Für eine Reaktion ohne Induktionsphase wäre eine zunächst konstante **RQY**, die später mit zunehmendem Umsatz des Substrates abnimmt, zu erwarten. Bei der chemischen Ausbeute findet ein solcher Rückgang nicht statt, da die Ausbeute in Bezug auf das Edukt in seiner anfänglichen Menge betrachtet wird. Trotz Stagnation des Umsatzes kann jedoch weiter Licht absorbiert werden, was zur Folge hat, dass die **RQY** mit zunehmendem Umsatz des Substrates wieder absinkt. Dies trifft zu bei Belichtung von Volumina mit definierter Substratmenge (gegenüber *flow*-Experimenten). Die Induktionsphase verringert künstlich die gemessene **RQY**, sofern man sich bei der Kalkulation der absorbierten Photonen und der erhaltenen Produktausbeute auf den gesamten Belichtungszeitraum bezieht. Um realistischere Werte für die **RQY** des Prozesses in seiner maximalen Effizienz zu erhalten, wurden zusätzlich differentielle **RQY** bestimmt, um damit die verhältnismäßig geringe Effizienz der Induktionsphase zu kompensieren. Qualitativ unterscheiden sich die zeitlichen Verläufe von RQY_{total} und RQY_{diff} nicht wesentlich; man sieht in den Verläufen der RQY_{diff} ausgeprägtere Maxima. In beiden Fällen lässt sich zudem erkennen, dass der Zeitpunkt der maximal gemessenen **RQY** für die einzelnen Strahlungsintensitäten mit abnehmender Strahlungsintensität später auftritt (RQY_{diff} : nach einer Stunde bei 10 mW, nach drei Stunden bei 30 μ W). Die maximale gemessene RQY_{total} liegt bei **34.5** und damit etwa einen Faktor 2 höher als der publizierte Wert von **18**. Die maximal gefundene RQY_{diff} von **65.9** ist nochmal etwa einen Faktor 2 höher im Vergleich zu den RQY_{total} . Trägt man die maximalen **RQY** gegen die Strahlungsintensität auf, so zeigt sich eine Abhängigkeit der **RQY** von der Strahlungsintensität proportional zur reziproken Quadratwurzel ($\propto x^{-0.5}$, **Abbildung 37**). Eine ähnliche Abhängigkeit wird auch für andere photoinduzierte Radikalkettenreaktionen berichtet.^[136-139]

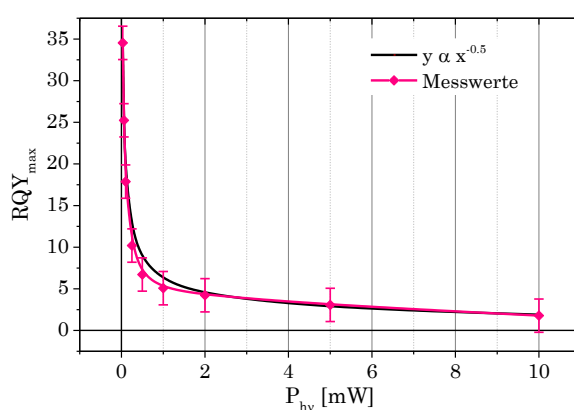


Abbildung 37: Abhängigkeit der maximal gemessenen RQY_{total} von der Strahlungsleistung P_{hv} .

Die Literaturangaben der **RQY** für vier Stunden Bestrahlung bei 184 μW sowie ein bis drei Stunden Belichtung bei 20.5 mW fügen sich in die zeitlichen Verläufe bei vergleichbaren Strahlungsintensitäten ein (**Abbildung 35**). Man sieht recht deutlich, dass die Angabe einzelner **RQY** für diese Reaktion lediglich Momentaufnahmen bieten kann.

Daneben fällt bei dem Vergleich der Literaturwerte auf, dass sich die **RQY** bei Strahlungsintensitäten $> 10 \text{ mW}$ der Einheit annähern. Der Grenzfall hoher Strahlungsintensitäten ergibt entsprechend keine **RQY** > 1 und liefert damit ein kein eindeutiges Bild für den Mechanismus. Die Reaktion findet gerade bei niedrigen Strahlungsintensitäten ($< 100 \mu\text{W}$) mit sehr hohen **RQY** statt. Diese Intensitäten entsprechen etwa der Größenordnung einer Belichtung in diffusem Raumlicht, wobei ein Umsatz von 36 % in 24 h stattfindet. Unter Ausschluss von Licht findet innerhalb eines Tages kein messbarer Umsatz statt. Der Verlauf der **RQY** zwischen 0 μW und 30 μW ist nicht bekannt, da sich die Strahlungsintensität unterhalb 30 μW bei diesem Aufbau nicht kontrolliert regeln lässt. Die **RQY** zeigen keinen *offset* bei sehr geringen Strahlungsintensitäten, weswegen unklar ist, ob es nach unten eine Grenze gibt unterhalb der die **RQY** wieder absinken.

Die Auflösung nach der Strahlungsintensität gibt damit eine Erklärung für die enorme Diskrepanz der **RQY**-Messdaten aus verschiedenen Veröffentlichungen zu diesem System mit $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. **RQY** werden häufig unter Angabe der Wellenlänge angegeben, die Höhe der Intensität spielt meist eine untergeordnete Rolle.^[31, 41] Dies kann sicherlich darauf zurückgeführt werden, dass in vielen Fällen weder eine ausgeprägte spektrale noch eine Intensitätsabhängigkeit bei photoinduzierten Reaktionen beobachtet wird. Für den Fall, dass der initialen Photoabsorption zahlreiche Schritte bis zum Reaktionsprodukt nachgeschaltet sind, vor allem unter zusätzlicher Beteiligung von Dunkelreaktionen, wie es gerade in der dualen Photoredoxkatalyse der Fall ist, kann das Zusammenspiel der Kinetik der einzelnen Reaktionsschritte hinreichend kompliziert ausfallen. Damit kann die Schnelligkeit der Folgereaktionen geschwindigkeitsbestimmend sein und somit einen Einfluss auf die **RQY** haben. Die gemessenen **RQY** spiegeln dies in einer Abhängigkeit von der Strahlungsleistung wider. Unter diesen Umständen können einzelne **RQY**-Werte beliebiger Photonenströme nicht zur Beurteilung der Effizienz einer photoinduzierten Reaktion herangezogen werden, sondern bedürfen einer Auflösung der Strahlungsleistung als zusätzlicher Dimension. Die Messung von **RQY** im Grenzfall geringer Strahlungsleistungen gibt in diesem Falle ein realistischeres Bild der Effizienz der katalytischen Photoreaktion.

4.2 Mechanistische Folgerungen

Zunächst werden die beiden Szenarien der Grenzfälle hoher bzw. niedriger Strahlungsintensitäten diskutiert:

Bei *niedrigen* Strahlungsintensitäten beobachtet man einen vergleichsweise langsamen Umsatz zum Reaktionsprodukt bei gleichzeitig sehr hohen **RQY**. Dies deutet darauf hin, dass bei niedrigen Konzentrationen der angeregten Katalysatorspezies die Radikalkette zwar abläuft, jedoch in Hinblick auf die Bildung des Produktes nicht sehr effektiv operiert, d. h. die Radikalkette verläuft entweder langsam, bricht recht schnell wieder ab oder die photoinduzierte Initiierung der Radikalkette ist wenig effektiv.

Eine *höhere* Zufuhr an photonischer Energie erhöht die Konzentration der sensibilisierenden Spezies. Experimentell wird beobachtet, dass dies für eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit sorgt, wobei jedoch die Photonen weniger effizient genutzt werden (niedrigere **RQY**), d.h. ein schneller Umsatz zum Produkt verläuft nicht zwingend über eine Radikalkette. Es existiert neben der produktbildenden Radikalkette, die photonisch effektiv, aber produktbildend ineffektiv operiert, ein weiterer, schnellerer Weg zum Reaktionsprodukt. Dieser läuft mit steigender Strahlungsintensität (also einer höheren [***PRK**]) zunehmend neben der Radikalkette ab und verursacht dadurch die experimentell beobachteten Effekte.

Diesen Sachverhalt spiegelt der von YOON postulierte Mechanismus nicht wider, da nach diesem Mechanismus die Radikalkette lediglich durch einen photoinduzierten Initiierungsprozess gestartet wird und im Anschluss lichtunabhängig operiert. In diesem Falle würde mit einer höheren Strahlungsintensität die Erzeugung einer höheren Anzahl an Malonatradiakalen **5** einhergehen, die nach diesem Mechanismus die Radikalkette aufrechterhalten. Entsprechend wäre bei einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit auch eine gleichbleibende (oder höhere) **RQY** zu erwarten.

Hinzu kommt die experimentelle Beobachtung, dass der Umsatz in Abhängigkeit der Strahlungsintensität bei unterschiedlichen Werten terminiert (**Abbildung 38**). Die Gruppe um MELCHIORRE hat gezeigt, dass die Menge an vorhandenem MACMILLAN-Katalysators **2** mit der Anzahl durchlaufener Initiierungszyklen korreliert.^[97] Das bedeutet, dass bei niedrigen Strahlungsintensitäten die Anzahl der nötigen

Initiierungszyklen relativ zur Produktausbeute steigt. In Einklang mit dem von YOON postulierten Mechanismus würde dies bedeuten, dass die Reaktion unabhängig von der Strahlungsintensität bei ähnlichen Produktausbeuten, jedoch nach unterschiedlichen Belichtungsdauern endet.

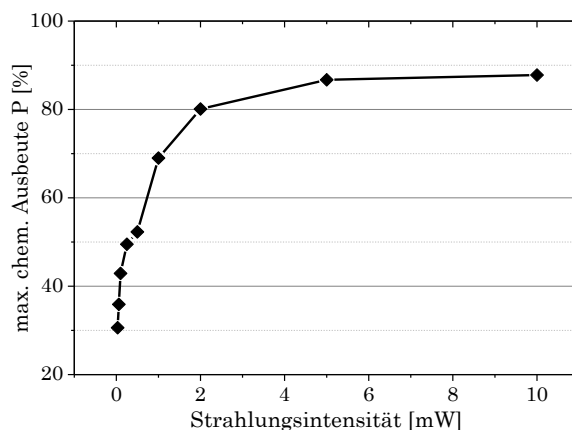


Abbildung 38: Graphische Darstellung der Abhängigkeit der maximalen Produktausbeute von der absorbierten Strahlungsintensität.

Um den beschriebenen Beobachtungen Rechnung zu tragen, wird der Mechanismus um die Löschung des $*Ru(bpy)_3^{2+}$ durch das α -Aminoradikal **4** als weiteren produktbildenden Reaktionspfad ergänzt. Für diesen SET-Prozess kann über die REHM-WELLER-Gleichung eine freie Reaktionsenthalpie von -1.95 eV abgeschätzt werden kann. Dieses Szenario beschreibt einen Berührungspunkt zwischen dem lichtabhängigen und dem lichtunabhängigen Produktbildungspfad, wobei Diethyl- α -bromomalonat **6** und $*Ru(bpy)_3^{2+}$ um das α -Aminoradikal **4** konkurrieren.

Nach der photoinduzierten Bildung des initialen Malonatraddikals **5** (**Abbildung 39**) findet dessen Reaktion mit dem Enamin statt und das entstehende α -Aminoradikal **4** kann auf zwei Wegen zur Iminiumspezies **7** reagieren (**Abbildung 40, SET A**):

- a) *durch Reaktion mit Diethyl- α -bromomalonat **6** [YOON],*
wobei die kontinuierliche Reaktion von α -Aminoradikal **4** mit Diethyl- α -bromomalonat **6** als lichtunabhängige Radikalkettenfortpflanzung aufgefasst werden kann.
- b) *durch Löschung von $*Ru(bpy)_3^{2+}$ [neue Resultate],*
wobei die Nachbildung des Malonatraddikals **5** wieder an die Lichtanregung angekoppelt wird.

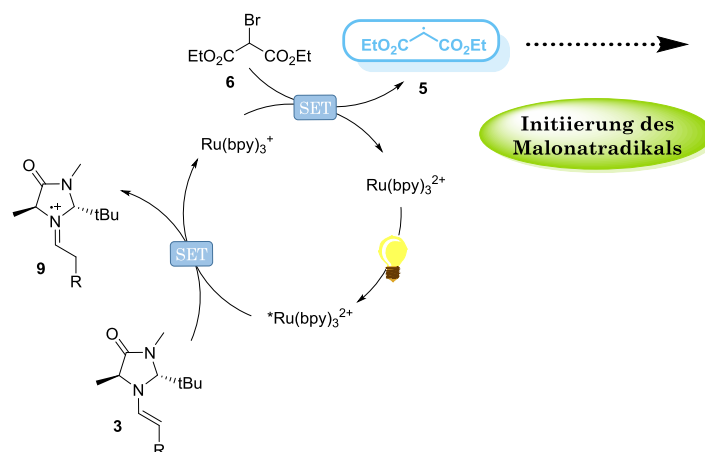


Abbildung 39: Photoinduzierter Initiierungsmechanismus des Malonatradsikals.

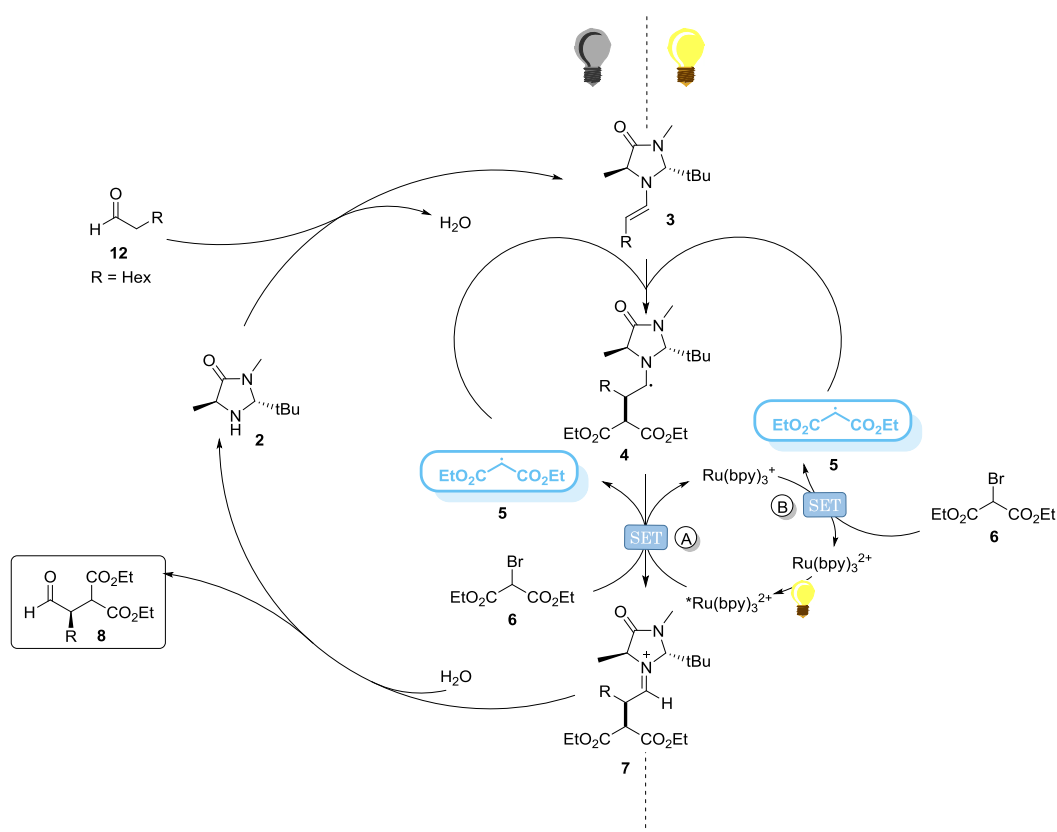


Abbildung 40: Lichtunabhängiger Radikalkettenmechanismus mit lichtabhängiger Inhibierung durch *Ru(bpy)₃²⁺.

Der lichtabhängige Reaktionspfad des α -Aminoradikals ist ebenfalls produktiv, jedoch nur im Sinne eines geschlossenen Katalysezyklus bei $RQY \leq 1$, da für einen wiederkehrenden Durchschritt dieses Pfades eine erneute Anregung von Ru(bpy)₃²⁺ nötig ist. Mit steigenden Konzentrationen der angeregten Katalysatorspezies *Ru(bpy)₃²⁺ wird die ohnehin wenig effektive Radikalkette zunehmend inhibiert und man beobachtet

geringere **RQY** sowie schnellere Reaktionsgeschwindigkeiten bei hohen Strahlungsleistungen.

Durch die nötige lichtabhängige Initiierung der Radikalkette ist diese jedoch nicht völlig von der Lichtanregung entkoppelt. Daraus resultieren zwei lichtabhängige Teilprozesse, welche die dunkle Radikalkette beeinflussen, wobei einer als Synergist und einer als Antagonist der Radikalkette angesehen werden kann.

Die Reaktion der Malonatradiakals **5** mit dem Enamin **3** wurde in kinetischen Studien von MELCHIORRE als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ermittelt.^[97] Die experimentell beobachtete Induktionsphase lässt sich demnach auf eine nötige Akkumulation des α -Aminoradikals **4** zurückführen, bevor eine effiziente Produktbildung einsetzt. Eine höhere Strahlungsintensität sorgt für eine schnellere Initiierung der Malonatradiakale und bewirkt damit eine weniger ausgeprägte Induktionsphase, da die Reaktionsgeschwindigkeit zum α -Aminoradikal **4** dadurch erhöht wird. Anschließend wurden weitere Experimente unter Modifizierung der Strahlungsleistungen durchgeführt, um Aussagen des postulierten Mechanismus experimentell zu prüfen.

4.3 Einfluss eines Strahlungsgradienten

Man beobachtet, dass die Induktionsphase der Katalyse bei einer höheren Strahlungsleistung wesentlich kürzer ist. Es sollte überprüft werden, ob die Induktionsphase auf eine einmalige Initiierung des Katalysezyklus zurückzuführen ist oder ob dieser Teil des Mechanismus für die kontinuierliche Produktbildung bedeutend ist. Dazu wurde mit einem Strahlungsgradienten belichtet, um zu sehen, wie das System auf eine anfängliche intensive Belichtung reagiert.

Bei diesem „Licht-Trigger“-Experiment wurde die Probe zunächst für 30 min bei 10 mW belichtet, da zu diesem Zeitpunkt in dem vergleichenden Belichtungsexperiment bei 10 mW die Induktionsphase bereits überwunden war. Anschließend wurde für weitere 28 h bei 100 μ W weiterbelichtet.

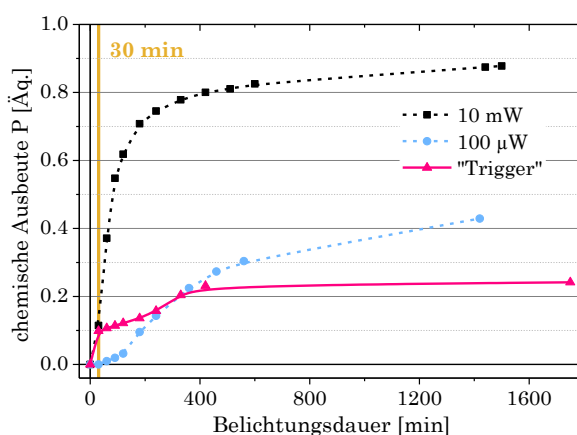


Abbildung 41: Graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der chemischen Ausbeute eines Trigger-Experiments (30 min bei 10 mW, 1720 min bei 100 μ W, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 2.5 \text{ mM}$) im Vergleich mit den Ausbeuten bei entsprechenden konstanten Strahlungsleistungen von 10 mW und 100 μ W (B-Spline-Anpassung der Messdaten).

Der Verlauf der chemischen Ausbeute zeigt, dass im Anschluss an die intensive Belichtung der Umsatz rapide verlangsamt. Anschließend startet eine ähnlich flache Induktionsphase wie bei einer konstanten Belichtung mit 100 μ W. Es folgte ein sehr kurzer Zeitabschnitt einer effektiveren Phase und nach 420 min setzte sich das Edukt nicht mehr weiter um.

Es wird beobachtet, dass durch eine anfänglich intensive Belichtungsphase die Induktionsphase nicht „umgangen“ werden kann, da der Initiierungsmechanismus dauerhaft aktiv durchlaufen wird und zur Produktbildung scheinbar auch nötig ist.

4.4 Einfluss einer gepulsten Belichtung

Es finden sich in der Literatur diverse Berichte photoinduzierte Radikalketten experimentell durch alternierende Belichtungsvorgänge nachzuweisen (siehe **Kapitel 3**). Dabei soll überprüft werden, ob der Reaktionsumsatz in den dunklen Phasen weiter voranschreitet. Häufig kann bei diesen Experimenten, selbst bei nachweislich operierenden Radikalketten, in den Dunkelphasen kein Umsatz detektiert werden, da die Ketten nur für eine kurze Zeit weiterhin operieren und ein infinitesimaler Reaktionsfortschritt nicht nachweisbar ist.

Es wurde ein Experiment unter gepulster Belichtung durchgeführt, um zu überprüfen, ob sich auf diese Weise Radikalketten nachweisen lassen (**Abbildung 42**). Dazu wurde eine Probe zunächst 30 min kontinuierlich bei 10 mW belichtet. Anschließend wurde 300 min in 60 s-Intervallen das Licht gepulst. Nach insgesamt 330 min (d.h. 180 min hv) wurde über Nacht weiter kontinuierlich bei 10 mW belichtet, um zu überprüfen, ob die Reaktion zum Ende der Pulsung abgeschlossen war.

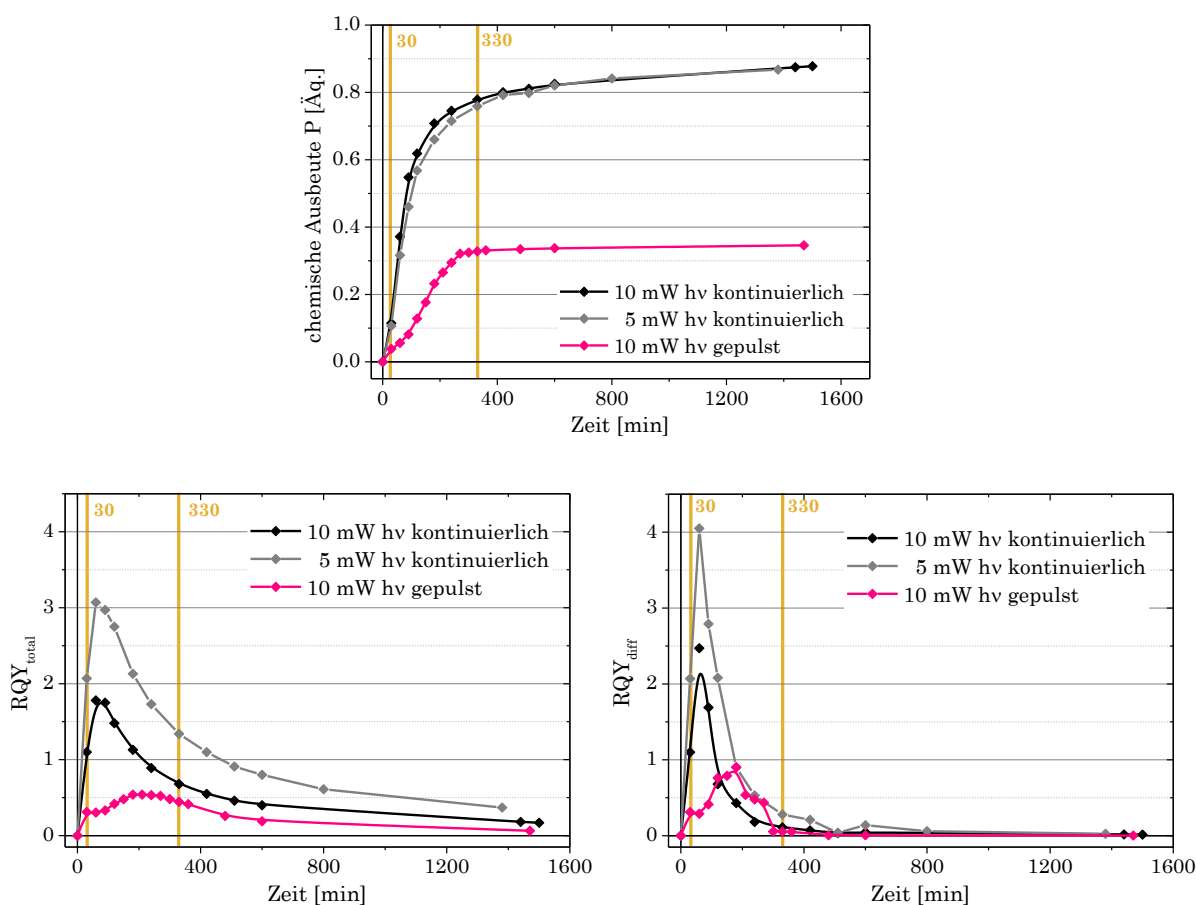


Abbildung 42: Graphische Darstellung der zeitlichen Verläufe von chemischer Ausbeute, RQY_{total} und RQY_{diff} bei kontinuierlicher Belichtung bei 5 mW und 10 mW im Vergleich mit gepulster Belichtung (60/60 s) bei 10 mW (B-Spline-Anpassung der Messdaten).

Ähnlich wie beim Strahlungsgradienten beobachtet man zu Beginn der Phase mit 60 s-Lichtpulsen ein Absinken der initialen Reaktionsgeschwindigkeit und eine folgende Induktionsphase. Die Reaktion bricht in Folge der diskontinuierlichen Belichtung nicht ab, es wird jedoch eine langsamere Umsetzung beobachtet. Durch die Lichtpulse wird gegenüber einer kontinuierlichen Belichtung nur die Hälfte der Photonen von der Probe absorbiert, weswegen als Vergleich auch das Experiment mit einer kontinuierlichen Belichtung bei 5 mW herangezogen wird. Bei kontinuierlicher Belichtung mit 10 mW bzw. 5 mW werden $7.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ bzw. $5.5 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ umgesetzt. In dem Experiment mit gepulster Belichtung wurden während der effektiven Phase $1.8 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1}$ umgesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach etwa einen Faktor 3 niedriger als bei kontinuierlicher Belichtung mit 5 mW. Aus diesem Experiment lässt sich daher nicht eindeutig auf die Anwesenheit einer Radikalkette schließen.

Führt man ein solches Experiment mit gepulster Belichtung in Abwesenheit von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ durch, also sensibilisiert durch dichotome Enaminkatalyse, so zeichnet sich ein etwas anderes Bild ab (**Abbildung 43**). Bei diesem Experiment wurde zunächst 210 min kontinuierlich bei einer Strahlungsleistung von 100 μW belichtet, wobei jedoch nur 22 μW von der Probe effektiv absorbiert wurden. Anschließend wurde 210 min in 30 s-Intervallen das Licht gepulst. Nach insgesamt 420 min (d.h. 315 min $h\nu$) wurde über Nacht weiter kontinuierlich bei derselben Strahlungsleistung belichtet, um zu überprüfen, ob die Reaktion abgeschlossen war.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten und **RQY** bei gepulster Belichtung wurden mit Experimenten unter kontinuierlicher Belichtung bei 8 μW und 22 μW verglichen. Die Reaktionsgeschwindigkeit während des gepulsten Experiments ist nur etwa 60 % langsamer als bei kontinuierlicher Belichtung bei 22 μW und etwa einen Faktor 6 schneller verglichen mit kontinuierlicher Belichtung bei 8 μW . Man beobachtet eine erneute Induktionsphase, in der sich das System an die neuen Bedingungen anpasst, aber die Reaktion läuft schließlich mit sehr ähnlicher Effizienz weiter.

Insgesamt liegen die chemischen Ausbeuten niedriger verglichen mit der Ausbeute in Anwesenheit von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$. Da jedoch sehr viel weniger Licht von der Probe effektiv absorbiert wird, ergibt sich für die **RQY** ein anderes Bild und man beobachtet einen Anstieg der gemessenen **RQY** während der gepulsten Belichtung, was sich auf einen Umsatz durch Radikalkettenfortpflanzung in den dunklen Phasen zurückführen lässt. Die maximal gemessene RQY_{diff} von **430** liegt im Falle der gepulsten Belichtung sogar höher als im Falle der kontinuierlichen Belichtung ($RQY_{diff} = 270$) und eine

Größenordnung höher als die bisher gemessene **RQY** für die enaminkatalysierte Reaktion von **20** durch MELCHIORRE ($120 \mu\text{W}$).

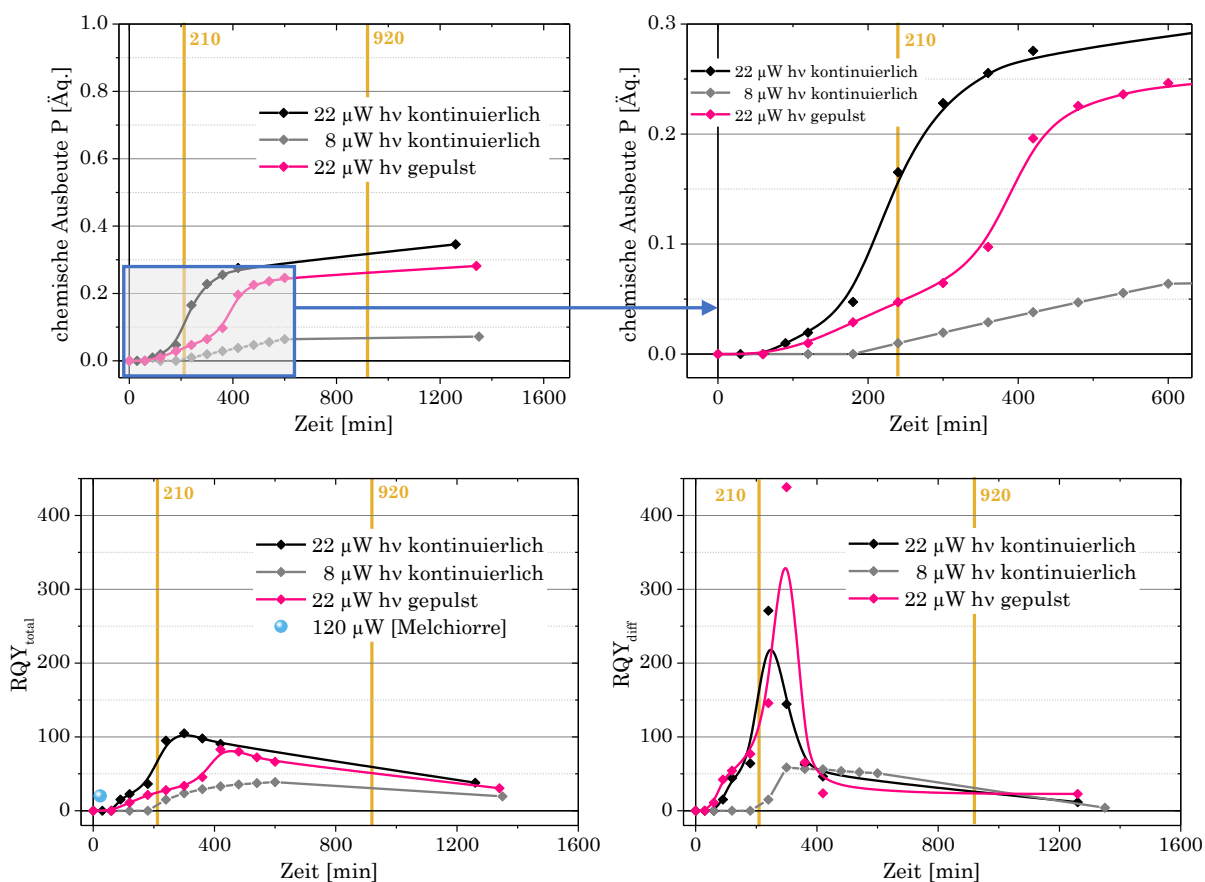


Abbildung 43: Graphische Darstellung der zeitlichen Verläufe von chemischer Ausbeute (oben), RQY_{total} mit Vergleich einer RQY bei $120 \mu\text{W}$ ^[97] (unten links) und RQY_{diff} (unten rechts) bei gepulster Belichtung bei $22 \mu\text{W}$ (30/30 s) in Abwesenheit von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ im Vergleich mit einer kontinuierlichen Belichtung bei $8 \mu\text{W}$ und $22 \mu\text{W}$ (B-Spline-Anpassung der Messdaten).

Dies zeigt erneut, dass die mechanistische Komplexität dualer photoredoxkatalytischer Reaktionen einen genaueren Blick auf **RQY** in Abhängigkeit der verwendeten Strahlungsleistungen erfordert, damit sie ein klareres Bild über die Beteiligung von radikalischen Kettenreaktionen an der Produktbildung bieten können.

5 Design neuer Photoredoxkatalysatoren

5.1 Allgemeine Anforderungen und etablierte PRK

Die Photoredoxkatalyse bedient sich verschiedener Chromophore, um den physikalischen Prozess der Lichtabsorption an eine chemische Reaktion zu koppeln. Der **photoinduzierte ET** wurde in **Kapitel 3** als grundlegender Wechselwirkungsmechanismus vorgestellt. Die Überlegungen zum **pET** in Bezug auf energetische, zeitliche sowie räumliche Aspekte münden in dem Verständnis der fundamentalen Reaktionsschritte und erlauben es Anforderungen an ein Chromophor zu formulieren, welches als **PRK** eingesetzt werden soll.^[178]

Zunächst wird die **Absorption** von Licht betrachtet. Im Idealfall absorbiert der **PRK** im sichtbaren Bereich bei hohen Extinktionskoeffizienten und dabei möglichst in spektralen Bereichen, in denen die Substrate der Reaktion selbst nicht absorbieren, um eine selektive Anregung des **PRK** zu ermöglichen. Eine breite Absorption im sichtbaren Spektralbereich macht **PRK** daher in der Regel vielfältig einsetzbar.

Die aktive, also am **pET** beteiligte, angeregte Spezies des **PRK** sollte in Folge der Absorption mit möglichst hoher Ausbeute entstehen. Photophysikalische Konkurrenzprozesse, die nicht zur aktiven Spezies führen, sind Verlustkanäle der absorbierten Energie, die der chemischen Reaktion somit nicht zur Verfügung stehen können. Die Photophysik des **PRK** sollte jedoch in Abwesenheit eines Löschers reversibel verlaufen, um ein Ausbleichen des **PRK** zu vermeiden.

Die angeregte Spezies muss eine ausreichend hohe Lebensdauer besitzen, um sich dem gewünschten Reaktionspartner in Lösung diffusiv nähern zu können (\sim ns in den meisten Lösungsmitteln)^[179], ohne dabei zurück in den Grundzustand zu relaxieren oder anderweitig gelöscht zu werden, damit eine bimolekulare Wechselwirkung zwischen **PRK** und Löscher überhaupt möglich wird. Meist sind es Triplettzustände, welche eine ausreichend lange Lebensdauer besitzen. Schnelle und effektive **ISC**-Prozesse in **PRK** können daher einen Vorteil bieten. Langlebige Zustände, welche einen **pET** eingehen können, werden auch als Photoredox-Zustände oder photoredoxaktive Zustände bezeichnet.^[180]

Die elektrochemischen Potentiale des angeregten **PRK** und des Substrats im Grundzustand müssen eine genügend hohe thermodynamische Triebkraft für einen **ET** aufweisen (**Formel 3**). Der **pET** sollte dabei selektiv in eine Richtung ablaufen. Wenn die Potentiale der Reaktionspartner einen sehr geringen Energieunterschied aufweisen oder wenn der Lösungsmittelkäfig eine Auseinanderbewegung der **ET**-Partner verhindert, kann ein unproduktiver Rücktransfer (*back electron transfer* / **bET**) auf den **PRK** stattfinden. Die reduzierte bzw. oxidierte Form des **PRK** muss stabil und reversibel sein, wobei der **bET** auf den **PRK** im besten Falle durch das System in produktiver Weise selbst getragen werden kann, um den **PRK** im Sinne einer katalytischen Reaktion in seinem ursprünglichen Zustand wiederherzustellen.

Sowohl Absorption, Bildung der aktiven, angeregten Zustände sowie das Schicksal dieser Zustände sind unter Umständen empfindlich von der Lösungsumgebung und den Konzentrationen von **PRK** und Löscher sowie der übrigen Reaktionsteilnehmer abhängig.

Dies bedeutet, dass es nicht etwa einen idealen **PRK** für jede beliebige Reaktion gibt. Je nach gewünschter chemischer Transformation muss der **PRK** unterschiedliche Anforderungen erfüllen.^[159] Um eine Vielzahl organischer Reaktionen photoredoxkatalytisch durchführbar zu machen, sind vor allem solche Strukturen ideal, deren Eigenschaften auf einfache Weise verändert werden können, sodass der Katalysator auf die Reaktionsbedingungen angepasst werden kann.^[178]

Die Kenntnis der beschriebenen photophysikalischen, photochemischen und elektrochemischen Eigenschaften ermöglicht somit eine systematische und strategische Planung idealer Reaktionspartner, um den **pET** in möglichst effizienter Weise für die Photoredoxkatalyse brauchbar zu machen.^[50]

Sucht man nach Chromophoren, welche die beschriebenen Bedingungen erfüllen, stößt man auf organometallische Polypyridyl-Komplexe von Übergangsmetallen wie Ru^{II} und Ir^{III} (**Abbildung 44**), welche beträchtliche Extinktionskoeffizienten im Bereich des sichtbaren Lichts sowie hohe Ausbeuten angeregter Zustände mit langer Lebensdauer aufweisen. Durch einfache Variation der Ligandensphäre können die optischen und elektrochemischen Eigenschaften dieser Komplexe je nach Reaktion zugeschnitten werden.^[181-184] In Verbindung mit ihrem reversiblen Redoxverhalten und ihrer photochemischen und thermischen Stabilität bieten sie sich als **PRK** an und haben sich

in den letzten 30 Jahren in einer enormen Vielzahl photoredoxkatalytischer Reaktionen etabliert.^[68-69, 185-188]

Dennoch haben diese metallbasierten **PRK** einige Nachteile in Bezug auf die hohen Kosten und die limitierte Verfügbarkeit der Metalle sowie deren potentielle Toxizität^[189-190] und Umweltschädlichkeit^[191]. Dies schränkt die Nachhaltigkeit des sonst als „grün“ erachteten Konzepts der Photoredoxkatalyse stark ein.^[13-14, 18, 192-194]

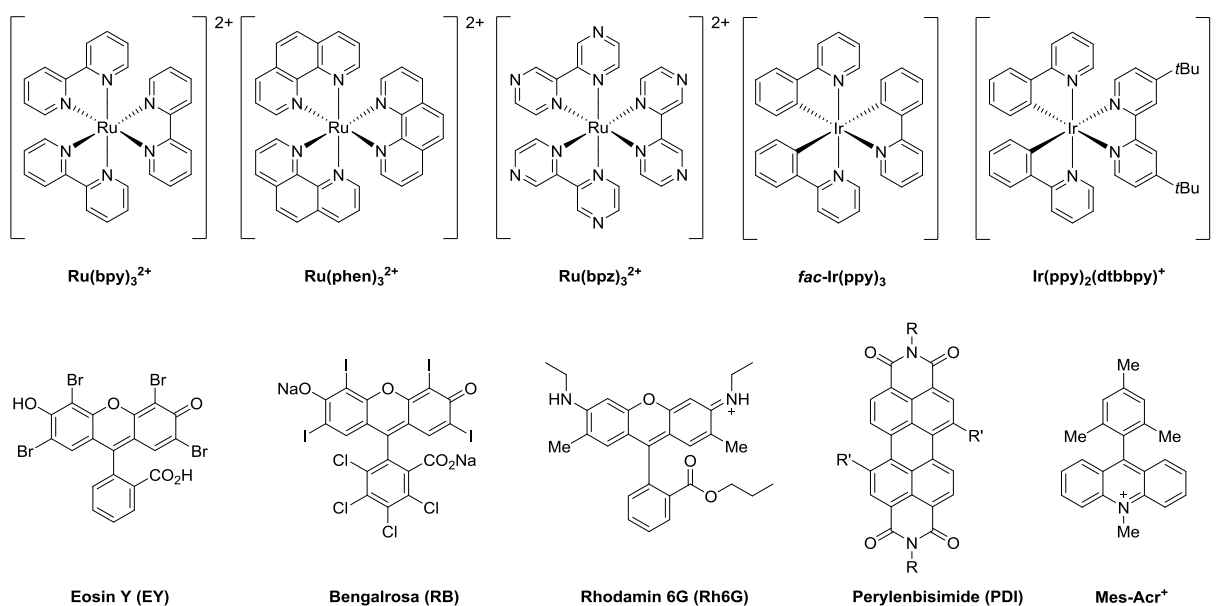


Abbildung 44: Etablierte organometallische und organische PRK (eine Auflistung der wichtigsten optischen und elektrochemischen Eigenschaften in **Tabelle 3** und **Tabelle 4**).

Vor diesem Hintergrund ist es naheliegend, organische Farbstoffe auf ihre Eignung als **PRK** zu untersuchen.^[195-198] Dabei haben sich in den letzten Jahren besonders Xanthenfarbstoffe wie Eosin Y^[8, 160, 199], Bengalrosa^[154, 200-201] und Rhodamin 6G^[202-203], verschiedene Perylenbisimide (PDI)^[204-205] sowie das als FUKUZUMI-Katalysator bekannte Acridiniumion Mes-Acr⁺^[66, 206-208] etabliert.

Der Einsatz organischer Farbstoffe ist ein neuerer Trend. Trotz der vielen Beispiele organischer **PRK** führen diese ein Schattendasein neben den organometallischen Komplexen. Die fehlende Anpassbarkeit der Eigenschaften gegenüber den Ru/Ir-Komplexen stellt dabei eine Herausforderung in deren Praktikabilität dar.

Die momentan bekannten **PRK** decken Redoxpotentiale von -2.4 V *vs.* SCE für Reduktionen bis +2.1 V *vs.* SCE für Oxidationen ab. Es gibt verschiedene Ansätze die realisierbaren Redoxpotentiale in beide Richtungen zu erweitern. Ein Vorstoß im reduktiven Bereich ist der Gruppe um KÖNIG gelungen. Durch die Vereinigung der Energie zweier Photonen in einem **PRK**, ähnlich dem Z-Schema in der natürlichen

Photosynthese, kann das erreichbare Reduktionspotential durch zusätzliche Anregung des Radikalanions nach dem ersten **pET** weiter abgesenkt werden (*consecutive pET* oder kurz conPET).^[204] Gerade im Bereich oxidativer Löschprozesse gibt es noch Bedarf bezüglich **PRK** mit verbesserten elektrochemischen Eigenschaften.^[209] Ein rationales Design neuer **PRK** kann dabei helfen, den Bereich zu erweitern.

Tabelle 3: Übersicht über PRK-relevante Eigenschaften organometallischer PRK.

PRK	λ_{max} [nm]	τ_{exc} [μ s]	E_{red} (GZ) [V vs. SCE]		E_{red}^* [V vs. SCE]	
			(A/A)	(A ⁺ /A)	(A [*] /A)	(A ⁺ /A [*])
Ru(bpy)₃ ^{2+ [210-211]}	452	1.1	-1.33	+1.29	+0.77	-0.81
Ru(bpz)₃ ^{2+ [212-213]}	443	0.74	-0.80	+1.86	+1.45	-0.26
fac-Ir(ppy)₃ ^[183]	375 ^a	1.9	-2.19	+0.77	+0.31	-1.73
Ir(ppy)₂(dtbbpy) ^{+ [214-215]}	410	0.56	-1.51	+1.21	+0.66	-0.96

Potentiale in Bezug auf andere Referenzsysteme als SCE wurden gemäß Referenz^[216] umgerechnet. Alle Messungen in MeCN, sofern nicht anders vermerkt. ^ain EtOH/MeOH-Glas bei 77 K.

Tabelle 4: Übersicht über PRK-relevante Eigenschaften organischer PRK.

PRK	λ_{max} [nm]	τ_S [ns]	Φ_F	Φ_{ISC}	E (angeregte Zustände)		E_{red} (GZ) [V vs. SCE]		E_{red}^* (S) [V vs. SCE]		E_{red}^* (T) [V vs. SCE]	
					$E_{00}(S)$ [eV]	$E_{00}(T)$ [eV]	(A/A)	(A ⁺ /A)	(A [*] /A)	(A ⁺ /A [*])	(A [*] /A)	(A ⁺ /A [*])
EYI ^{155, 217-218]}	539 ^a (11.2)	2.66 ^b	0.48 ^b	0.32 ^b	2.31 ^b	1.91	-1.08 ^b	+0.76 ^b	+1.23 ^b	-1.58 ^b	+0.83 ^b	-1.15 ^b
RB ^[154, 217, 219]	549 (9.4)	0.5	0.09 ^b	0.77 ^b	2.17 ^b	1.8	-0.99 ^b	+0.84 ^b	+1.18 ^b	-1.33 ^b	+0.81 ^b	-0.96 ^b
Rh6G ^[198, 220-225]	530 ^c (11.4)	4.13 ^b	0.90 ^d	0.002	2.32	2.09	-1.14	+1.23	+1.18	-1.09	+0.95	-0.86
PD ^[198, 204, 226-228]	521	3.9	0.98		2.35	1.2	-0.43 ^e	+1.63 ^f	+1.92	-0.72	+0.77	+0.43
Mes-Acr ^{+ [65, 156, 180, 229-230]}	425	6	0.035	0.38	2.67 ^{LE} 2.67 ^{CT}	1.94 ^{LE}	-0.49		+2.18 ^{LE} +2.08 ^{CT}		+1.45 ^{LE} +1.88 ^{CT}	

Potentiale in Bezug auf andere Referenzsysteme als SCE wurden gemäß Referenz^[216] umgerechnet. In Klammern hinter λ_{max} ist der Extinktionskoeffizient ϵ bei λ_{max} angegeben. ^ain MeCN. ^bin MeOH. ^cin EtOH. ^din H₂O. ^ein DMF. ^fin MeCN/CHCl₃.

Bei den Angaben in **Tabelle 3** und **Tabelle 4** ist zu beachten, dass die angegebenen Eigenschaften unter Umständen empfindlich vom Lösungsmittel und den Reaktionsbedingungen abhängen können.^[220-221] Gerade im Falle organischer **PRK** kann die Spezies bspw. Säure-/Base-Gleichgewichten unterliegen, wobei nicht alle neutralen und geladenen Spezies eine Aktivität als **PRK** aufweisen.^[155, 218] Gerade die optischen Eigenschaften organischer Spezies sind sehr sensitiv gegenüber Protonierungsgrad und

strukturellen Veränderungen, weshalb organische Farbstoffe wie Phenolphthalein oder Bromthymolblau bekanntermaßen als pH-Indikatoren Einsatz finden. Ob sich ein **PRK** für eine Reaktion eignet, ist daher von den genauen Bedingungen abhängig und es ist ratsam, die jeweiligen Messbedingungen der angegebenen Werte für eine genauere Beurteilung zu Rate zu ziehen. Die Angaben in den Tabellen erlauben jedoch grobe Abschätzungen. Die Kenntnis der optischen und elektrochemischen Eigenschaften der organischen Substrate, welche als **pET**-Partner fungieren sollen, ist dabei selbstverständlich ebenso bedeutend.

5.2 Naphthalindiimide

Auf der Suche nach organischen Farbstoffen mit möglichst simplen synthetischen Anpassungsmöglichkeiten der optischen und elektrochemischen Eigenschaften, fallen die **kernsubstituierten Naphthalindiimide (cNDI)** ins Auge.

Naphthalindiimide (NDI) sind die kleinsten Vertreter der **Rylendiimidfarbstoffe** (kurz für *peri*-Arylene). Im Gegensatz zu den **Perylenbisimidinen (PDI)**, ihren größeren Homologen, haben sie eine geringere Tendenz zur Ausbildung von π -Aggregaten und sind damit häufig besser in organischen Lösungsmitteln löslich.^[231-236] **PDI** waren jedoch lange Zeit wesentlich besser untersucht als die kleineren **NDI**, da ihre Synthesen schon deutlich länger etabliert sind. In Folge der Erschließung der synthetischen Zugänglichkeit vor knapp zehn Jahren erfuhren die **NDI** schließlich eine nahezu explosionsartige Anwendung auf sehr breitem Gebiet^[237] wie in Untersuchungen zu **ET**-Prozessen in der artifiziellen Photosynthese^[238-239], in der supramolekularen Chemie zum Aufbau molekularer Architekturen durch Selbstassemblierung^[240-241] oder auch als molekulare Sensoren^[242-244].

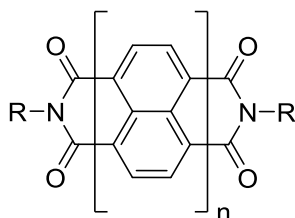


Abbildung 45: Grundgerüst der Rylendiimid-Farbstoffe ($n = 1$ für Naphthalindiimide, $n = 2$ für Perylendiimide, $n = 3$ für Terrylendiimide etc.)

Unsubstituiert sind die **NDI** farblos mit hohen Extinktionskoeffizienten an der Grenze zwischen UV- und sichtbarem Bereich. Die stationären optischen Eigenschaften unterscheiden sich je nach Substitution an den Stickstoffatomen der Imidfunktionalitäten kaum. Die unsubstituierten **NDI** weisen niedrige Fluoreszenz-Quantenausbeuten Φ_F und kurze Fluoreszenzlebensdauern τ_F (\sim ps) auf, was sich auf schnelle **ISC**-Prozesse zurückführen lässt.^[245-247] **NDI** sind leicht und reversibel reduzierbar, wobei stabile Radikalanionen entstehen. Die Radikalanionen und -kationen der **NDI** sind ebenfalls gute Chromophore mit intensiven und charakteristischen Absorptionsbanden im sichtbaren und im NIR-Bereich.^[248] Daher ist zu erwarten, dass sich die **NDI** für **pET**-Prozesse eignen könnten.^[245]

Die Substitution der **NDI** am aromatischen Kern an den Positionen 2, 3, 6 und/oder 7 bringt tiefgreifende Veränderungen der spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften mit sich. Zu den charakteristischen Eigenschaften solcher **kernsubstituierter Naphthalindiimide (cNDI)** zählen die leuchtende Farbigkeit und meist intensive Fluoreszenz der **cNDI** über das gesamte Spektrum des sichtbaren Lichts (**Abbildung 46**).^[249-251] Die HOMO/LUMO-Lücke verringert sich mit zunehmender Anzahl und zunehmend elektronenschiebendem Charakter der Substituenten, wodurch sich die Absorption in den längerwelligen Bereich verschiebt. Herausragend ist dabei die Tatsache, dass sich die optischen Eigenschaften sowie die Redox Eigenschaften durch geringfügige Variation der Substituenten am Kern ohne umfassende Strukturänderungen unter geringem synthetischen Aufwand^[234, 252-257] modulieren lassen, sodass man die **cNDI** auf konkrete Anwendungen präzise zuschneiden kann. Eine solche Möglichkeit zur Feinabstimmung optoelektronischer Eigenschaften ist im Falle der **PRK** bisher nur durch Variation der Ligandensphäre bei den metallbasierten **PRK** gegeben, nicht aber bei organischen Farbstoffen.

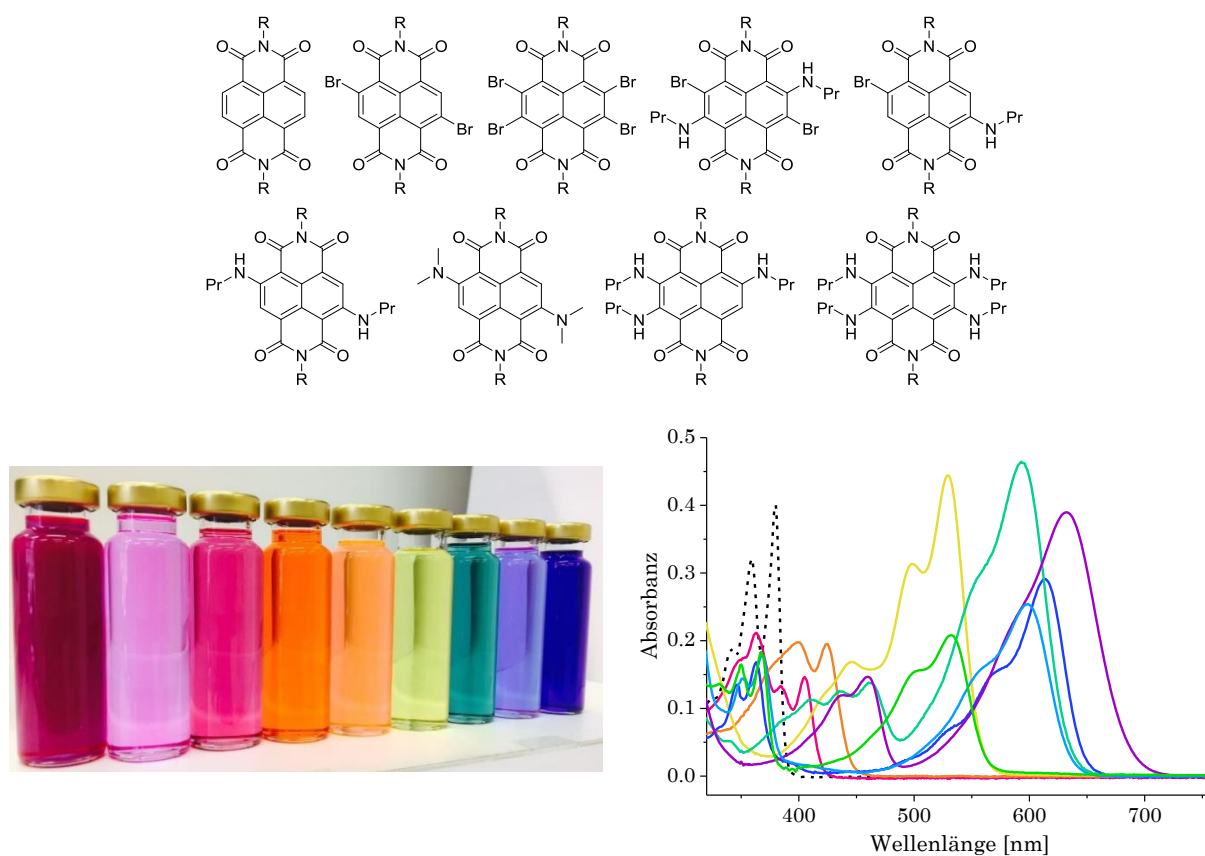


Abbildung 46: Beispielhafte Strukturformeln und Farbenspektrum verschiedener cNDI (von links nach rechts: Amino₃-cNDI, (TFM_{Ac})Amino₂-cNDI, (TFM_{Ac})Amino₄-cNDI, Br₂Amino₂-cNDI, BrAmino-cNDI, Br₄-cNDI, Amino₄-cNDI, Amino₂-cNDI A, (Me₂N)₂-cNDI).

6 Synthese und Charakterisierung der Naphthalindiimide

6.1 Synthese und Löslichkeit

Die kommerziell verfügbare Ausgangsverbindung für alle Naphthalindiimide stellt 1,4,5,8-Naphthalintetracarboxyl-dianhydrid (NDA) dar (~3.50€/g, *Sigma-Aldrich*, Juni 2017). Unsubstituierte NDI werden typischerweise ausgehend von NDA durch Kondensation mit zwei bis drei Äquivalenten des jeweiligenamins in DMF dargestellt.^[258-259] Bei langkettigen, hochsiedenden Aminen kann auf Zugabe eines Lösungsmittels verzichtet und NDA auch direkt im Amin unter Erhitzen umgesetzt werden. Die unsubstituierten NDI wurden auf diese Weise durch Optimierung der literaturbekannten Synthesen in Ausbeuten von 55-90 % erhalten (**Abbildung 47**).

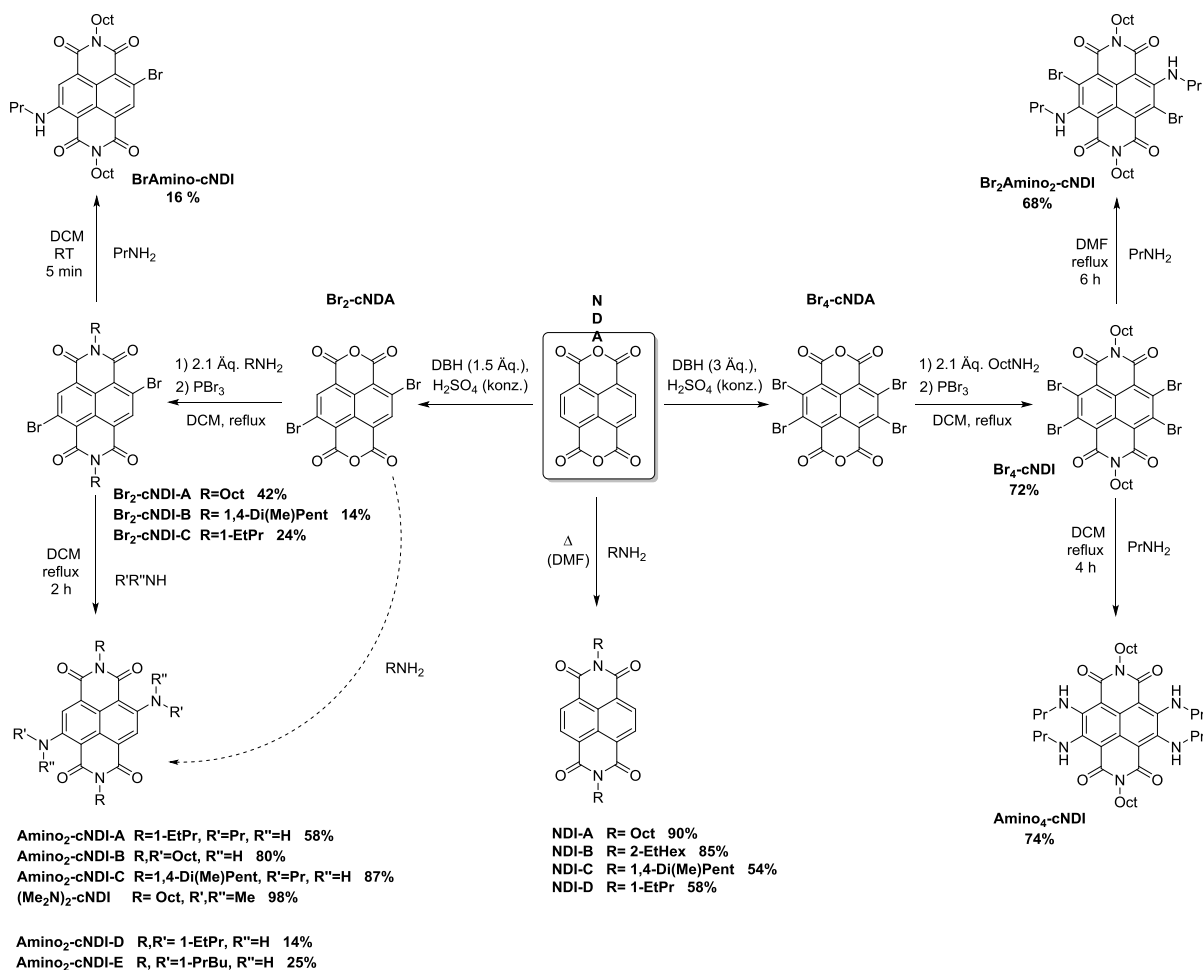


Abbildung 47: Syntheschema der synthetisierten NDA, cNDA, NDI und cNDI.

Lange waren die **cNDI** synthetisch schwer zugänglich. Das Problem stellte dabei die Synthese eines Vorläufers für die disubstituierten **cNDI** dar. 2,6-Dichloro-**NDA** wurde als Vorläufer zunächst ausgehend von Pyren in vier Schritten durch Perchlorierung mit Chlorgas, folgender Eliminierung mit HCl und zwei anschließenden Oxidationsschritten in Ausbeuten von 5 – 8 % dargestellt.^[260] Als Alternative wurde 2008 eine Synthese in einem Schritt ausgehend von **NDA** für 2,6-Dibromo-**cNDA** durch MATILE *et al.* vorgestellt sowie eine ähnliche Synthese zu 2,3,6,7-Tetrabromo-**cNDA** als Vorläufer für tetrasubstituierte **cNDI** von ZHU *et al.* Dabei lassen sich die **Br_x-cNDA** in Schwefelsäure oder Oleum mit elementarem Brom, Dibromisocyanursäure (DBI) oder 1,3-Dibromo-5,5-dimethylhydantoin (DBH) in hohen Ausbeuten darstellen, wobei der Bromierungsgrad bei einer zuverlässigen Regioselektivität über die Stöchiometrie steuerbar ist.^[253, 261-262] Im Rahmen dieser Arbeit wurde kommerziell verfügbares DBH (~1€/g, *Sigma-Aldrich*, 2017) als Bromierungsreagenz in konzentrierter Schwefelsäure eingesetzt, um **Br₂-cNDA** und **Br₄-cNDA** zu erhalten, welche aufgrund sehr schlechter Löslichkeit als Rohprodukte zur Synthese der folgenden **Br₂-cNDI** in (14-42 % Ausbeute) sowie **Br₄-cNDI** (72 % Ausbeute) eingesetzt wurden.^[254] Ausgehend von den bromierten **cNDA**-Spezies gestalten sich die Synthesen der **kernsubstituierten NDI** über nukleophile aromatische Substitutionsreaktionen modular.

Zur Synthese aminosubstituierter **cNDI**-Spezies, welche dieselben Alkylketten am Imidstickstoff und in den Positionen 2 und 6 tragen, konnte **Br₂-cNDA** direkt im Amin in einem Reaktionsdruckgefäß umgesetzt werden (**Amino₂-cNDI-D** in 14 % sowie **Amino₂-cNDI-E** in 25 %). Weitere **Amino_x-cNDI** konnten ausgehend von den **Br_x-cNDI** bei Rückflussbedingungen unter stöchiometrischer Zugabe des entsprechendenamins (verdünnt in DCM, um Substitutionsreaktionen am Kern zu unterdrücken) erhalten werden (58-98 %).^[255]

Es wurden ebenfalls Spezies mit Bromo- als auch Aminosubstituenten synthetisiert. **BrAmino-cNDI** konnte in 5 min bei RT aus **Br₂-cNDI-A** in DCM in Anwesenheit von *n*-Propylamin erhalten werden (16 %). Die tetrasubstituierte Spezies **Br₂Amino₂-cNDI** wurde in 6 h ausgehend von **Br₄-cNDI** in DMF sowie zwei Äquivalenten *n*-Propylamin in einer Ausbeute von 68 % dargestellt.

Die trisubstituierten Naphthalindiimide **Br₃-cNDI** und **Amino₃-cNDI** wurden als Nebenprodukte aus den Synthesen der entsprechenden tetrasubstituierten **cNDI**-Spezies isoliert.

Laut Literatur vermitteln die Alkylketten in Imidposition die Löslichkeit, haben jedoch keinen nennenswerten Einfluss auf deren elektrochemische und optische Eigenschaften,

sofern keine Verzweigung in der 1-Position zum Imidstickstoff vorliegt.^[256, 263] Die unsubstituierten **NDI** sind meist gut in Chloroform und DCM löslich. Für die Photoredoxkatalyse ist eine gute Löslichkeit in polar, aprotischen Lösungsmitteln wie beispielsweise DMF oder Acetonitril sehr vorteilhaft. Die Löslichkeit verläuft dabei nicht-linear mit der Kettenlänge, wie am Beispiel einer Reihe homologer PDI mit verschiedenen Längen und -verzweigungen der Alkylketten sowie verschiedenen Ringgrößen bei Cycloalkanen gezeigt wurde.^[263] Für eine mittlere Kettenlänge $n = 4 - 5$ bei Verzweigung in 1-Position beobachtet man eine gute Löslichkeit in DMF.

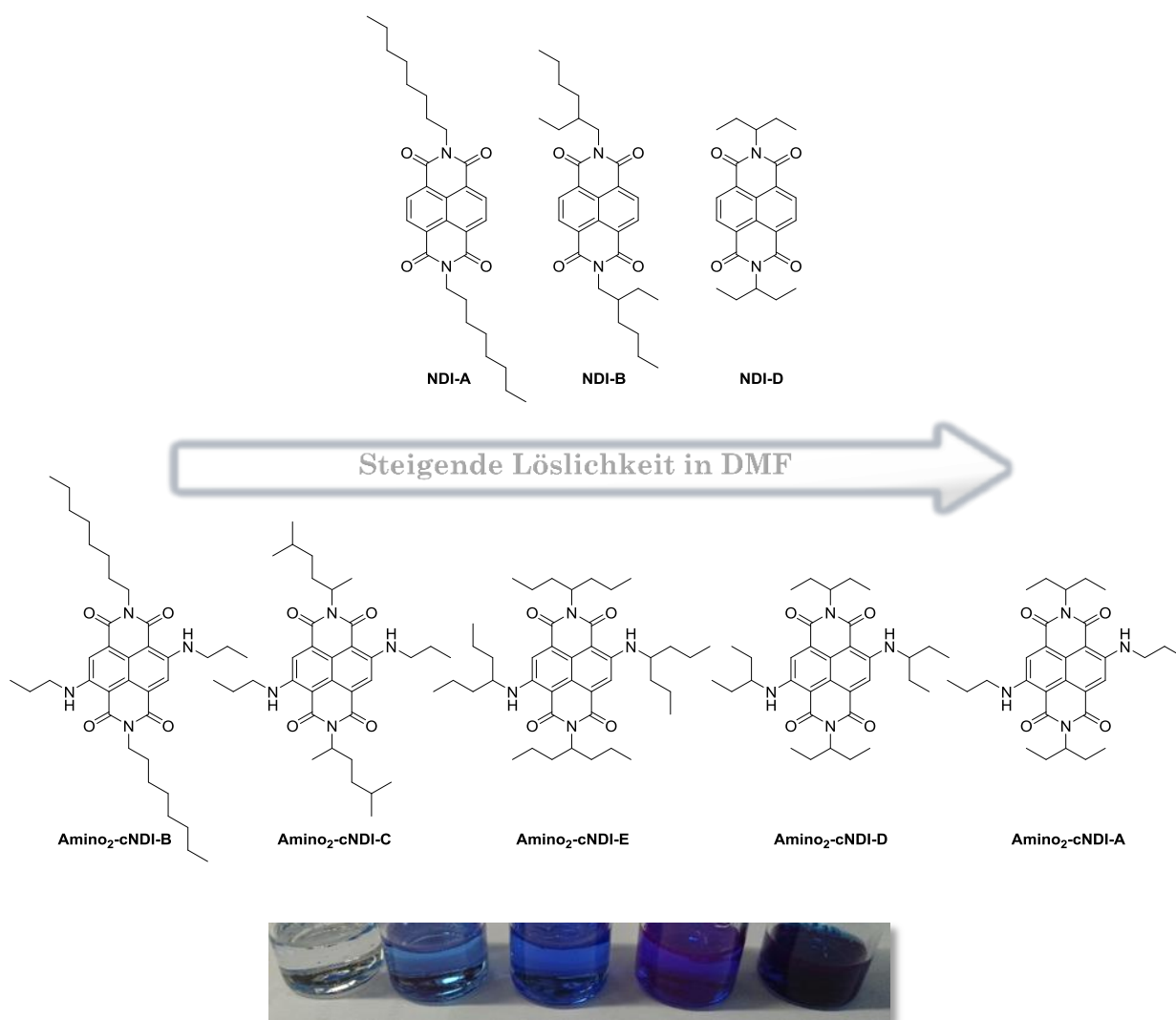


Abbildung 48: Löslichkeitstrends der unsubstituierten und diaminierten cNDI in DMF (im Bild sind gesättigte Lösungen der Amino₂-cNDI-B, -C, -E, -D, -A (von links nach rechts) in DMF bei Raumtemperatur gezeigt).

Die maximale Konzentration bei RT von **NDI-A** mit *n*-Octylkette in Imidposition beträgt 2.5 mM. Für **NDI-B** wurde eine maximale Konzentration von 4.3 mM bestimmt. In dieser Reihe war **NDI-D**, die durch Kondensation mit 1-Ethylpropylamin erhalten

wurde, mit einer maximalen Konzentration von 11.4 mM am besten löslich. Die Löslichkeit der Spezies wurde absorptionsspektroskopisch durch Rückverdünnung gesättigter Lösungen in DMF bestimmt.

Dabei wurde festgestellt, dass im Falle der **cNDI** auch die Kettenlänge/-verzweigung der Aminokernsubstituenten einen Einfluss auf die Löslichkeit hat. Aus der Reihe der **Amino₂-cNDI** in **Abbildung 48** zeigte **Amino₂-cNDI-A** die beste Löslichkeit und konnte für Photoredoxkatalysen in DMF eingesetzt werden.

6.2 Charakterisierung optischer und elektrochemischer Eigenschaften

Vor der Anwendung in katalytischen Experimenten wurden die **NDI** zunächst im Hinblick auf die stationären und transienten optischen sowie ihre elektrochemischen und spektroelektrochemischen Eigenschaften charakterisiert, um ihre Eignung als **PRK** in den geplanten photoredoxkatalytischen Reaktionen besser beurteilen zu können.

Am Ende des Kapitels werden die wichtigsten Größen tabellarisch zusammengefasst.

6.2.1 Unsubstituierte Naphthalindiimide

Elektrochemische Eigenschaften

Die Potentiale von **NDI-A** wurden mittels Cyclovoltammetrie (CV) in einer Leitsalzlösung von NBu_4PF_6 (0.1 M in DCM) ermittelt. Es wurden zwei reversible Reduktionen sowie eine irreversible Oxidation (~ 0.85 V *vs.* SCE) beobachtet (**Abbildung 49**). Die Potentialwellen im negativen Potentialbereich lassen sich den Reduktionen der neutralen Spezies zum Radikalanion bei -0.69 V *vs.* SCE sowie zum Radikaldianion bei -1.10 V *vs.* SCE zuordnen. Innerhalb des elektrochemischen Fensters von DCM wurden keine weiteren Potentiale beobachtet.

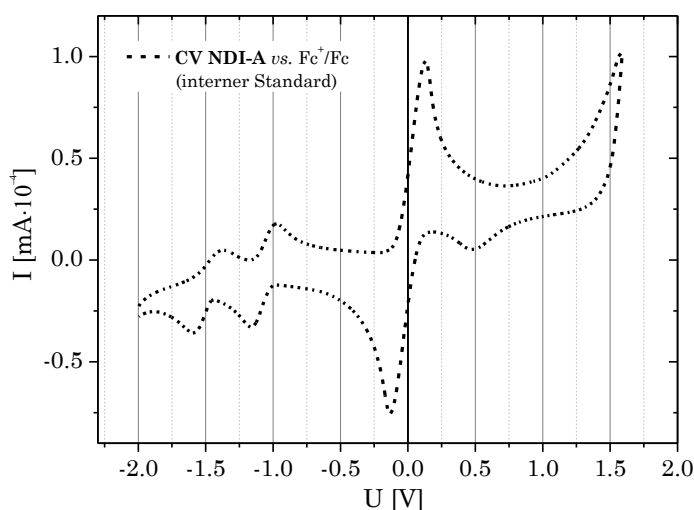


Abbildung 49: Graphische Darstellung des Cyclovoltagramms von NDI-A in DCM (0.1 M NBu_4PF_6 als Leitsalz) mit Ferrocen als interner Referenz. Umrechnung in Potentiale *vs.* SCE gemäß [216].

Optische Eigenschaften

a) Stationäre optische Spektroskopie

Besonders prägnant in den Absorptionsspektren der unsubstituierten **NDI-A**, **-B** und **-D** ist der Bereich zwischen 360 bis 400 nm, der die Absorptionsbande des π - π^* -Übergangs (S_0 - S_1) mit einer charakteristischen Schwingungsfinestruktur zeigt (**Abbildung 50**). Man beobachtet ein Maximum bei 380 nm; auf der höherenergetischen Seite folgen weniger intensive Schultern. Die ausgeprägte Feinstruktur lässt sich auf eine eingeschränkte Beweglichkeit des rigiden Kohlenstoffgerüsts zurückführen. Man sieht, dass die Länge und Verzweigung der N,N' -Imidalkylreste keinen ausgeprägten Einfluss auf die Form der Bande bzw. den Extinktionskoeffizienten ε_λ hat.

Die Spektren wurden in DCM und DMF aufgenommen, da in beiden Lösungsmitteln photoredoxkatalytische Experimente durchgeführt werden. Vergleicht man am Beispiel von **NDI-A** die Spektren in DCM und DMF, so sieht man eine leichte Rotverschiebung der Banden sowie eine geringere Intensität in DMF.

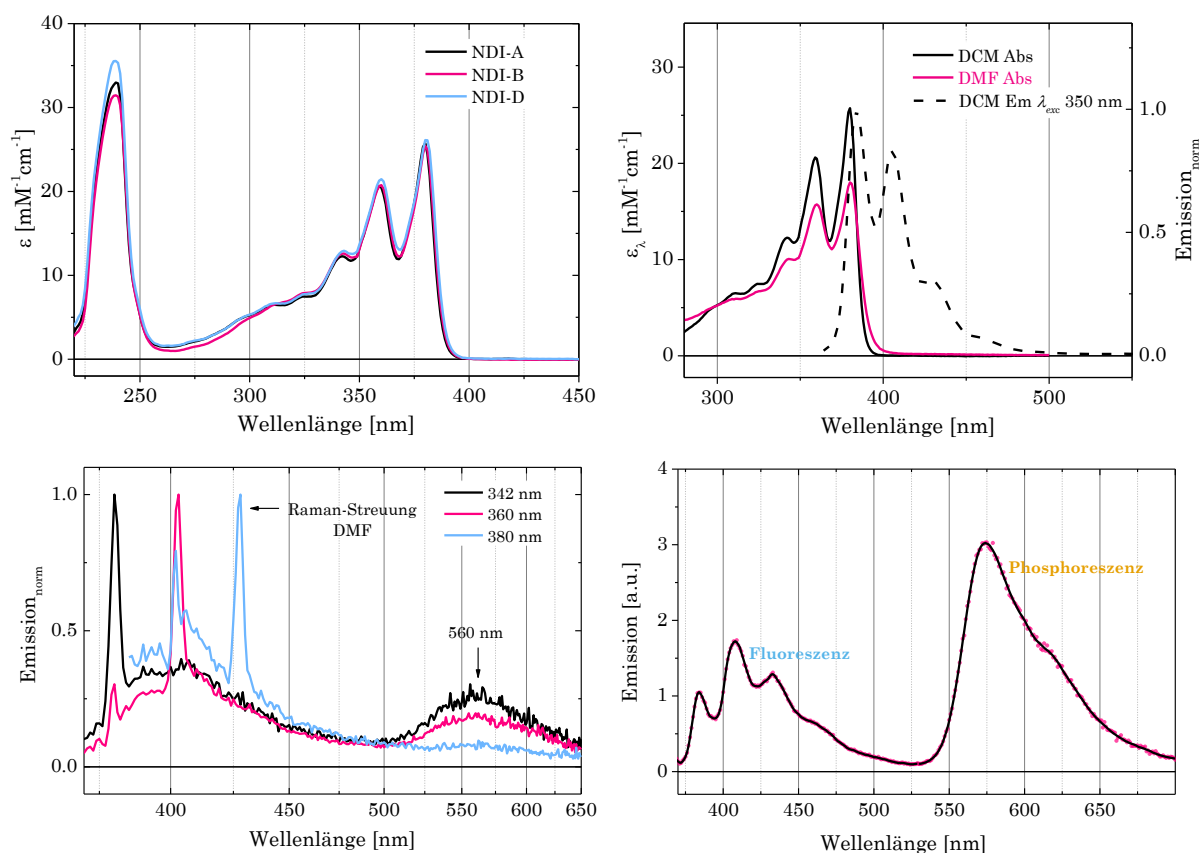


Abbildung 50: Oben links: Graphische Darstellung der stationären Absorptionsspektren der unsubstituierten NDI-A, -B und -D. Oben rechts: Vergleich der Absorptionsspektren von NDI-A in DCM und DMF sowie Emission in DCM (λ_{exc} 350 nm). Unten links: Graphische Darstellung der Emission von NDI-A in DMF (20 μ M) bei λ_{exc} = 342 nm, 360 nm, 380 nm. Unten rechts: Graphische Darstellung der Emission von NDI-A in DCM (10 μ M) in Anwesenheit von 10 % EtI (λ_{exc} 360 nm).

Die Emission von **NDI-A** in DCM weist einen typischen spiegelsymmetrischen Verlauf im Vergleich zur Absorption auf. Es fluoresziert nur mäßig mit einer Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von 7 %. Die STOKES-Verschiebung beträgt 6 nm; die Energiedifferenz E_{00^S} zwischen den Schwingungsgrundzuständen von S_0 und S_1 lässt sich durch die Lage des Schnittpunkts zwischen normierten Absorptions- und Emissionsspektren auf 3.25 eV abschätzen. Die aufgenommenen Spektren in DCM sind vergleichbar mit Spektren anderer unsubstituierter **NDI** in der Literatur.^[245, 257, 264]

Die Phosphoreszenz rein organischer Chromophore ist in der Regel ineffizient, bedingt durch das Spinverbot des Übergangs (T_1-S_0) und die Bevorzugung strahlungsloser Übergänge durch intramolekulare Bewegung und Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel. Eine Einschränkung der nicht-strahlenden Desaktivierungsmodi kann die Beobachtung von Phosphoreszenz-Banden ermöglichen.^[265] In DMF lässt sich in Folge eine Anregung bei 342 nm eine zweite Lumineszenzbande bei ~ 560 nm beobachten (**Abbildung 50**), die jedoch auch auf die Emission des Radikalanions zurückzuführen sein könnte. In Anwesenheit eines Übergangsverstärkers (*spin-forbidden transition enhancer*) wie Ethyliodid wird durch eine Verstärkung der Spin-Bahn-Kopplung die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Übergangs aus dem Triplettzustand gegenüber nicht-strahlenden Konkurrenzprozessen bei RT erhöht.^[266-268] In Anwesenheit von EtI lässt sich die Phosphoreszenz von **NDI-A** auch in DCM beobachten (**Abbildung 50**). Die Lage des Maximums lässt eine Abschätzung der Energiedifferenz E_{00^T} zwischen den Schwingungsgrundzuständen von S_0 und T_1 von 2.15 eV zu.

Zur Untersuchung der Aggregationseigenschaften wurden die Absorptionsspektren verschieden konzentrierter Lösungen von **NDI-A** in DCM aufgenommen.

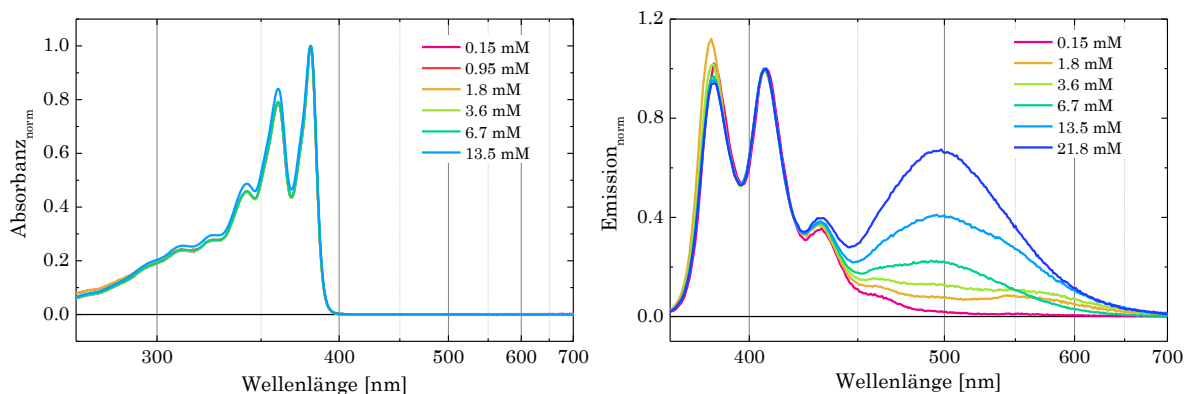


Abbildung 51: Graphische Darstellung der Absorptions- (*links*) und Emissionsspektren (*rechts*) verschiedener Konzentrationen des **NDI-A** in DCM.

Es wird beobachtet, dass sich im Konzentrationsbereich zwischen 0.15 mM und 13.5 mM (entsprechend [NDI] in katalytischen Experimenten) die normierten Spektren überlagern, was bedeutet, dass keine Aggregate vorliegen (**Abbildung 51**). In den konzentrationsabhängigen Emissionsspektren beobachtet man mit steigender Konzentration des **NDI** die Ausbildung einer neuen, breiten Bande bei ~500 nm, was sich einer Excimer-Emission zuordnen lässt.

Neben der Absorption neutraler **PRK**-Spezies ist auch die Kenntnis der Absorptionseigenschaften der reduzierten bzw. oxidierten Spezies relevant, da solche Intermediate in Folge von **pET**-Prozessen auftreten und prinzipiell eine zweite Anregung erfahren können, was gegebenenfalls synthetisch nutzbar gemacht werden kann.^[202, 204]

In einem spektroelektrochemischen Messaufbau konnten die Absorptionen der reduzierten Spezies von **NDI-A** aufgenommen werden (**Abbildung 52**). Man beobachtet bei der Reduktion der neutralen Spezies zum Radikalanion (RA) den Rückgang der Absorptionsbande der neutralen Spezies bei 380 nm sowie die Entwicklung neuer Absorptionsbanden: eine hypsochrom verschobene Bande mit Maximum bei 272 nm sowie eine bathochrom verschobene Bande mit Maxima bei 404 nm, 478 nm, 612 nm, 673 nm sowie 748 nm.

Das Radikaldianion (diRA) zeigt Absorptionsmaxima bei 422 nm, 549 nm sowie 594 nm, wobei die Feinstruktur der Bande bei 422 nm der Schwingungsfeinstruktur der neutralen Spezies ähnelt.

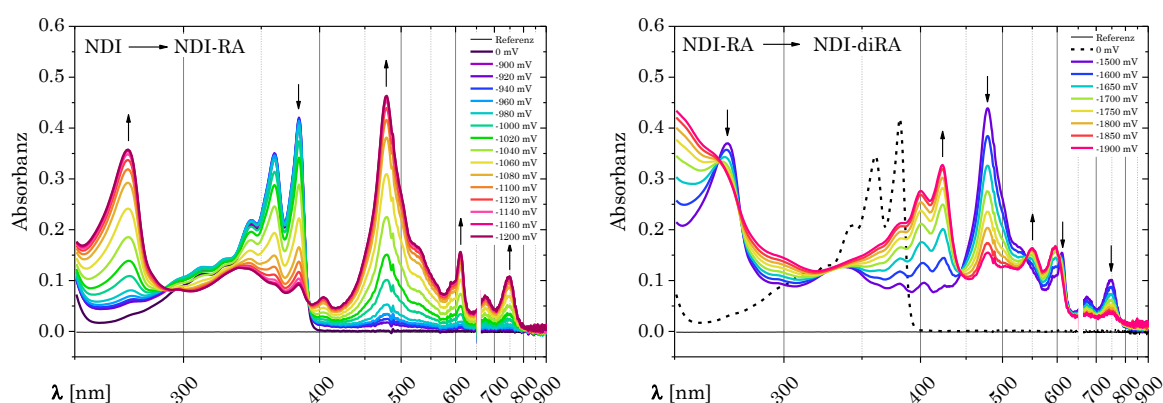


Abbildung 52: Graphische Darstellung der Evolution der Absorptionsspektren des Radikalanions (RA) (*links*) und des Radikaldianions (diRA) (*rechts*) von **NDI-A** in DCM durch elektrolytische Reduktion der neutralen **NDI**-Spezies in DCM.

b) Transiente Absorptionsspektroskopie

Um Informationen über die Dynamik der photophysikalischen Prozesse zu erhalten, wurden zusätzlich transiente Absorptionsspektren von **NDI-A** in DCM sowie einer Mischung aus DMF/DCM im Verhältnis 1:1 (wie in den späteren katalytischen Experimenten, **Kapitel 7**) aufgenommen, da die Prozesse von Lösungsmittel abhängen können. Die Messungen der transienten Absorptionen wurden in Kooperation mit QI HU aus der Gruppe um EBERHARD RIEDLE (LMU München) durchgeführt.

In DCM wird in der TA 3 ns nach der Anregung bei 380 nm der GSB beobachtet sowie eine ESA-Bande bei 484 nm, die eine Feinstruktur aufweist, welche der Absorption der Grundzustandsspezies ähnelt (**Abbildung 53**). Die ESA kann dem Triplettzustand mit einer Lebensdauer τ_T von 620 ns zugeordnet werden. Die Quantenausbeute für den ISC-Prozess Φ_{ISC} beträgt 91 %. In der fs-aufgelösten TA beobachtet man eine zusätzliche kurzlebige ESA-Bande (15 ps) bei 607 nm mit einer schwächer ausgeprägten Schwingungsfeinstruktur. Die Bande lässt sich in Übereinstimmung mit Messungen anderer unsubstituierter **NDI** dem Singulett-Zustand zuordnen.^[245, 247]

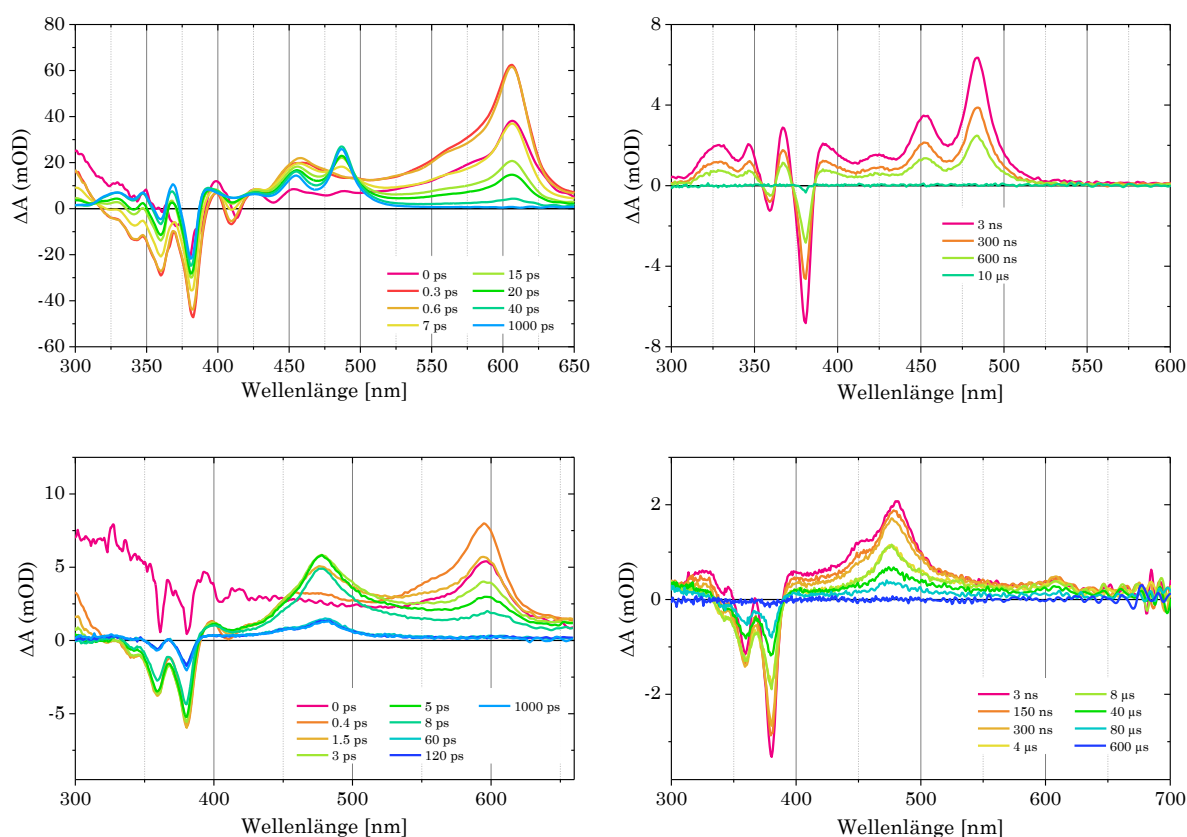


Abbildung 53: Oben: Graphische Darstellung der TA-Spektren von NDI-A in reinem DCM. Links: Femtosekunden-aufgelöste TA (λ_{exc} 370 nm), Rechts: Nanosekunden-aufgelöste TA (λ_{exc} 380 nm). Unten: Graphische Darstellung der TA-Spektren von NDI-A in DMF/DCM 1:1. Links: Femtosekunden-aufgelöste TA (λ_{exc} 360 nm), Rechts: Nanosekunden-aufgelöste TA (λ_{exc} 360 nm).

Misst man die transiente Absorption in einem Gemisch DMF/DCM 1:1, sieht man in ns-Auflösung nach 3 ns eine andere Absorption als die Triplett-ESA (**Abbildung 53**). Die beiden Banden mit Maxima bei 478 nm und 610 nm entsprechen dem Radikalanion von **NDI-A**.

Dies lässt darauf schließen, dass der Singulettzustand $^1\text{NDI}^*$ durch DMF zum Radikalanion gelöscht wird; ein Prozess, der auf einer ähnlichen Zeitskala wie **ISC** zu $^3\text{NDI}^*$ stattfindet (< 15 ps). Die Löschung des Singulettzustands führt allerdings zu einem äußerst kurzlebigen RA aufgrund eines sehr schnellen Rücktransfers des Elektrons. Die Lebensdauer des RA, welches über den Singulettzustand erreicht wird, ist mit 7.6 ps zu kurz ist für einen produktiven **ET** auf organische Substrate (**Tabelle 5**).

Tabelle 5: Kinetische Parameter der ET-Prozesse zwischen NDI-A und Lösungsmittel.

	$^1k_{ET}$ [s ⁻¹]	τ_{S1} [ps]	$^1k_{bET}$ [s ⁻¹]	τ_{RA} [ps]	$^1k_{ISC}$ [s ⁻¹]	$^3k_{ET}$ [s ⁻¹]	$^3k_{bET}$ [s ⁻¹]	Φ_{ISC} [%]
<i>DMF</i>	$1.2 \cdot 10^{12}$	0.85	$0.2 \cdot 10^{12}$	4.7	/	/	/	13.0
<i>DCM</i>	/	/	/	/	$6.0 \cdot 10^{10}$	/	/	90.6
<i>DMF/DCM 1:1</i>	$0.45 \cdot 10^{12}$	3.1	$0.11 \cdot 10^{12}$	7.6	$(6.0 \cdot 10^{10})$	$1.5 \cdot 10^6$	$1.5 \cdot 10^4$	27.9

Wird jedoch der Triplettzustand durch DMF zum Radikalanion gelöscht, so entsteht dabei ein spinkorreliertes Ionenpaar. Durch die parallele Ausrichtung der Spins ist der Rücktransfer verboten und damit entsprechend wesentlich langsamer. Die Lebensdauer τ_{RA} des RA aus $^3\text{NDI}^*$ verlängert sich auf 68 μs , wodurch ein folgender **ET** auf ein Substrat in katalytischen Reaktionen ermöglicht wird (**Abbildung 54**).

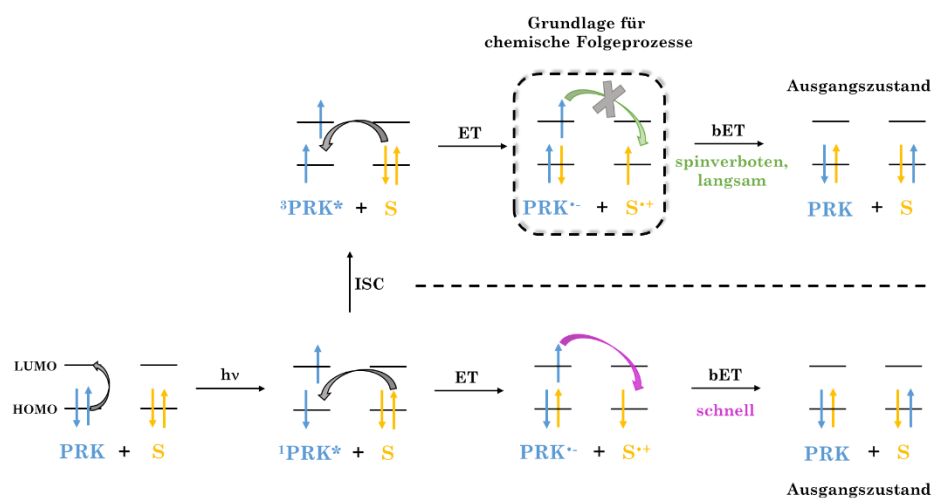


Abbildung 54: Veranschaulichung der Spinkorrelation von Ionenpaaren, die in Folge einer Löschung des Triplettzustands entstehen.

Da jedoch in Anwesenheit von DMF die Triplettausbeute $\Phi_{ISC} < 30\%$ ist, kann der Löschungsweg über $^1\text{NDI}^*$ als Verlustkanal für die photonische Energie betrachtet werden, was die Effizienz eines katalytischen **pET** in DMF prinzipiell einschränkt. Eine Reduktion des $^3\text{NDI}^*$ erzeugt langlebige RA und stellt damit den Schlüsselschritt für **pET**-Prozesse mit dem unsubstituierten **NDI-A** dar.

Die *species associated spectra* (SAS) in **Abbildung 55** zeigen die charakteristischen spektroskopischen Signaturen der transienten Spezies S_1 , T_1 sowie des Radikalanions.

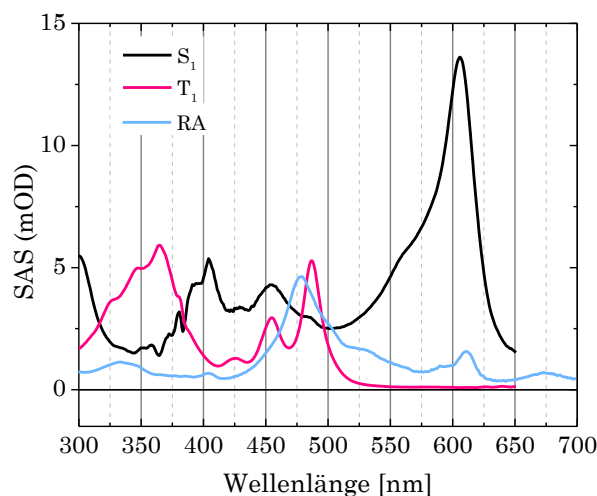


Abbildung 55: Graphische Darstellung der *species associated spectra* (SAS) der Zustände S_1 und T_1 sowie des RA von NDI-A.

NDI-A kann daher als Sonde in TA-Messungen verschiedener Reaktionsmischungen verwendet werden (**Kapitel 7**). Auf diese Art können Veränderungen im Auftreten bzw. der Lebensdauern der transienten Spezies in Abhängigkeit der Anwesenheit potentieller Löscher in der Umgebung detektieren werden. Man verfolgt so die Pfade der photonischen Energie auf molekularer Ebene. Daraus können schließlich Informationen über den Mechanismus des photoinduzierten **ET** sowie des „dunklen“ **bET** gewonnen werden.

Die Daten der vorgestellten Messungen in DCM und DMF/DCM 1:1 (Lösungsmittelgemisch, in welchem synthetische-katalytische Experimente und TA-Löschungsstudien durchgeführt wurden) wurden zur besseren Übersicht in JABŁOŃSKI-Schemata zusammengefasst (**Abbildung 56**).

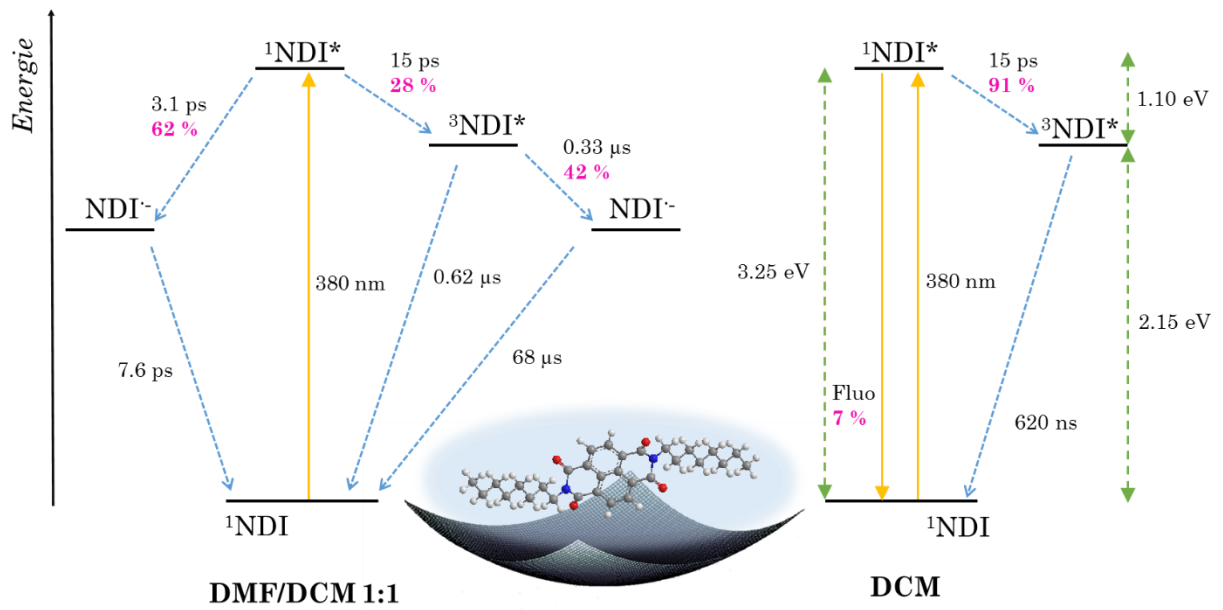


Abbildung 56: JABLOŃSKI-Schemata von NDI-A in reinem DCM sowie in DMF/DCM 1:1.

6.2.2 Kernsubstituierte Naphthalindiimide

6.2.2.1 Bromierte cNDI

In Folge einer Einführung von Brom-Substituenten am aromatischen Kern lässt sich in den stationären Absorptionsspektren der Spezies **Br₂-cNDI-A** und **Br₄-cNDI** eine leicht, rotverschobene Bande mit Maxima bei 385 nm und 405 nm für **Br₂-cNDI-A**, sowie 400 nm und 424 nm für **Br₄-cNDI** beobachten (**Abbildung 57**), was auf den elektronenschiebenden Effekt der Brom-Substituenten zurückzuführen ist.

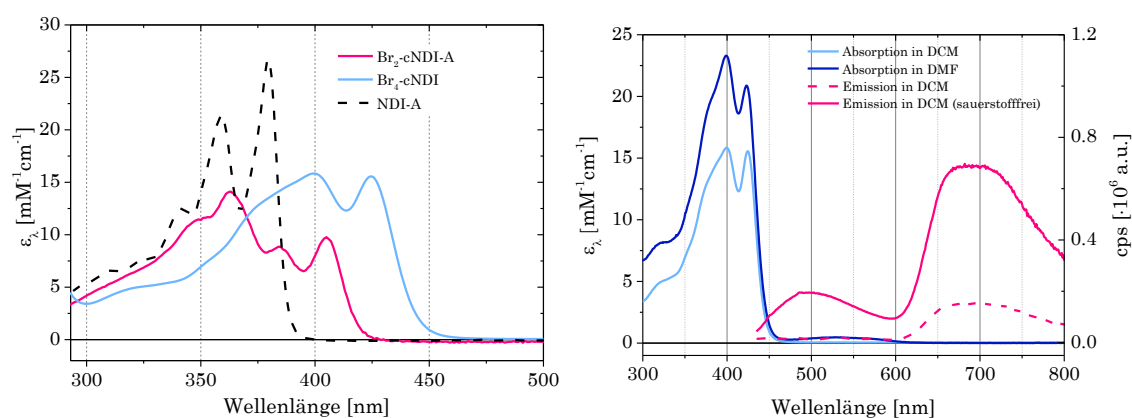


Abbildung 57: Links: Graphische Darstellung der Absorptionsspektren der bromierten cNDI-Spezies **Br₂-cNDI-A** und **Br₄-cNDI** im Vergleich mit dem unsubstituierten **NDI-A** in DCM. Rechts: Graphische Darstellung der Absorption von **Br₄-cNDI** in DCM und DMF sowie Emission in DCM (λ_{exc} 425 nm).

Eine intensive Fluoreszenz wie bei dem unsubstituierten **NDI-A** lässt sich für beide bromierten Spezies, in Übereinstimmung mit Literaturdaten, nicht messen.^[234, 255] Man beobachtet jedoch bei der tetrabromierten Spezies **Br₄-cNDI** eine Emission bei ~ 700 nm, welche keine spiegelbildliche Symmetrie zum Absorptionsspektrum der Spezies darstellt und welche deutlich intensiver wird, sofern die Messung unter sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt wird (**Abbildung 57**). Auf dieser Grundlage kann die Bande einer Phosphoreszenz zugeordnet werden, da die Löschung des lumineszierenden Triplettzustandes durch Sauerstoff vermieden wird. Ein solches Phänomen wird auch für ähnliche di- und tetrabromierte **cNDI** durch ZHAO beschrieben.^[269]

In der zeitaufgelösten Absorption des **Br₄-cNDI** sieht man in Folge eines Anregungspulses bei 420 nm einen äußerst schnellen (~ 300 fs) Rückgang des GSB bei 400 nm sowie den Zerfall des Singulettzustandes, dessen Absorption bei 470 nm zu sehen ist, auf derselben Zeitskala (**Abbildung 58**). Die neue ESA-Bande mit Maxima bei 450 nm und 519 nm kann dem Triplettzustand $^3\text{NDI}^*$ zugeordnet werden, dessen

Lebensdauer τ 870 ns beträgt. Der ISC-Prozess läuft für **Br₄-cNDI** nahezu quantitativ ab, was sich auf den Schweratom-Effekt der vier Bromsubstituenten zurückführen lässt.

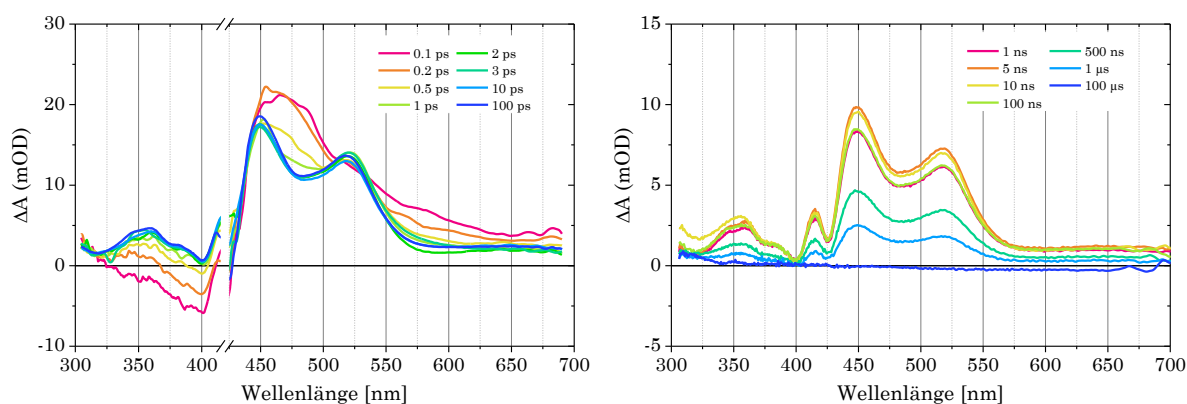


Abbildung 58: Graphische Darstellung der TA-Spektren von **Br₄-cNDI** in DCM. *Links:* Femtosekundenaufgelöste TA ($\lambda_{exc} = 420$ nm), *Rechts:* Nanosekundenaufgelöste TA ($\lambda_{exc} = 420$ nm).

6.2.2.2 Aminosubstituierte cNDI

Die Substitution der Naphthalindiimide mit Alkylaminosubstituenten führt zu einer stark bathochrom verschobenen, eher wenig aufgelösten Absorptionsbande >500 nm sowie zu einer Bande mit strukturierten Schultern im Bereich zwischen 300 und 500 nm. Die Lage und Intensität der Banden ist dabei vor allem von der Anzahl der Aminosubstituenten abhängig.^[255] Die neue Bande wird in der Literatur einem CT-Übergang zugeordnet. Die Bande des S_2 - S_0 -Übergangs ähnelt typischerweise in Lage und Form der Absorptionsbande unsubstituierter **NDI** und wird dementsprechend nur gering durch die elektronische Wechselwirkung zwischen Kern und Substituenten beeinflusst.^[234, 249, 251, 257]

Diaminosubstituierte cNDI

Die stationären Absorptionsspektren von **Amino₂-cNDI-A** in DCM und DMF ähneln sich stark. Man beobachtet eine marginale Verschiebung des Maximums bei 610 nm in DMF gegenüber 612 nm in DCM.

Die Länge der Alkylketten an Imid-Stickstoff sowie der Aminosubstituenten am Kern hat einen sehr geringen Einfluss auf die Lage und Intensität der Banden in der stationären Absorption.^[248, 256] Tertiäre Aminosubstituenten am aromatischen Kern, wie

bspw. bei **(Me₂N)-cNDI** mit Dimethylaminosubstituenten, führen zu einer blauverschobenen Absorption (13 nm) gegenüber **Amino₂-cNDI-A** (**Abbildung 59**) sowie zu einer Löschung der Fluoreszenz, worüber auch ODOBEL *et al.* für eine **cNDI**-Spezies mit ähnlichem Substitutionsmuster berichten.^[252] Für **Amino₂-cNDI-A** mit zwei sekundären Aminsubstituenten an den Kernpositionen 2 und 6 lässt sich eine zur Absorption spiegelsymmetrische Fluoreszenzbande detektieren (**Abbildung 64**).

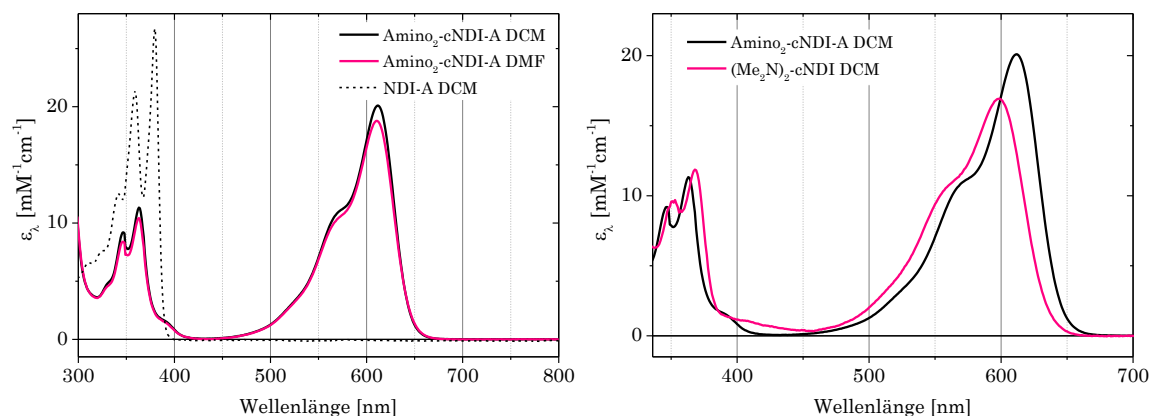


Abbildung 59: Vergleich der Absorptionsspektren von Amino₂-cNDI-A in DCM und DMF (*links*). Vergleich der Absorptionsspektren von Amino₂-cNDI-A und (Me₂N)₂-cNDI in DCM (*rechts*).

Bei tertiären Aminsubstituenten ist die Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zum Imidcarbonyl-Sauerstoff verhindert. Normalerweise werden Wasserstoffbrückenbindungen zu Carbonylen bei Farbstoffen gerade entgegengesetzt mit der Bevorzugung strahlungsloser Desaktivierungspfade in Verbindung gebracht.^[251, 270] Die Ladungsdelokalisierung an einem Naphthalindiimid lässt sich über die Imidfunktionalität bis hin zur ersten Methyleneinheit der Alkylkette des Imidstickstoffs, wie in **Abbildung 60** gezeigt, formulieren.^[248, 271]

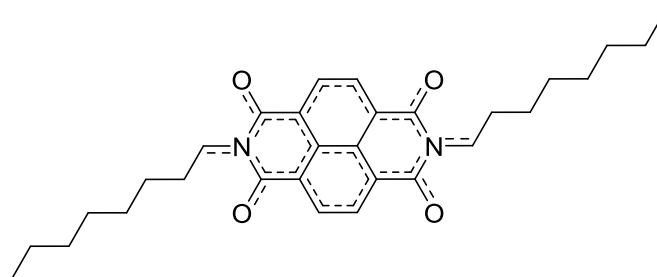


Abbildung 60: Veranschaulichung der Ladungsdelokalisation an NDI-A.

Aufgrund dessen ist zu erwarten, dass Substituenten, welche elektronische Effekte auf diese Positionen ausüben oder verhindern (Arylsubstituenten an der Imidposition, Verzweigung einer Alkylkette in 1-Position, tertiäre Aminsubstituenten am

aromatischen Kern) entsprechend zu einer Veränderung der optischen und elektrochemischen Eigenschaften führen können. Messungen der Fluoreszenzquantenausbeute Φ_F von **Amino₂-cNDI-A** bei verschiedenen Anregungswellenlängen zeigen eine untypische spektrale Abhängigkeit innerhalb des elektronischen S₁-S₀-Übergangs mit um 7 % höheren **FQY** im Bereich der hochenergetischen Schulter (zwischen 550 und 590 nm) des Übergangs in DCM, sowie um 18 % höhere **FQY** im gleichen Spektralbereich in DMF (**Abbildung 61**). Zudem steigt die **FQY** bei einer Anregung in den S₂-Zustand deutlich an, was der KASHA-VAILOV-Regel widerspricht.

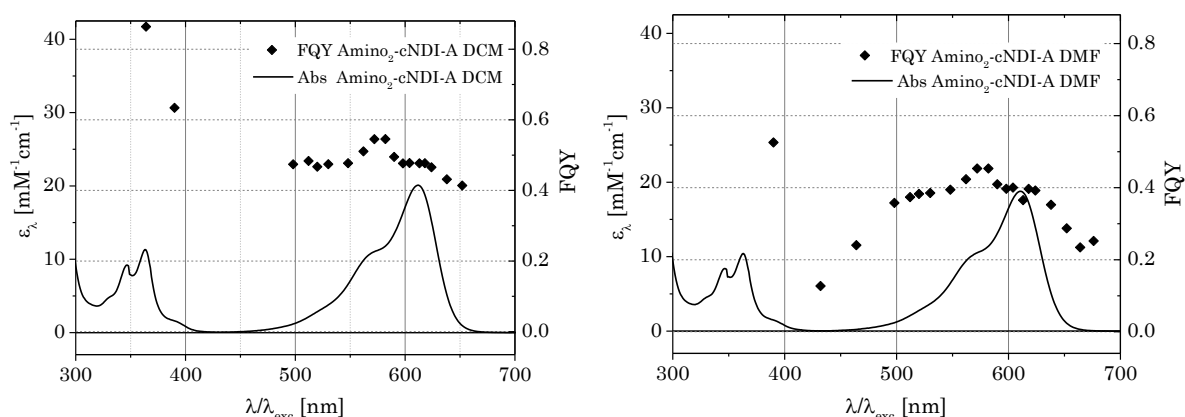


Abbildung 61: Graphische Darstellung der FQY von Amino₂-cNDI-A in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge λ_{exc} in DCM (*links*) und DMF (*rechts*) verglichen mit dem Absorptionsspektrum.

Abbildung 62 zeigt die Absorptionsspektren von Radikalanion und Radikaldianion von **Amino₂-cNDI-B**.

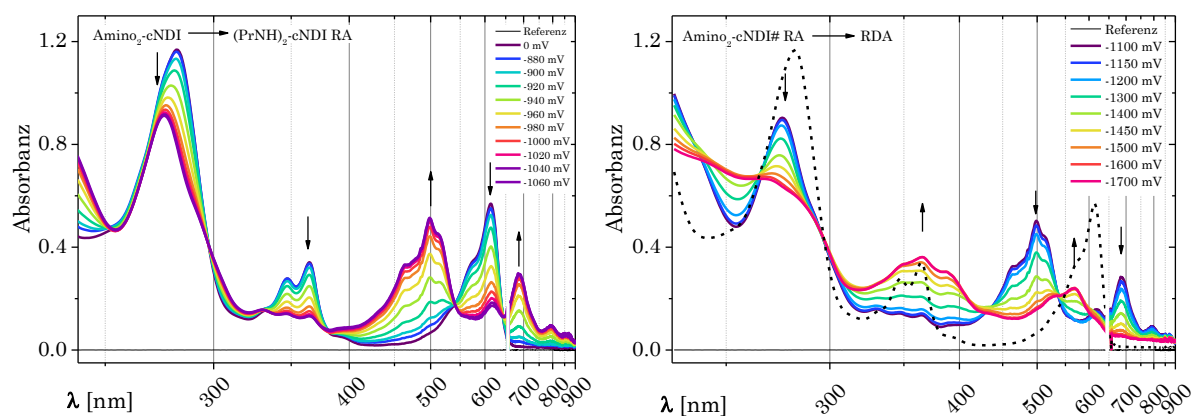


Abbildung 62: Graphische Darstellung der Evolution der Absorptionsspektren des Radikalanions (RA) (*links*) und des Radikaldianions (diRA) (*rechts*) von Amino₂-cNDI-B in DCM durch elektrolytische Reduktion der neutralen cNDI-Spezies in DCM.

Die Absorption des Radikalanions weist zwei Banden im sichtbaren Bereich mit Maxima bei 500 nm und 686 nm auf. Daneben deutet sich eine weitere Bande an, deren Maximum im UV-Bereich (< 240 nm) liegt. Die Absorption des diRA kennzeichnet sich durch zwei Banden mit Maxima bei 366 nm sowie 571 nm. Die Strukturen der Banden von RA und diRA unterscheiden sich wesentlich von der Absorptionsfeinstruktur der neutralen Spezies.

In Messungen der transienten Absorption des **Amino₂-cNDI-B** wird keine Abhängigkeit der Zerfallsprozesse vom Lösungsmittel (DCM *vs.* DMF) beobachtet. Durch Anregung bei 610 nm bzw. 612 nm werden zunächst zwei Zustände populierte: ein unbekannter Zustand mit Absorptionsmaximum bei 616 nm sowie der Singulettzustand bei 574 nm (**Abbildung 63**). Der unbekannte Zustand verschwindet innerhalb 50 ps und das Spektrum wird anschließend durch die Absorption des Singulettzustand mit einer Lebensdauer von 10 ns dominiert. Die ESA-Bande des Triplettzustandes wird, mit einer wesentlich geringeren Intensität, zwischen 400 und 500 nm beobachtet. Dieser Zustand hat eine Lebensdauer von etwa 400 ns. Die Triplettausbeute Φ_{ISC} liegt unter 5 %.

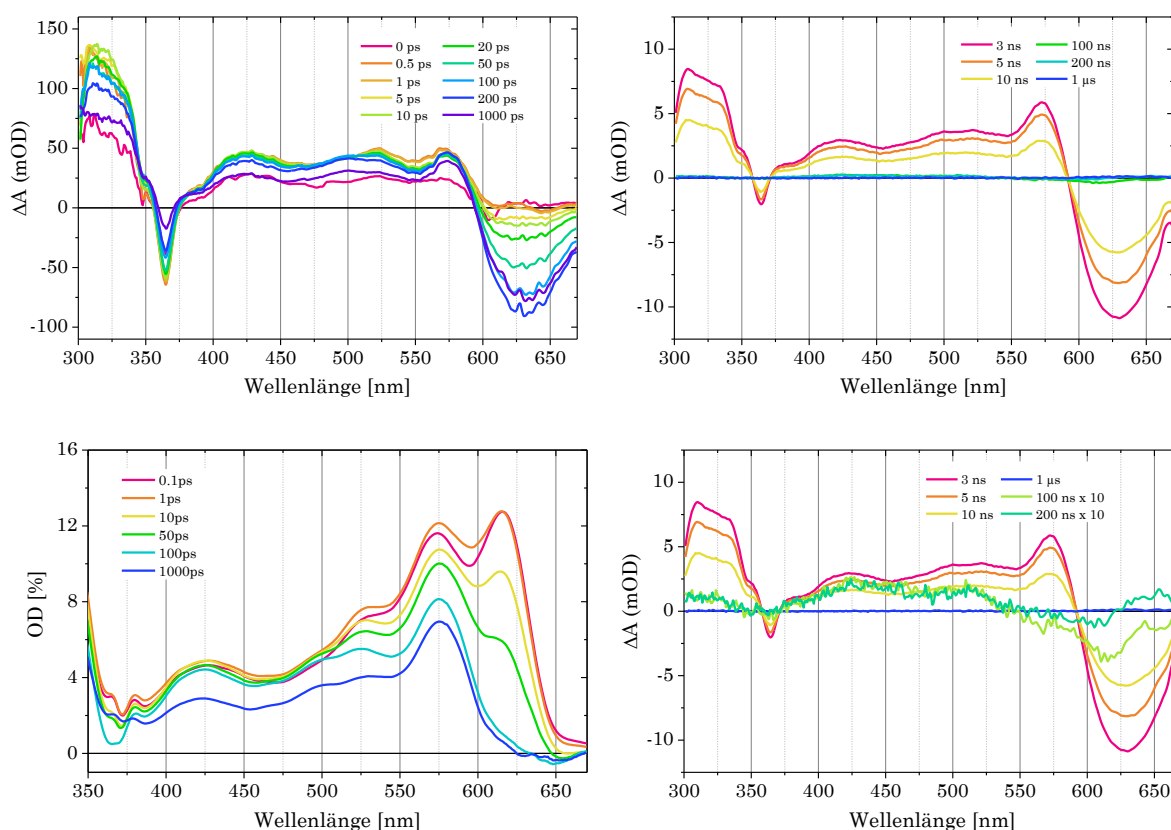


Abbildung 63: Graphische Darstellung der TA-Spektren von Amino₂-cNDI-B in DCM. *Links oben:* Femtosekundaufgelöste TA (λ_{exc} 610 nm). *Rechts unten:* Nanosekundaufgelöste TA (λ_{exc} 612 nm). *Links unten:* Zerfall des unbekannten Zustands bei 616 nm. *Rechts unten:* Nanosekundaufgelöste TA (λ_{exc} 612 nm) mit ESA-Bande des Triplettzustandes x10.

Tri- und tetraaminosubstituierte cNDI

Die Einführung weiterer Aminosubstituenten in den Positionen 3 (**Amino₃-cNDI**) bzw. 3 und 7 (**Amino₄-cNDI**) bewirkt eine weitere Änderung der optischen Eigenschaften gegenüber den diaminosubstituierten **Amino₂-cNDI** (**Abbildung 64**). Die S₁-S₀-Bande von **Amino₃-cNDI** ist leicht blauverschoben mit einem Maximum bei 594 nm. Zudem lässt sich eine bathochrome Verschiebung der S₂-S₀-Bande um ~80 nm zu 462 nm beobachten. Bei der tetraaminosubstituierten Spezies **Amino₄-cNDI** liegt das Maximum mit 632 nm leicht rotverschoben gegenüber dem **Amino₂-cNDI-A**. Auch hier liegt die S₂-S₀-Bande im Bereich von 450 nm und damit nicht vergleichbar mit der Absorptionsbande des unsubstituierten **NDI-A**, wie dies im Falle von **Amino₂-cNDI-A** beobachtet wird. **Amino₄-cNDI** zeigt die geringste Feinstruktur in Emission und Absorption in Vergleich der drei Spezies.

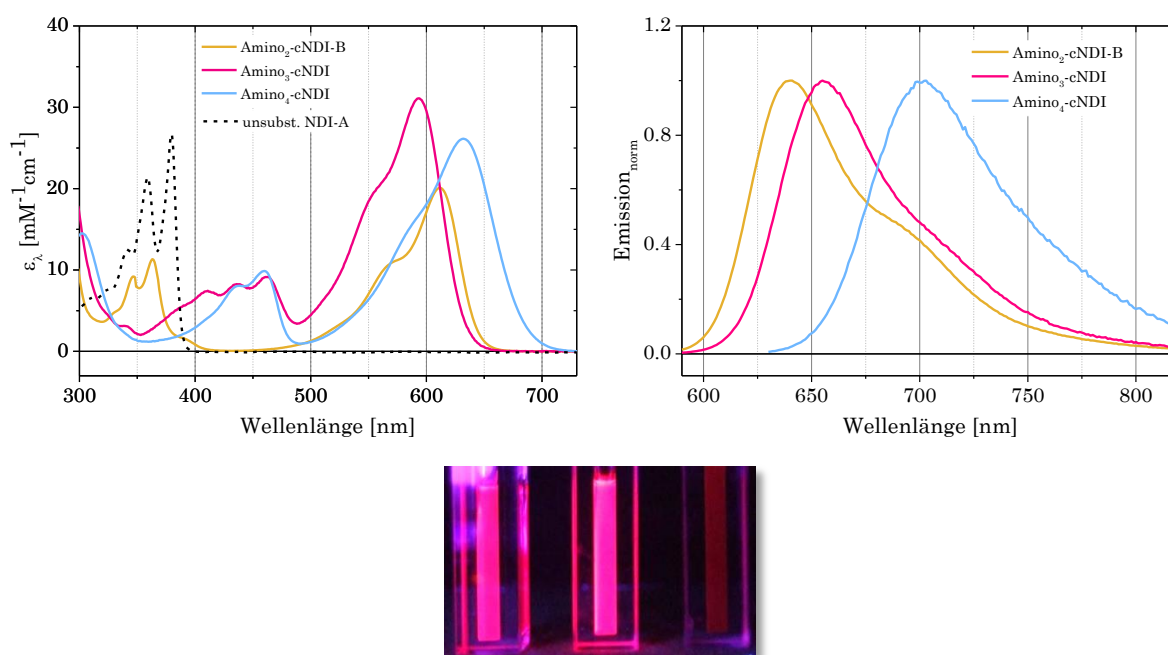


Abbildung 64: Oben: Graphische Darstellung der Absorptionsspektren (*links*) sowie normierter Emissionsspektren (*rechts*) von Amino₂-cNDI-A ($\lambda_{exc} = 585$ nm, *slit* 2 nm), Amino₃-cNDI ($\lambda_{exc} = 565$ nm, *slit* 2 nm) sowie Amino₄-cNDI ($\lambda_{exc} = 600$ nm, *slit* 2 nm) in DCM verglichen mit der Absorption des unsubstituierten NDI-A. Unten: Rote Emission von Amino₂-cNDI-B, Amino₃-cNDI und Amino₄-cNDI (von *links nach rechts*) nach Anregung bei 254 nm und 366 nm.

Alle drei Spezies fluoreszieren breitbandig an der Grenze zum NIR-Bereich, wobei die maximale Emissionswellenlänge zu- und die **FQY** mit zunehmender Anzahl an Aminosubstituenten abnimmt: 40 % für **Amino₃-cNDI** ($\lambda_{exc} = 595$ nm) und 17 % für **Amino₄-cNDI** ($\lambda_{exc} = 630$ nm) (**FQY Amino₂-cNDI-A** siehe **Abbildung 61**). Für die tri-

und tetraaminosubstituierten **cNDI** und wird zudem eine große STOKES-Verschiebung von 61 nm bzw. 69 nm beobachtet.

In der transienten Absorption von **Amino₃-cNDI** wird in Folge eines Anregungspulses mit einer Wellenlänge von 590 nm ein langlebiger Singulettzustand mit einer Lebensdauer von 7 ns beobachtet, dessen ESA-Banden bei 340 nm und 495 nm liegen (**Abbildung 65**). Auf der μ s-Zeitskala ist ein Teil des GSB persistent. Daneben wird eine neue, wenig intensive ESA-Bande bei 667 nm beobachtet. Dies bedeutet, dass ein Teil der Singulettzustände nicht zurück in den Grundzustand relaxiert. Es wird davon ausgegangen, dass diesem Prozess ein ISC zugrunde liegt ($\Phi_{ISC} < 5\%$) und die langlebige Spezies (440 ns) dem Triplettzustand von **Amino₃-NDI** zugeordnet werden kann. Die Lebensdauer des Singulettzustands von **Amino₄-cNDI** nach Anregung bei 630 nm ist mit 3 ns wesentlich kürzer. Der GSB geht jedoch nur sehr langsam zurück (380 ns). Auch hier kann eine neue, schwache ESA-Bande bei 645 nm identifiziert werden, die sich der Absorption des Triplettzustands von **Amino₄-cNDI** zuordnen lässt ($\tau_T = 374$ ns).

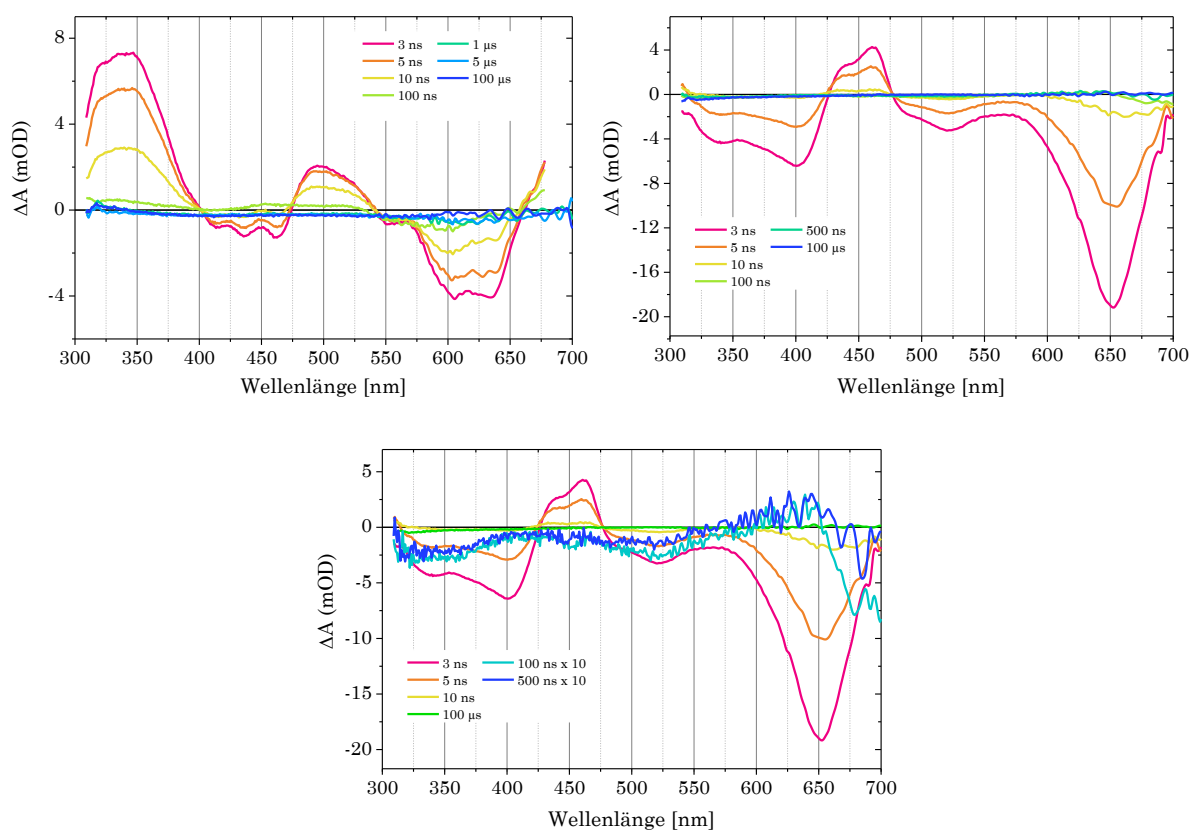


Abbildung 65: Links oben: Graphische Darstellung der nanosekunden aufgelösten TA-Spektren von Amino₃-cNDI in DCM (λ_{exc} 590 nm). Rechts oben: Graphische Darstellung der nanosekunden aufgelösten TA-Spektren von Amino₄-cNDI in DCM (λ_{exc} 630 nm). Unten: Nanosekunden aufgelöste TA (λ_{exc} 612 nm) mit ESA-Bande des Triplettzustandes von Amino₄-cNDI $\times 10$.

6.2.2.3 Bromo-und aminosubstituierte cNDI

BrAmino-cNDI

Das stationäre Absorptionsspektrum von **BrAmino-cNDI** zeigt eine Bande bei 368 nm sowie die Bande des CT-Übergangs bei 503 nm in DCM (**Abbildung 66**). Das Absorptionsspektrum in DMF unterscheidet sich kaum. Es wird eine Fluoreszenz in DCM bei 562 nm beobachtet. In DMF liegt die Emissionsbande um 20 nm bathochrom verschoben und ist verbreitert.

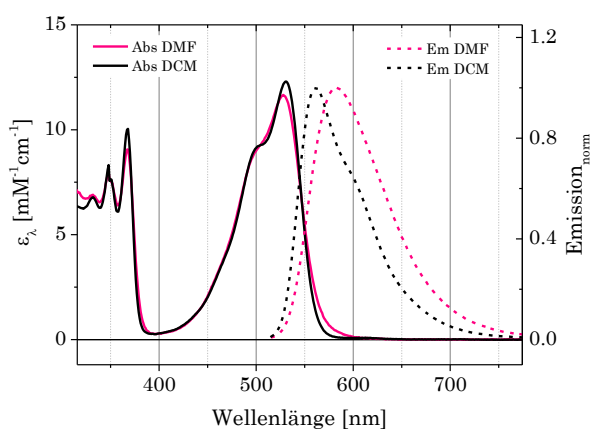


Abbildung 66: Graphische Darstellung der Absorptions- und Emissionsspektren (λ_{exc} 503 nm, slit 5 nm) von BrAmino-cNDI in DCM und DMF.

Im Vergleich der disubstituierten **Br₂-cNDI** und **Amino₂-cNDI-A** liegen die S₂-S₀-Banden < 380 nm übereinander und weisen eine vergleichbare Feinstruktur zum unsubstituierten **NDI-A** auf (typisch für disubstituierte **cNDI**)^[251] (**Abbildung 67**).

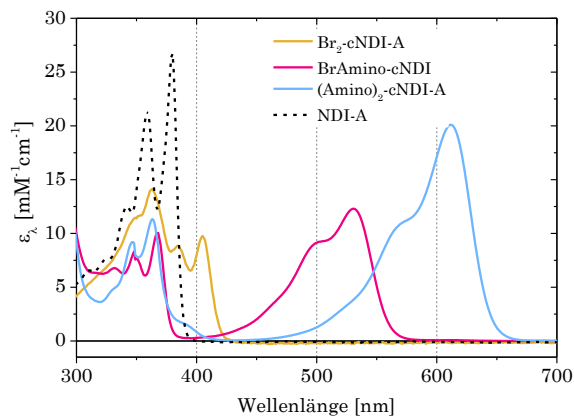


Abbildung 67: Graphische Darstellung der Absorptionsspektren von Br₂-cNDI-A, Br(PrNH)-cNDI und Amino₂-cNDI-B in DCM sowie Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des unsubstituierten NDI-A.

Der elektronenschiebende Effekt durch die zunehmende Anzahl an Aminosubstituenten kennzeichnet sich durch die Rotverschiebung der CT-Bande über den sichtbaren Bereich.

Anders als im Falle von **Amino₂-cNDI-A** wird für **BrAmino-cNDI** nur eine geringfügige Wellenlängenabhängigkeit der **FQY** innerhalb des S₁-S₀-Übergangs in DCM und DMF beobachtet. Man beobachtet ein wenig ausgeprägtes Minimum der **FQY** im Bereich von ~510 nm zwischen Maximum und der ersten Schulter sowie ein Absinken der **FQY** auf den hoch- und niederenergetischen Seiten der Bande, d.h. der spektrale Verlauf der **FQY** folgt den Übergangswahrscheinlichkeiten der Absorption. Für ein ähnliches **BrAmino-cNDI** wurde ein ultraschneller **ISC**-Prozess in Folge einer Anregung in den S₂-Zustand berichtet, was ebenfalls zu einer spektralen Abhängigkeit der **FQY** führte.^[121]

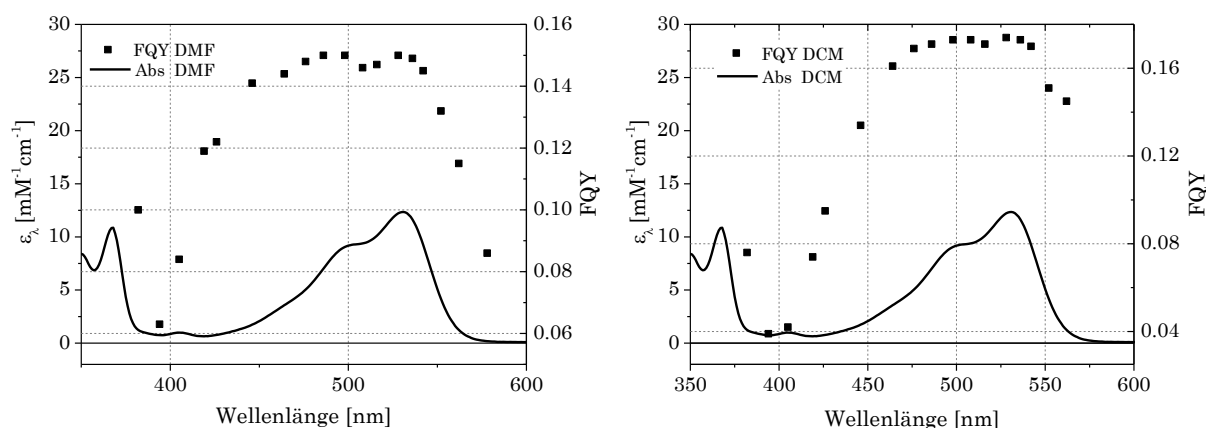


Abbildung 68: Graphische Darstellung der FQY von **BrAmino-cNDI** in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge λ_{exc} in DCM (*links*) und DMF (*rechts*) verglichen mit dem Absorptionsspektrum.

Br₂Amino₂-cNDI

Im Absorptionsspektrum von **Br₂-Amino₂-cNDI** ist zu sehen, dass die Banden des S₂-S₀- und des S₁-S₀-Übergangs im Bereich zwischen 450 und 500 nm überlappen (**Abbildung 69**). Es wird eine recht gut aufgelöste Fluoreszenzbande mit einem Maximum bei 555 nm sowie eine schwache Phosphoreszenz in DCM unter sauerstofffreier Atmosphäre im NIR bei 802 nm beobachtet. Typisch für eine Tetrasubstitution am aromatischen Kern der **NDI** ist zudem, die Lage der S₂-S₀-Bande, die wie für **Br₄-cNDI** und **Amino₄-cNDI** gegenüber dem unsubstituierten **NDI-A** bathochrom verschoben ist (**Abbildung 69**).^[255]

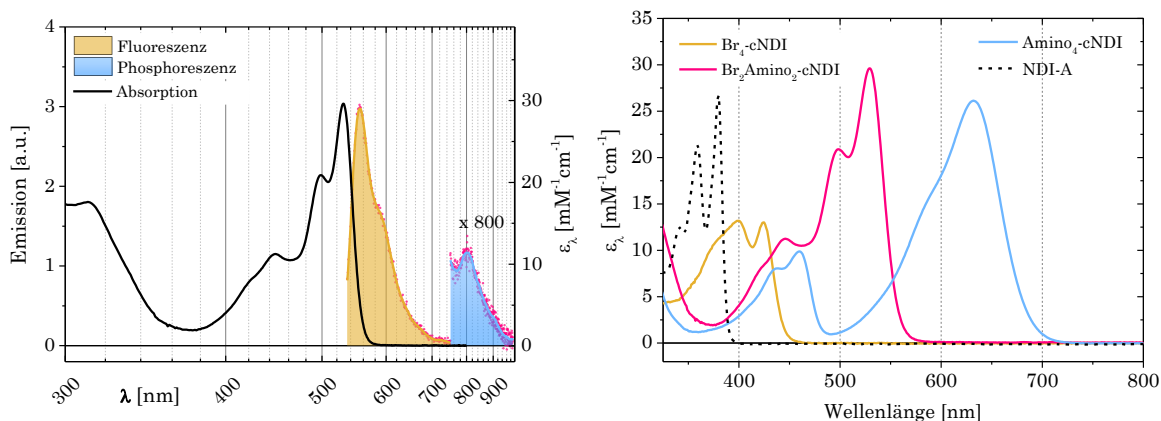


Abbildung 69: Links: Graphische Darstellung der Absorptions- und Emissionsspektren von $\text{Br}_2\text{Amino}_2\text{-cNDI}$ in DCM (λ_{exc} 530 nm), Beobachtung der Phosphoreszenz unter sauerstofffreier Atmosphäre. Rechts: Graphische Darstellung der Absorptionsspektren von $\text{Br}_4\text{-cNDI}$, $\text{Br}_2\text{Amino}_2\text{-cNDI}$, $\text{Amino}_4\text{-cNDI}$ im Gegensatz zum unsubstituierten NDI-A.

Abbildung 70 zeigt die Absorption von Radikalanion sowie Radikaldianion von $\text{Br}_2\text{Amino}_2\text{-cNDI}$. Es entstehen drei neue Banden mit Maxima bei 348 nm, 411 nm und 628 nm.

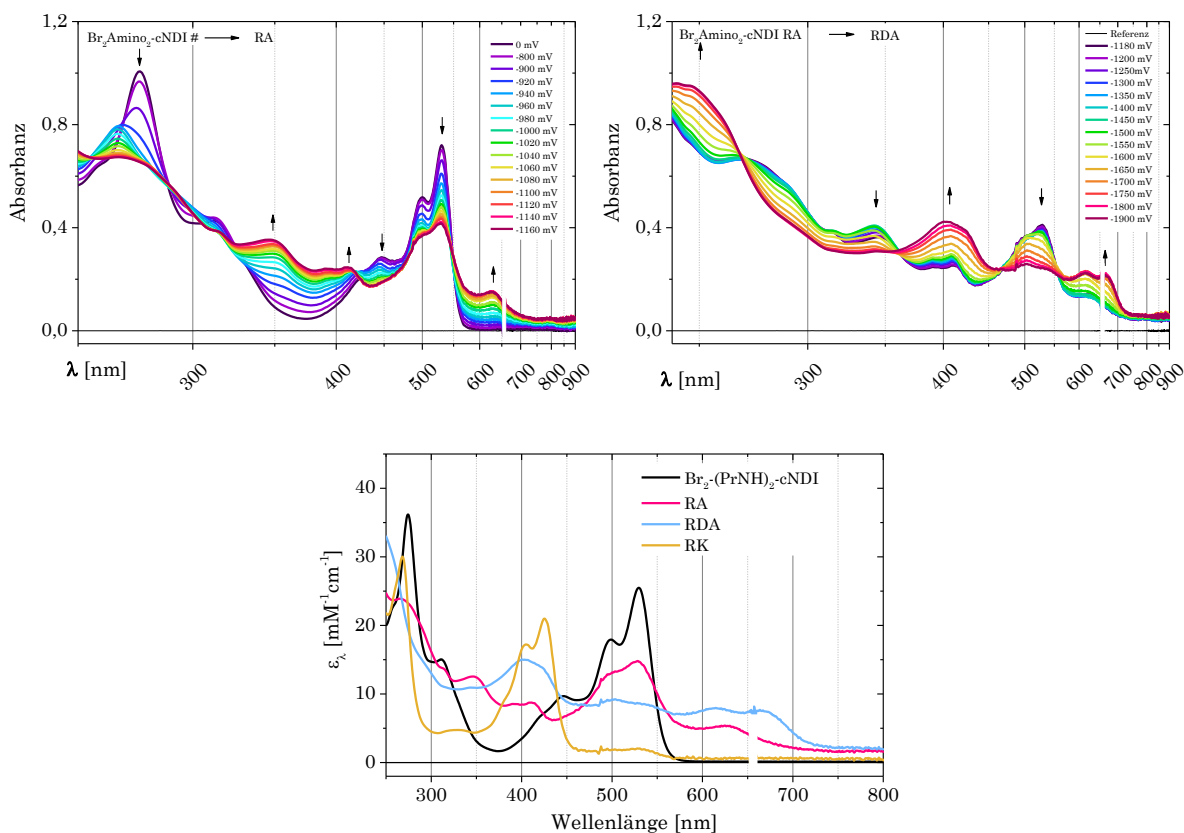


Abbildung 70: Oben: Graphische Darstellung der Evolution der Absorptionsspektren des Radikalanions (RA) (links) und des Radikaldianions (diRA) (rechts) von $\text{Br}_2\text{Amino}_2\text{-cNDI}$ in DCM durch elektrolytische Reduktion der neutralen cNDI-Spezies in DCM. Unten: Vergleich der Absorptionsspektren der Radikalanionen mit der neutralen cNDI-Spezies.

Das diRA der Spezies besitzt Absorptionsbanden bei 405 nm sowie 617 nm sowie eine weitere Bande im UV-Bereich (< 240 nm). Die Absorption des diRA kennzeichnet sich durch zwei Banden mit Maxima bei 366 nm sowie 571 nm. Die Schwingungsfeinstruktur der Banden von RA und diRA ist nicht gut aufgelöst.

In **Abbildung 70** ist zudem die Absorption des Radikalkation (RK) zu sehen, welche in ihrer Form der CT-Bande des neutralen **Br₂Amino₂-cNDI** sehr ähnelt. Die Lage der Absorptionsbande des RK mit Maximum bei 425 nm ist gegenüber der Bande der neutralen Spezies um 105 nm hypsochrom verschoben.

6.2.3 Zusammenfassung der PRK-relevanten Eigenschaften

Die Daten aus der spektroskopischen und elektrochemischen Charakterisierung bieten wichtige Kenngrößen zur Beurteilung der Eignung einzelner Chromophore als **PRK**. In **Tabelle 6** sind die wichtigsten bekannten **PRK**-relevanten Messdaten sowie daraus errechnete Größen für die in Katalysen eingesetzten **NDI**-Spezies gelistet. **NDI** mit effizienten **ISC**-Prozessen und langlebigen Tripletzuständen wie das unsubstituierte **NDI-A** sowie **Br₂-cNDI** und **Br₂Amino₂-cNDI** bieten sich besonders an. Die tatsächliche Eignung in Bezug auf den absorbierten Spektralbereich sowie die erreichbaren Redoxpotentiale hängt jedoch im Wesentlichen von der katalysierten Reaktion ab und ist entsprechend nicht pauschal zu beurteilen.

Tabelle 6: Übersicht über PRK-relevante Daten unsubstituierter und kernsubstituierter Naphthalindiimide, welche in dieser Arbeit als PRK verwendet wurden.

PRK		λ_{max} [nm]	λ_{Fluo} [nm]	τ_S	Φ_F	λ_{Phos} [nm]	τ_T [ns]	Φ_{ISC}	E (angeregte Zustände)		E_{red} (GZ) [V vs. SCE]		E_{red}^* (S) [V vs. SCE]		E_{red}^* (T) [V vs. SCE]	
									E_{00}^S [eV]	E_{00}^T [eV]	A/A ⁻	A ⁺ /A	A ⁺ /A ⁻	A ⁺ /A [*]	A ⁺ /A ⁻	A ⁺ /A [*]
NDI-A	DCM	380 (25.0)	386	15 ps	0.07	575	620	0.91	3.25	2.15	-0.69	-	+2.56	-	+1.46	-
	DMF	380 (21.1)	<i>q</i>	850 fs	<i>q</i>	<i>q</i>	2	0.13	3.25							
Br₂-cNDI-A	DCM	363 (14.7)	-	-	-	-	-	-	3.19		-0.60	-	+2.59	-		-
Br_r-cNDI	DCM	424 (13.1)	-	0.3 ps	-	~700	870	~1.0	2.82	1.77	-0.52	-	+2.30	-	+1.25	-
Br-Amino-cNDI	DCM	531 (12.3)	562	4.7 ns	0.17 ^a	-	1300	-	2.28		-0.90	+1.58	+1.38	-0.70		
	DMF	530 (11.7)	583	-	0.15 ^a	-	-	-	2.26		-0.73	-	+1.53	-		-
Br₂-Amino₂-cNDI	DCM	530 (25.5)	555	23 ps	-	802	614	0.95	2.29	1.55	-0.98	+0.44	+1.31	-1.85	+0.57	-1.11
	DMF	529 (18.6)	555	13 ps	-	-	666	0.73	2.29							
Amino₂-cNDI-B	DCM	612 (20.1)	640	10 ns	0.54 ^a	-	~400	<0.05	1.98		-1.06	+0.99	+0.92	-0.99		
	DMF	610 (18.8)	640	9 ns	0.45 ^a	-	~400	-	1.98		-0.88	-	+1.10	-		-
Amino₂-cNDI	DCM	594 (31.0)	655	7 ns	0.4	-	440	<0.05	2.02		-1.51	+0.72	+0.51	-1.30		
Amino_r-cNDI	DCM	632 (26.0)	701	~3 ns	0.17	-	374	<0.05	1.89		-1.55	+0.39	+0.34	-1.50		

Potentiale in Bezug auf andere Referenzsysteme als SCE wurden gemäß Referenz^[216] umgerechnet. In Fällen, in denen kein Potential angegeben wird, könnte dies außerhalb des elektrochemischen Fensters des Lösungsmittels im dem die Messung durchgeführt wurde, liegen. In Klammern hinter λ_{max} ist der Extinktionskoeffizient ϵ bei λ_{max} angegeben. TA-Messungen unter Anwesenheit von Luftsauerstoff bei RT in DCM, bei 40 °C in DMF. E_{00}^T abgeschätzt über λ_{Phos} . *q*: gelöscht *via* ET. ^amaximale FQY, abhängig von der Anregungswellenlänge.

7 Synthetisch-photoredoxkatalytischer Einsatz der NDI

Um neben der spektroskopischen und elektrochemischen Charakterisierung der NDI deren katalytisches Potential genauer zu untersuchen, wurden zwei verschiedene Reaktionen ausgewählt, an welchen das Potential der NDI als PRK erforscht werden sollte. Dabei sollten sowohl reduktive als auch oxidative pET-Löschungspfade getestet werden.

7.1 Reduktive Löschung: α -Alkylierung von Aldehyden

Als Beispiel für ein System, in welchem der PRK einem reduktiven Löschungspfad unterworfen wird, wurde die photoredoxorganokatalytische α -Alkylierung von Octanal ausgewählt. Mechanismus und Literaturbeispiele wurden im Zusammenhang mit den Messungen der Reaktionsquantenausbeute für selbiges System mit $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ in **Kapitel 3** bereits vorgestellt. Die asymmetrische Knüpfung von C-C-Bindungen in α -Position bei Carbonylen ist eine wichtige synthetische Strategie in der Organischen Chemie und wurde lange als „Heiliger Gral“ in der Aminokatalyse angesehen.^[96, 272-273] In frühen Strategien von EVANS^[274], HELMCHEN^[275] und ENDERS^[276] wurden bspw. Halogenalkane in $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen an metallbasierte Enolate geknüpft.^[277] Durch den Einsatz chiraler Auxiliare wurde ein enantioselektiver Reaktionsverlauf ermöglicht. Die Ausbildung zahlreicher Nebenprodukte ließ sich in diesen Protokollen jedoch nur schwer vermeiden. Die Entwicklung einer selektiven Synthesestrategie unter milden Reaktionsbedingungen vor knapp 10 Jahren durch MACMILLAN^[7] stellte einen Durchbruch auf diesem Gebiet dar^[278] und der grundlegende Mechanismus ist bis heute Gegenstand aktueller Forschung^[157].

7.1.1 Unsubstituiertes Naphthalindiimid

7.1.1.1 Abschätzung der Triebkraft der SET-Prozesse

Zunächst wurde die Triebkraft $\Delta G^{\text{0}}_{\text{ET}}$ der für die Katalyse relevanten SET-Schritte für NDI-A nach REHM-WELLER (**Formel 3**) sowie die Triebkraft des bET ausgehend vom

entsprechenden Radikalanion abgeschätzt (**Abbildung 71**). Dieselben Berechnungen wurden vergleichend auch für $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ sowie Eosin Y durchgeführt.

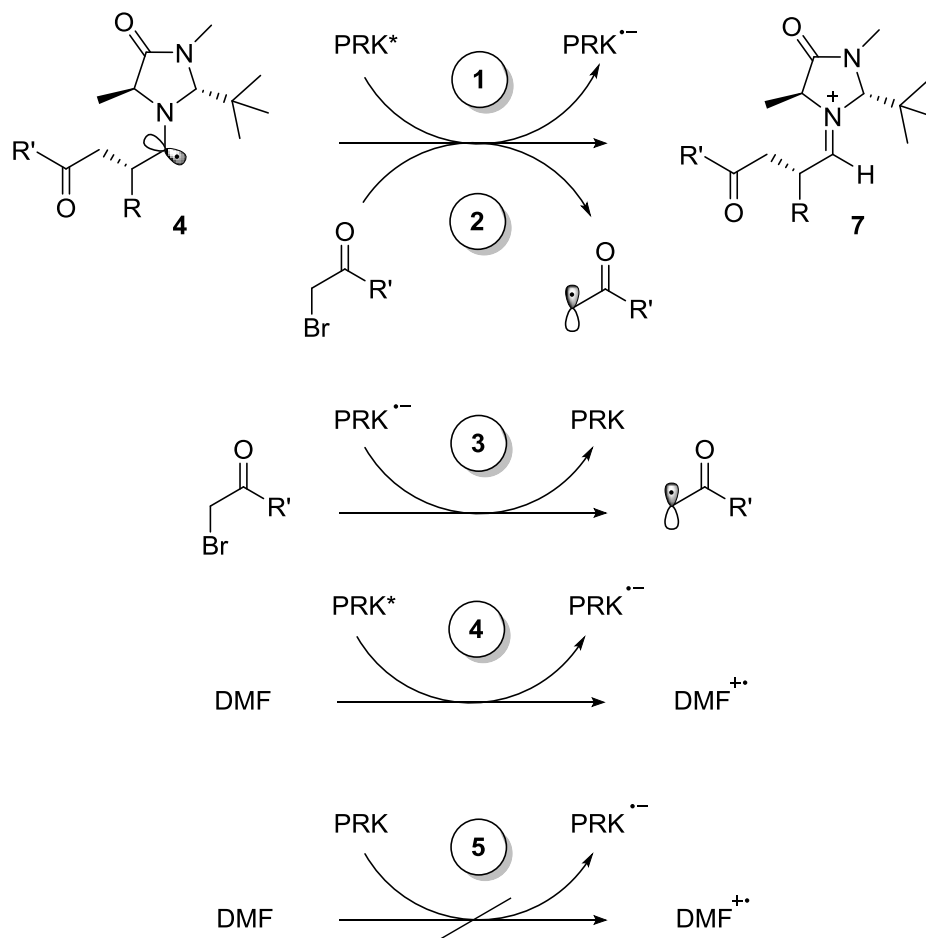


Abbildung 71: Mögliche SET-Prozesse im betrachteten katalytischen System.

Schritt 1 beschreibt die Löschung der angeregten **PRK**-Spezies durch das α -Aminoradikal 4, wie es mechanistisch im Sinne eines geschlossenen Katalysezyklus formuliert wird. Schritt 2 stellt die lichtunabhängige Fortpflanzung der Radikalkette dar. Dieser Schritt verläuft unabhängig vom eingesetzten **PRK** mit derselben Triebkraft, die sich auf -0.64 eV abschätzen lässt. Schritt 3 beschreibt den **bET** der reduzierten **PRK**-Spezies (im Falle des **NDI** dessen Radikalanion $\text{NDI}^{\cdot-}$), welcher über die Grundzustandspotentiale abgeschätzt werden kann. Die Schritte 4 und 5 stellen die Reaktionen der **PRK**-Spezies mit dem Lösungsmittel DMF dar.

Die genauen Potentiale der Substrate sind nicht bekannt, wurden jedoch näherungsweise über Potentiale chemisch ähnlicher Verbindungen abgeschätzt (**Abbildung 72**). α -Aminoalkylradikale sind bekanntermaßen stark reduzierende Spezies^[279-280], die **PRK** $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, EY sowie **NDI-A** sind in ihren angeregten Zuständen gute Oxidationsmittel. In **Tabelle 7** sind die zur Abschätzung verwendeten Potentiale

der **PRK** sowie die freien Reaktionsenthalpien ΔG^{0}_{ET} für die Schritte **1**, **3**, **4**, **5** aufgelistet. Die elektrostatischen Beiträge durch die COULOMB-Wechselwirkung der **ET**-Partner ist abhängig von den Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel und wurde in DCM/DMF 1:1 bei einem Abstand von 7 Å auf ~ -0.1 eV abgeschätzt, was gegenüber den wesentlich größeren restlichen Beiträgen bei Angaben in **Tabelle 7** vernachlässigt wurde.

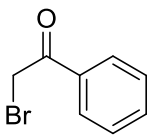
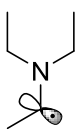
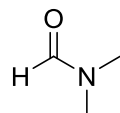
		
α -Bromoacetophenon	Triethyl- α -aminoradikal	Dimethylformamid (DMF)
E_{red} (X/X \cdot)	E_{ox} (X $^+$ /X)	E_{ox} (X $^+$ /X)
[V vs. SCE]	[V vs. SCE]	[V vs. SCE]
-0.48 ^[279]	-1.12 ^[281]	+0.38 ^[282]

Abbildung 72: Redoxpotentiale von DMF sowie chemisch ähnlicher Spezies zum α -Aminoradikal **4** und zu Diethyl- α -bromomalonat **6** zur Abschätzung der Triebkraft der ET-Prozesse unter deren Beteiligung im katalytischen System.

Tabelle 7: Abschätzung der freien Enthalpien der relevanten Redoxprozesse **1** und **3-5** (**Abbildung 71**) ΔG^{0}_{ET} für $Ru(bpy)_3^{2+}$, EY und NDI-A. E^*_{red} für EY und NDI-A bezogen auf die Energien der Triplettzustände.

	E^*_{red} (A * /A \cdot)	E_{red} (A/A \cdot)	ΔG^{0}_{ET} (1)	ΔG^{0}_{ET} (3)	ΔG^{0}_{ET} (4)	ΔG^{0}_{ET} (5)
	[V vs. SCE]	[V vs. SCE]	[eV]	[eV]	[eV]	[eV]
$[Ru(bpy)_3]^{2+}$	+0.77	-1.33	-1.89	0.85	-0.39	+1.71
Eosin Y	+0.83	-1.08	-1.95	0.60	-0.45	+1.46
NDI-A	+1.46	-0.69	-2.58	0.21	-1.08	+1.07

Für $^3\text{NDI}^*$ kann für die Löschung durch das α -Aminoradikal **4** die höchste Triebkraft für den **ET** von -2.58 eV berechnet werden (**Tabelle 7**, Schritt **1**). Der **bET** der reduzierten **PRK**-Spezies ist in allen drei Fällen endergonisch, für **NDI-A** jedoch am schwächsten (Schritt **3**). Die angeregte **NDI**-Spezies ist eine stark oxidierende Spezies, die bereits durch Reaktion mit dem Lösungsmittel DMF zum Radikalanion gelöscht werden kann (Schritt **4**). Dieser Prozess kann in der transienten Absorption beobachtet werden. Auch für die anderen beiden **PRK** ist eine Löschung der angeregten Spezies durch DMF thermodynamisch begünstigt. Ohne Photoanregung ist dieser Prozess in allen drei Fällen endergonisch (Schritt **5**) und damit eher unwahrscheinlich.

In Kombination mit einem sehr effizienten ISC (Triplettausbeute Φ_{ISC} von 91 %) sowie einer recht langen Lebensdauer des Tripletzustandes (620 ns), wurde vermutet, dass sich das unsubstituierte **NDI-A** als **PRK** für die betrachtete duale Katalyse eignen könnte und wurde in katalytischen Experimenten eingesetzt, die im folgenden Kapitel vorgestellt und diskutiert werden.

7.1.1.2 Katalytische Experimente

Die Katalyse wurde zunächst unter ähnlichen Bedingungen wie in den katalytischen Experimenten mit Eosin Y durchgeführt.^[8] Passend zur Absorptionsbande des **NDI-A** wurde bei einer Wellenlänge von 387 nm mit zwei *high power* LED angeregt. Ein Problem stellte dabei die mäßige Löslichkeit von **NDI-A** in DMF dar, weswegen die Katalysen zunächst in einer Mischung aus DMF und DCM im Verhältnis 1:1 durchgeführt wurden. Die Standardbedingungen der Katalyse mit **NDI-A** sind in **Abbildung 73** dargestellt.

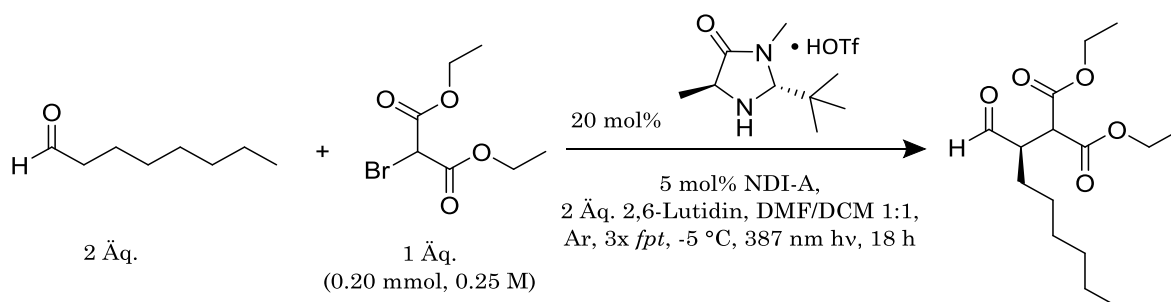


Abbildung 73: Reaktionsbedingungen der photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal in Anwesenheit von NDI-A.

Es wurde beobachtet, dass neben dem gewünschten Reaktionsprodukt **8** das debromierte Diethylmalonat abhängig von den Reaktionsbedingungen in variierenden Mengen entstehen kann. Die Bestimmung der Produktausbeute sowie des Umsatzes wurden wie in **Kapitel 4** bereits beschrieben anhand von $^1\text{H-NMR}$ -Spektren durchgeführt.

Unter Verwendung der Standardbedingungen wurde eine mäßige Produktausbeute von 25 % erzielt, wobei zusätzlich 40 % des Diethyl- α -bromomalonats **6** zum Nebenprodukt umgesetzt wurden (**Tabelle 8, #1**). Sowohl die Bildung des Produkts als auch die Bildung des Nebenproduktes sind lichtabhängig (**#2**). Jedoch verlaufen Produkt- sowie Nebenproduktbildung auch in Abwesenheit von **NDI-A** (**#3**). Durch die Absorption des Enamins **3** <400 nm ist zu vermuten, dass das angeregte Enamin den Umsatz zu beiden möglichen Reaktionsprodukten ebenso sensibilisiert. In reinem DMF ist dieser Effekt

noch stärker; es wird sogar mehr Produkt als in Abwesenheit von **NDI-A** gebildet (**#5**, **#6**). In reinem DCM hingegen findet lediglich ein Umsatz zum Nebenprodukt statt (**#4**). Dabei kann jedoch nicht klar differenziert werden, gerade in reinem DMF, über welchen Pfad die Produktbildung im Falle der Anwesenheit von **NDI-A** abläuft bzw. in welchem Maße die beiden produktiven Pfade nebeneinander ablaufen (**NDI-** vs. Enamin-Katalyse). Im Falle von 5 mol% **NDI-A** und 20 mol% MACMILLAN-Katalysator **2** (Standardbedingungen) ist die optische Dichte (OD) der **NDI**-Spezies um einen Faktor 2.5 höher verglichen mit der maximal möglichen OD des Enamins **2**, d.h. für den Fall, dass das Gleichgewicht komplett auf der Enamin-Seite liegt. (**Tabelle 8**, OD_{387}).

Tabelle 8: Ausbeute des Produktes sowie Umsatz von Diethyl- α -bromomalonat in synthetisch-katalytischen Experimenten mit NDI-A. *ee* in Fällen einer Produktbildung >78%.

	<i>Abweichung von den Standardbedingungen</i>	<i>Produkt [%]</i>	<i>Umsatz [%]</i>	<i>OD₃₈₇ (NDI)</i>	<i>OD₃₈₇ (Enamin)</i>
#1	-	25	65	65	25
#2	ohne hv	0	0	65	25
#3	ohne NDI	18	24	0	25
#4	DCM	0	30	65	25
#5	DMF	44	69	65	25
#6	ohne NDI, DMF	58	80	0	25
#7	2.5 mol% NDI-A	32	67	33	25
#8	1.25 mol% NDI-A	30	67	16	25
#9	40 mol% 2	45	87	65	50
#10	60 mol% 2	43	85	65	100
#11	1.25 mol% NDI-A , 40 mol% 2	60	99	16	50
#12	ohne 12	0	27	65	0
#13	ohne Lutidin	0	17	65	25
#14	ohne 8	0	19	65	0

Eine Verringerung der **NDI**-Konzentration führt zu einer leicht erhöhten Produktausbeute. Dies könnte in einer Bevorzugung der Enamin-Katalyse begründet sein, da die OD der beiden absorbierenden Spezies bei den vorliegenden Konzentrationen vergleichbar sind (**#7**, **#8**). Eine Erhöhung des MACMILLAN-Katalysatorgrades auf 40 mol% verursacht eine nahezu doppelt so hohe Produktausbeute, eine weitere Erhöhung auf 60 mol% bringt jedoch keine weitere

Änderung in Umsatz und Ausbeute, was bedeutet, dass die Produktbildung in diesem Falle nicht bzw. nicht nur durch die Zersetzung des MACMILLAN-Katalysators **2** bzw. des Enamins **4** limitiert wird. Der höchste Umsatz sowie die höchste Produktausbeute der experimentellen Messreihe wurde bei Katalysatorbeladungsgraden von 1.25 mol% **NDI-A** sowie 40 mol% MACMILLAN-Katalysator **2** erzielt.

Die Abwesenheit von Octanal **12**, Lutidin sowie des MACMILLAN-Katalysators **2** hindert die Bildung des Nebenprodukts nicht wesentlich (**#12**, **#13**, **#14**).

Der Enantiomerenüberschuss *ee* des Produkt-Enantiomerengemischs wurde indirekt bestimmt, durch Überführung des Reaktionsproduktes mit (2*S*,4*S*)-(+)-Pentandiol in Diastereomere und anschließende Integration der entstehenden Signale im ¹H-NMR. Der *ee* lag in allen Fällen einer Produktbildung in dieser experimentellen Messreihe > 78%.

Aus synthetischer Sicht ist das unsubstituierte **NDI-A** für diese Reaktion weniger geeignet aufgrund der konkurrierenden Absorption mit dem Enamin < 400 nm sowie die effektive Löschung von ¹**NDI-A*** durch DMF zu kurzlebigen RA.

Zu diskutieren ist, in welchem Maße die Löschung der angeregten Spezies durch DMF eine Rolle spielt bzw. ob eine Löschung der angeregten Katalysatorspezies von Ru(bpy)₃²⁺ und Eosin Y bzw. **NDI-A** durch das α -Aminoradikal **4** wie erwartet zusätzlich stattfinden kann. Es zeichnet sich ein recht komplexes Bild der Vorgänge ab, welche in synergistischer oder antagonistischer Manier zusammenspielen. Um ein klareres Bild über die ablaufenden Lösprozesse sowie die möglichen „dunklen“ Folgereaktionen zu erhalten, welche sich in den katalytischen Experimenten überlagern, wurden transiente Absorptionmessungen verschiedener Mischungen der Reagenzien in Anwesenheit von **NDI-A** als optischer Sonde in Kooperation mit QI HU (AG RIEDLE, LMU München) durchgeführt.

7.1.1.3 Zeitauflöste Lösungs experimente mit **NDI-A** als optischer Sonde

Für eine vollständige kinetische Analyse photoinduzierter Reaktionen müssen die Geschwindigkeitskonstanten/Lebensdauern ($k = \tau^{-1}$) aller beteiligten Prozesse/Spezies bekannt sein, die zudem in der Regel Funktionen der Reaktionsbedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur oder der Konzentrationen der übrigen Reaktionsteilnehmer

sein können. Informationen aus STERN-VOLMER-Experimenten gehen oft nicht über die Identifikation möglicher Löscher hinaus. Informationen zur Dynamik auf photophysikalischer Ebene sowie parallele Löschprozesse oder Folgeprozesse bleiben dabei im Dunkeln.

Da **NDI-A** charakteristische und gut unterscheidbare spektroskopische Signaturen seiner transienten Spezies aufweist, konnte es als Sonde in transienten Absorptionsmessungen in Gegenwart anderer Reaktionspartner in variierenden Zusammensetzungen, Konzentrationen sowie den beiden Lösungsmitteln DCM und DMF zur Aufklärung mechanistischer Details beitragen. Die Kenntnis der dynamischen Parameter lässt sich mit Daten aus synthetisch-katalytischen Experimente zu einem mechanistischen Bild zusammenfügen. Konkret werden die Änderung der Lebensdauern des Triplettzustands $^3\text{NDI}^*$ sowie des Radikalanions $\text{NDI}^{\cdot-}$ je nach Zusammensetzung des Gemischs verfolgt, was Rückschlüsse auf die fundamentalen Reaktionsschritte ermöglicht.

Da in der Katalyse mit **NDI-A** in DMF das Radikalanion durch den Prozess mit dem Lösungsmittel bereits zu Beginn der Belichtung vorliegt, gibt es im Gegensatz zu der Katalyse mit $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ keine Induktionsphase und den entscheidenden Schritt zur Produktbildung bzw. zur Fortpflanzung der Kette stellt der **ET** zwischen **NDI-RA** und Diethyl- α -bromomalonat **6** (Schritt **3**) dar. Dieser Löschungsprozess wurde in einer TA-Löschungsstudie mit Diethyl- α -bromomalonat **6** in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht (**Tabelle 9**).

Tabelle 9: TA-Löschungsstudie des NDI-A mit Diethyl- α -bromomalonat **6** in variierenden Konzentrationen (λ_{exc} 380 nm).

		6 [mM]	$\tau(\text{S}_1)$ [ps]	$\tau(\text{RA-S}_1)$ [ps]	$\tau(\text{T}_1)$ [ns]	$\tau(\text{RA-T}_1)$ [μs]
#1	1.2 mM NDI in DCM/DMF 4:1	-	6.0	11.5	628	62.7
#2		50	7.6	15.9	578	62.5
#3		100	7.0	16.6	565	59.9
#4		250	7.3	16.9	560	55.3

Es wird beobachtet, dass sich die Lebensdauern des Singulettzustandes sowie des RA, welches durch Löschung des Singulettzustands entsteht (RA-S_1) in Anwesenheit von **6** etwas verlängert sind, sich mit zunehmender Konzentration an **6** jedoch nicht ändern.

Aus der Abnahme der Lebensdauer des Triplettts und des Triplett-RA (RA-T_1) mit steigender Konzentration kann man folgern, dass Diethyl- α -bromomalonat **6** durch

einen **ET** mit dem RA-T₁ gelöscht wird. Die Geschwindigkeitskonstante k_{ET} für diesen Prozess lässt sich zu $8.1 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bestimmen. In einer weiteren TA-Löschungsstudie wurden die einzelnen Reaktionsteilnehmer als mögliche Löschpartner hinzugegeben, um konkurrierende Prozesse zu ermitteln (**Tabelle 10**).

Tabelle 10: Spektral-zeitliche Daten zur Dynamik des unsubstituierten NDI-A in verschiedenen Reaktionsmischungen der photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal **12**. T₁→RA wird über den Quotienten der Konzentrationen der Spezies bestimmt, welche wiederum durch den GSB und die ESA des RA ermittelt werden können.

		12	6	<i>Lutidin</i>	2	<i>DMF</i>	τ_{T1}	τ_{RA}	$T_1 \rightarrow RA$
		[mM]	[mM]	[mM]	[mM]	[M]	[ns]	[μ s]	[%]
#1	1.2 mM NDI in DCM λ_{exc} 380 nm	-	-	-	-	-	642	-	-
#2		500	-	-	-	-	634	-	-
#3		-	250	-	-	-	555	-	-
#4		-	-	500	-	-	512	-	-
#5		-	-	-	50	-	574	-	-
#6		-	-	-	-	3.24	572	68.6	8.9
#7		-	-	500	50	-	493	45.0	20.1
#8		500	-	500	50	-	234	65.5	41.2
#9		-	-	500	50	3.24	296	17.1	52.5
#10		500	-	500	50	3.24	173	39.4	56.4

In Anwesenheit von Octanal **12**, Diethyl- α -bromomalonat **6**, Lutidin sowie des MACMILLAN-Katalysators **2** wird die Lebensdauer des T₁ zwar reduziert, jedoch wird kein Signal des Radikalanions beobachtet, was bedeutet, dass kein **ET** zwischen diesen Substanzen und ³NDI* stattfindet (**#1 - #5**). DMF löscht den Triplettzustand des **NDI** zum Radikalanion (**#6**), jedoch nur mit einer Ausbeute von 9 %.

Weiterhin beobachtet man eine Löschung des Triplets in Anwesenheit von Lutidin und des MACMILLAN-Katalysators **2** in reinem DCM. Lutidin wirkt in der Reaktion als Base und aktiviert den Organokatalysator durch Deprotonierung. Diese Spezies verursacht einen **ET** mit einer Ausbeute von 20 % (**#7**). Zugabe von Octanal **12** zu dieser Mischung (**#8**) sorgt für eine Bildung der Enamin-Spezies **3**, welche den Triplettzustand in einer Ausbeute von 40 % zum Radikalanion löscht (Initiierungsschritt im Mechanismus, **Abbildung 39**). Bei zusätzlicher Anwesenheit von DMF in beiden Mischungen (**#9** und **#10**) wird die Löschung des Triplettzustands zu RA mit > 50 % effektiver. Dabei wird jedoch auch die Lebensdauer des RA verringert, was auf eine Reaktion des RA mit dem Enamin bzw. dem aktivierten Organokatalysator hindeutet.

Um die Geschwindigkeitskonstanten der Löschprozesse vergleichen zu können, damit Aussagen über die Initiierung der Katalyse getroffen werden können, wurden TA-Löschungsstudien mit unterschiedlichen Konzentrationen des Enamins **3** in An- und Abwesenheit von DMF durchgeführt (**Tabelle 11**, **Tabelle 12**). Die Messungen wurden 20 min nach Mischung der Substanzen durchgeführt, um die Einstellung des Gleichgewichts auf die Enamin-Seite sicherzustellen ($K_{eq} \sim 8 \cdot 10^{-3}$)^[157].

Tabelle 11: TA-Löschungsstudie von NDI-A bei variierenden Enamin-Konzentrationen (λ_{exc} 380 nm) in Abwesenheit von DMF.

		12	6	<i>Lutidin</i>	2	<i>DMF</i>	3	τ_{T1}	τ_{RA}	$T_{I \rightarrow RA}$
		[mM]	[mM]	[mM]	[mM]	[M]	[mM]	[ns]	[μ s]	[%]
#8	1.2 mM	500	-	500	50	-	11.79	234	65.5	41.2
#11	NDI	800	-	500	50	-	14.53	218	54.4	40.9
#12	in DCM	1200	-	500	50	-	17.23	199	49.4	38.8

Tabelle 12: TA-Löschungsstudie von NDI-A bei variierenden Konzentrationen des Enamins **3** (λ_{exc} 380 nm) in Anwesenheit von DMF.

		12	6	<i>Lutidin</i>	2	<i>DMF</i>	3	τ_{T1}	τ_{RA}	$T_{I \rightarrow RA}$
		[mM]	[mM]	[mM]	[mM]	[M]	[mM]	[ns]	[μ s]	[%]
#10	1.2 mM	500	-	500	50	3.24	11.79	173	39.4	56.4
#13	NDI	800	-	500	50	3.24	14.53	149	30.6	52.3
#14	in DCM	1200	-	500	50	3.24	17.23	136	30.2	52.6

Es wird beobachtet, dass in beiden Fällen die Lebensdauer des ³NDI* mit steigender Enamin-Konzentration abnimmt. Zudem werden geringere RA-Ausbeuten aus ³NDI* beobachtet. Um die Geschwindigkeit des Prozesses in An- und Abwesenheit von DMF vergleichen zu können, wurden die Geschwindigkeitskonstanten k_{qT} bestimmt (**Abbildung 74**). DMF bewirkt eine geringe Beschleunigung der Löschung des ³NDI*.

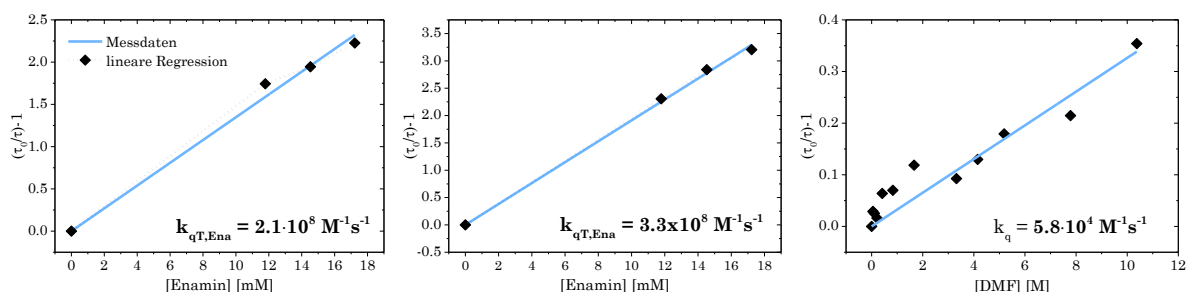


Abbildung 74: Auftragung der Enamin-Konzentration gegen die Änderung der Lebensdauer des ³NDI* zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des ET-Prozesses in Abwesenheit von DMF (*links*) und Anwesenheit von DMF (*Mitte*). Auftragung der DMF-Konzentration gegen die Änderung der Lebensdauer des ³NDI* zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten des ET-Prozesses (*rechts*).

Die Löschung des $^3\text{NDI}^*$ durch das Enamin **3** ist dabei bedeutend schneller als die Löschung durch DMF ($k_{qT,Ena} \gg k_{qT,DMF}$), weswegen die Initiierung der Katalyse im Wesentlichen in Folge der Löschung des angeregten **NDI** im Triplettzustand durch das Enamin **3** im Sinne einer SOMO-Katalyse verursacht wird, wobei das Enamin jedoch verbraucht wird. Dieser Mechanismus der Initiierung des katalytischen Zyklus wurde in den mechanistischen Arbeiten zu dieser dualen photoredoxkatalytischen α -Alkylierung vorgeschlagen^[7, 97, 157], aber bisher nicht nachgewiesen.

Weiterhin wurden TA-Löschungsstudien unter den Bedingungen der synthetischen Katalysen (**Tabelle 8, #4 und #5**) durchgeführt (**Tabelle 13**).

Tabelle 13: TA-Löschungsstudie von NDI-A unter Bedingungen der katalytischen Experimente (λ_{exc} 380 nm) in An- und Abwesenheit von DMF.

		12	6	<i>Lutidin</i>	2	<i>DMF</i>	τ_{T1}	τ_{RA}	$T_{I \rightarrow RA}$
		[mM]	[mM]	[mM]	[mM]	[M]	[ns]	[μ s]	[%]
#15	1.2 mM	500	250	500	50	-	214	8.85	47.7
#16	NDI in DCM	500	250	500	50	3.24	150	6.26	69.9

Es wird beobachtet, dass sowohl in reinem DMF sowie in reinem DCM der Löschungspfad zum **NDI-RA** aktiv ist. Dies bedeutet, dass in beiden Lösungsmitteln der Umsatz zum Produkt – entweder über eine folgende Radikalkette oder über einen katalytischen Zyklus – ermöglicht wird. Dennoch ist in reinem DCM synthetisch kein Umsatz detektierbar. Der Umsatz funktioniert jedoch in DMF sowie in Mischungen, die DMF enthalten. Es wird vermutet, dass dies jedoch nicht auf die Fähigkeit von DMF zur Reduktion von $^3\text{NDI}^*$ zurückzuführen ist, da dieser Prozess relativ langsam gegenüber der Enamin-Löschung ist. Viel eher wird aufgrund der nachfolgend beschriebenen Beobachtungen vermutet, dass ein Löslichkeitsproblem in der Katalyse in DCM vorliegt. In den TA-Messungen wurde beobachtet, dass die Intensität der ESA mit jedem Durchlauf in DCM abnimmt (**Abbildung 75**). In Mischungen mit DMF kann dies hingegen nicht beobachtet werden. Eine Komponente, welche in Folge der Anregung erzeugt wird und an der Produktbildung beteiligt ist, fällt in DCM offenbar aus, was die Pumpenenergie in der TA verringert, sich in einer Intensitätsabnahme der ESA äußert und in synthetischen Experimenten in DCM den Umsatz zu Produkt vermindert. Es ist zu vermuten, dass es sich dabei um ein Derivat des MACMILLAN-Katalysators (**2, 3, 4**)

handelt. Ein ausbleibender Umsatz zum Produkt wurde auch für andere **cNDI** (solche die Reaktion in DMF oder Mischungen katalysieren) in DCM beobachtet.

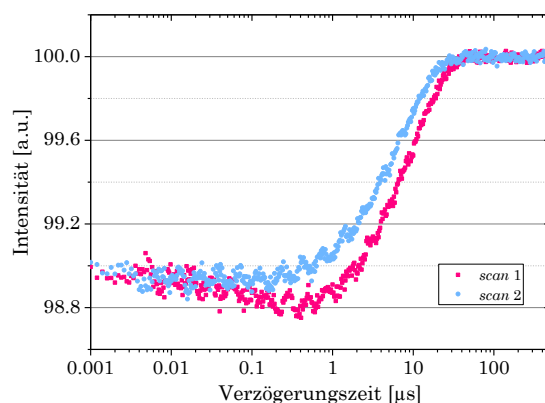


Abbildung 75: Abnahme der Pumpenergie zwischen aufeinanderfolgenden TA-Messungen mit der synthetisch-katalytischen Reaktionsmischung in reinem DCM.

Zur genaueren Studie der Abgrenzung zwischen Radikalkette und Katalysezyklus auf dem Weg zum Reaktionsprodukt wurde in TA-Messungen mit synthetischen Mischungen die Konzentration an Diethyl- α -bromomalonat **6** variiert, aufgrund dessen vermuteter Beteiligung an der radikalischen Kettenfortpflanzung (**Tabelle 14**).

Tabelle 14: TA-Löschungsstudie des NDI-A unter Bedingungen der katalytischen Experimente (λ_{exc} 380 nm) bei variierender Konzentration von Diethyl- α -bromomalonat **6**.

		12	6	<i>Lutidin</i>	2	<i>DMF</i>	τ_{T1}	τ_{RA}	$T_{I \rightarrow RA}$
		[mM]	[mM]	[mM]	[mM]	[M]	[ns]	[μ s]	[%]
#16	1.2 mM	500	250	500	50	3.242	150	6.26	69.9
#17	NDI	500	500	500	50	3.242	166	4.98	63.1
#18	in DCM	500	800	500	50	3.242	178	3.42	56.2

Es wird beobachtet, dass mit zunehmender Konzentration an Diethyl- α -bromomalonat **6** die Lebensdauer des Triplettzustands ansteigt, während die Lebensdauer des Radikalanions und auch die RA-Ausbeute absinkt. Wie oben beschrieben, beobachtet man jedoch in einer Mischung von **NDI** und Diethyl- α -bromomalonat **6** ohne die restlichen Reaktionsteilnehmer dem entgegengesetzt eine Verringerung der Triplettlebensdauer mit steigender Konzentration an **6** (**Tabelle 9**). Dies lässt sich mit dem im Rahmen dieser Arbeit für Ru(bpy) $_3^{2+}$ vorgeschlagenen Mechanismus (**Kapitel 4**, relevanter Ausschnitt in **Abbildung 76**) unter Inhibierung der Radikalkette durch die *PRK-Spezies erklären.

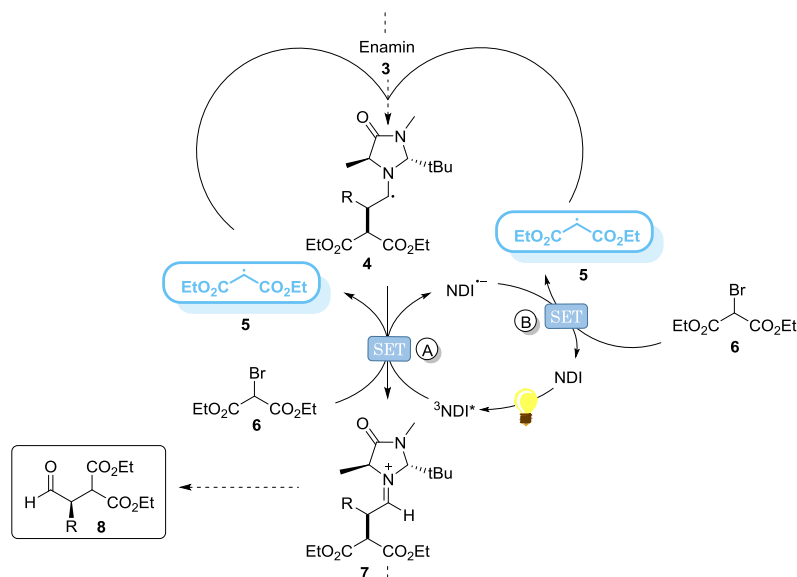


Abbildung 76: Ausschnitt des Mechanismus der Radikalketteninhibierung durch die angeregte PRK-Spezies für die duale photoredoxorganokatalytische α -Alkylierung von Octanal.

Diethyl- α -bromomalonat **6** und der *PRK konkurrieren dabei im **SET A** um das α -Aminoradikal **4**. In Folge einer Erhöhung der Malonatkonzentration ist die Wahrscheinlichkeit, dass das α -Aminoradikal **4** eher mit **6** reagiert höher, was sich gleichermaßen in einer Erhöhung der Lebensdauer des $^3NDI^*$ sowie in einer geringeren RA-Ausbeute äußert. Die Erhöhung der Konzentration an Diethyl- α -bromomalonat **6** hat dabei gleichermaßen einen direkten Einfluss auf die Lebensdauer des Radikalanions, da das Malonat im **SET B**-Prozess mit dem RA vermehrt reagiert, wodurch man die Verringerung der Lebensdauer des RA in der transienten Absorptionsmessung der synthetischen Mischung aller Substanzen beobachtet.

Nach dem Mechanismus von YOON^[157] sollte die Lebensdauer der angeregten **PRK**-Spezies sowie die RA-Ausbeute unbeeinflusst von einer Erhöhung der Konzentration an Diethyl- α -bromomalonat **6** bleiben (**Abbildung 30**). Der höhere Umsatz bei einem Experiment aus der Gruppe von YOON unter Zugabe von *N,N'*-Dimethyl-*p*-toluidin als Löscher für $^*Ru(bpy)_3^{2+}$, welches im Zusammenhang mit dem postulierten Mechanismus in **Kapitel 4** vorgestellt wurde, ist demnach nicht, wie dort interpretiert, auf eine Verbesserung der Effizienz der Ketteninitiierung zurückzuführen. Vielmehr verursacht vermutlich eine niedrigere Konzentration der angeregten **PRK**-Spezies (in Folge der Anwesenheit eines Löschers), dass das α -Aminoradikal **4** den **SET A** vorrangig mit Diethyl- α -bromomalonat **6** eingeht, wodurch der produktbildende Reaktionspfad vorrangig durch die Radikalkettenfortpflanzung getragen wird.

7.1.2 Kernsubstituierte Naphthalindiimide

Um ein klareres Bild über den photoredoxkatalytischen Wert der **Naphthalindiimide** für diese Reaktion zu erhalten, wurden **cNDI** eingesetzt, deren Absorption weiter im sichtbaren Bereich liegt, um eine Überlagerung durch die Enaminsensibilisierung ausschließen zu können, da das unsubstituierte **NDI** nicht selektiv angeregt werden kann und damit keinen besonderen synthetischen Wert für die betrachtete α -Alkylierung von Octanal bietet.

7.1.2.1 Synthetische Experimente

Die **kernsubstituierten Naphthalindiimide** mit signifikanten Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Spektrums wurden in Experimenten zur photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal unter den Bedingungen in **Abbildung 77** eingesetzt.

Es wurden je nach Absorptionseigenschaften der **cNDI** passende LED zur Belichtung ausgewählt. Daneben wurden alle **cNDI** in katalytischen Experimenten als Vergleich mit haushaltsüblichen Weißlichtlampen (*compact fluorescent lamp/CFL*) in Volumenbelichtungsexperimenten (*batch*) und in einem Durchflussreaktor (*flow*) belichtet.

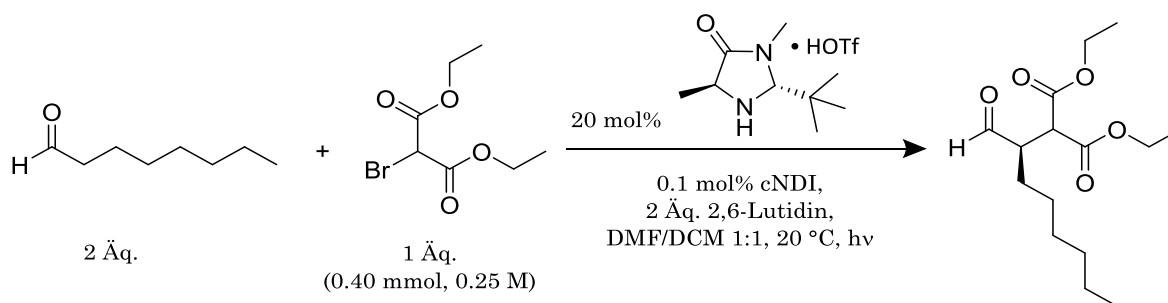


Abbildung 77: Reaktionsbedingungen der photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal in Anwesenheit verschiedener **cNDI**.

Die verwendete CFL zeigt die intensivste Emission im Bereich von 550 nm mit weiteren weniger intensiven Emissionspeaks bei 405 nm, 435 nm sowie 615 nm. Da in einem Kontrollexperiment unter Abwesenheit eines **cNDI** in der Reaktionsmischung in Folge einer Belichtung mit der verwendeten CFL kein Umsatz von Diethyl- α -bromomalonat **6** detektiert werden konnte, wurde davon ausgegangen, dass die Produktbildung *via* dichotomer Enaminkatalyse in diesen Experimenten nicht stattfindet (**Tabelle 15, #19**).

Tabelle 15: Übersicht der katalytischen Experimente zur Erprobung der cNDI in der photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal unter Variation der Belichtungsquellen. *ee* in Fällen einer Produktbildung >81%.

		<i>Variation der Bedingungen</i>	<i>Ausbeute</i> [%]	<i>Umsatz</i> [%]
<i>Amino₂-cNDI-A</i>	#1	2x 637 nm LED, 18 h	<1	<1
	#2	2x 597 nm LED, 18 h	43	46
	#3	2x 520 nm LED, 18 h	69	77
	#4	CFL, 18 h <i>batch</i>	55	58
	#5	CFL, 1 h <i>flow</i>	90	95
<i>Amino₃-cNDI</i>	#6	2x 597 nm LED, 18 h	<1	<1
	#7	CFL, 18 h <i>batch</i>	35	37
	#8	CFL, 1 h <i>flow</i>	25	28
<i>Amino₄-cNDI</i>	#9	2x 637 nm LED, 18 h	10	<1
	#10	CFL, 18 h <i>batch</i>	24	26
	#11	CFL, 1 h <i>flow</i>	34	39
<i>Br₂Amino₂-cNDI</i>	#12	2x 530 nm LED, 18 h	3	9
	#13	2x 468 nm LED, 18 h	32	45
	#14	CFL, 18 h <i>batch</i>	43	45
	#15	CFL, 1 h <i>flow</i>	63	79
<i>Br₄-cNDI</i>	#16	2x 405 nm LED, 18 h	<1	27
	#17	CFL, 18 h <i>batch</i>	36	40
	#18	CFL, 1 h <i>flow</i>	26	39
<i>ohne NDI</i>	#19	CFL, 18 h <i>batch</i>	<1	<1

Allgemein lässt sich sagen, dass Belichtungen mit intensivem Weißlicht (CFL) höhere Umsätze bewirken als die Belichtungen mit LED. Es wird eine Beschleunigung des Umsatzes in Durchflussreaktoren beobachtet. Der verwendete Reaktor hatte ein gesamtes Volumen von 18 mL; die Durchflussrate wurde entsprechend gewählt, dass die Reaktionslösung eine Verbleibzeit im Reaktor unter kontinuierlicher Belichtung von einer Stunde hatte. Eine allgemein bekannte und auch bei diesem System auftretende Problematik der Photochemie ist die begrenzte Eindringtiefe des Lichtes in das bestrahlte Medium. In einem Flüssigkeitsvolumen erreicht die Strahlung in der Regel nur die äußere Schicht ($\sim \mu\text{m}$), der Großteil des Volumens bleibt unbelichtet. Dies führt

selbst bei einer guten Durchmischung der belichteten Lösung dazu, dass oftmals sehr lange Belichtungsdauern nötig sind, um vernünftige Umsätze zu erzielen.^[160, 283] Durchflussreaktoren ermöglichen ein wesentlich höheres Oberflächen/Volumen-Verhältnis und steigern so die Effizienz der Belichtung. Dies ist besonders im Hinblick auf die Ökonomie der Katalyse und spätere Anwendungen in der Industrie auf größeren Skalen von Bedeutung. Die höheren Umsätze in Folge der CFL-Belichtung gegenüber LED-Belichtung werden sicherlich zum Großteil durch die wesentlich höhere Intensität des Anregungslichtes verursacht. Dennoch erklärt dies nicht, wieso die **cNDI** trotz guter Überlappung der Absorptionsbanden mit den LED-Emissionen selbst nach langen Belichtungsdauern nur sehr geringe Umsätze bewirken (**Abbildung 78**).

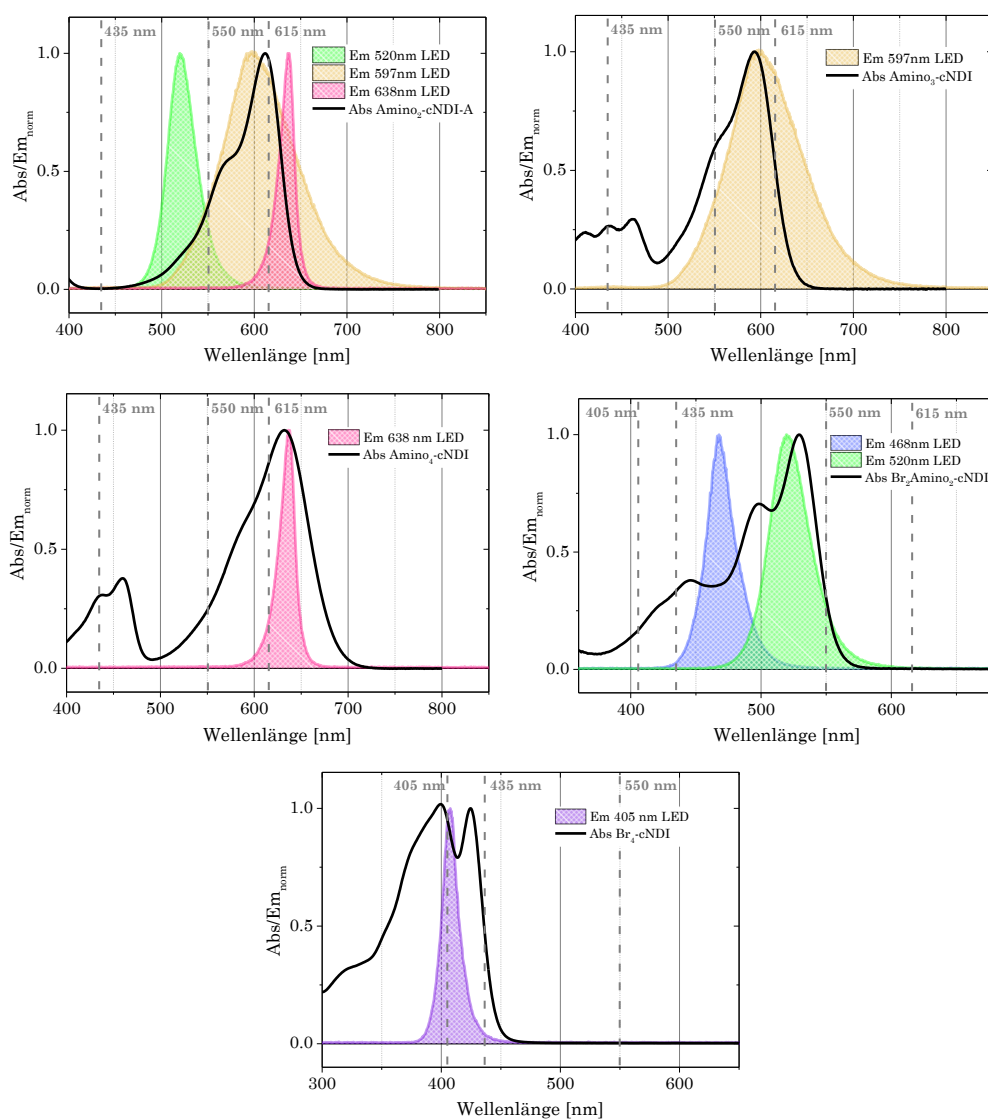


Abbildung 78: Graphische Darstellung der qualitativen Überlappung zwischen den Absorptionsspektren von Amino₂-cNDI-A (oben links), Amino₃-cNDI (oben rechts), Amino₄-cNDI (Mitte links), Br₂Amino₂-cNDI (Mitte rechts), Br₄-cNDI (unten) mit den Emissionen der in den Belichtungsexperimenten in Tabelle 15 eingesetzten Lichtquellen. Die vertikalen grauen Linien markieren die intensivsten Emissionspeaks der verwendeten CFL.

Es wurde beobachtet, dass die Emissionslinien der CFL meist in den hochenergetischen Schultern der Absorptionsbanden der **cNDI** liegen, wobei bessere Umsätze erzielt werden gegenüber einer Anregung im Bereich des Absorptionsmaximums bzw. in der niederenergetischen Seite der Absorptionsbande des jeweiligen **cNDI**. Dies lässt sich gerade auch an den Umsätzen von **Amino₂-cNDI-A** (Tabelle 15, #1 - #3) und **Br₂Amino₂-cNDI** (Tabelle 15, #12 - #13) beobachten, die bei einer niedrigeren Anregungswellenlänge höhere Produktausbeuten liefern gegenüber einer Anregung in der Nähe des Absorptionsmaximums.

Zur Beurteilung, ob das beobachtete Phänomen schnellerer Umsätze auf die bloßen Intensitätsunterschiede zwischen CFL- und LED-Belichtung zurückzuführen sind oder ob der Reaktionsumsatz empfindlich auf die spektrale Komposition der Emissionslinien reagiert, wurden in Experimenten mit **Amino₂-cNDI-A** als **PRK** fünf verschiedene LED als Belichtungsquellen eingesetzt (Abbildung 79) und genauer verglichen, wobei jeweils die zeitliche Evolution der Ausbeute aufgenommen wurde (Abbildung 80).

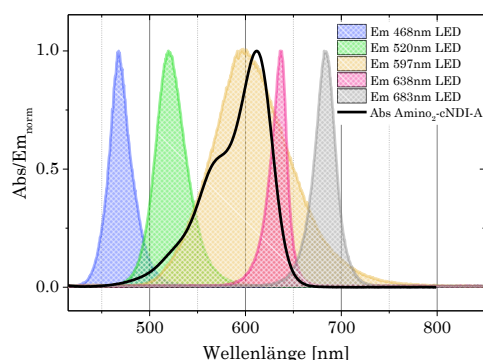


Abbildung 79: Graphische Darstellung der qualitativen Überlappung zwischen der Absorption von Amino₂-cNDI-A mit den Emissionsspektren eingesetzter LED mit Emissionsmaxima bei 468 nm, 520 nm, 597 nm, 638 nm und 683 nm.

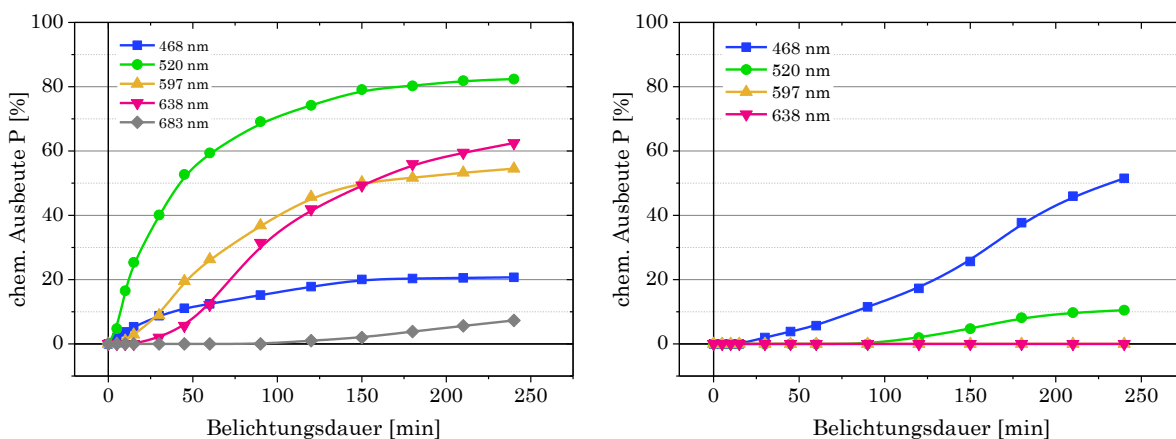


Abbildung 80: Graphische Darstellung der Produktausbeute bei Anregung mit verschiedenen Wellenlängen in Anwesenheit des Amino₂-cNDI-A (*links*) sowie in Abwesenheit eines PRK (*rechts*) (B-Spline-Anpassung der Messdaten).

Die Experimente in **Abbildung 80** wurden unter den Reaktionsbedingungen aus **Abbildung 77** durchführt. Einzige Änderung gegenüber den dort genannten Bedingungen war die Änderung des Lösungsmittels zu reinem DMF.

Es wurden jeweils die Umsätze der Hintergrundreaktion durch dichotome Enaminkatalyse, also in Abwesenheit eines **cNDI**, aufgenommen, wobei nur im Falle der Belichtung bei 467 nm eine wesentliche Hintergrundreaktion detektiert werden konnte (**Abbildung 80**). Es wurde beobachtet, dass die Belichtung bei 520 nm in Anwesenheit des **Amino₂-cNDI-A** sowohl einen schnelleren Umsatz als auch insgesamt eine höhere Produktausbeute verursacht. Die qualitative Überlappung der LED-Emissionen zeigt für die 597 nm-LED die höchsten Extinktionen des **Amino₂-cNDI-A**, dennoch wird eine Bevorzugung der photoredoxkatalysierten Produktbildung bei 520 nm-Anregung ermittelt.

Das Phänomen der beobachteten spektralen Sensitivität der photoredoxkatalytischen Produktbildung erscheint nicht trivial erklärbar, weswegen weitere Experimente durchgeführt wurden, um die Ursachen der Beobachtung weiter zu ergründen. Dazu war es außerdem nötig sicherzustellen, dass sich nicht die Effekte von Wellenlänge und Intensität der Anregungsquellen überlagern, da die verschiedenen LED bei der verwendeten Belichtungsapparatur unterschiedliche Intensitäten (in der Größenordnung zwischen 3 und 20 mW) aufweisen und der Unterschied in den chemischen Ausbeuten in den bloßen Intensitätsunterschieden bei den verschiedenen Wellenlängen begründet sein könnte. Am verwendeten synthetischen Belichtungsreaktor gibt es keine Möglichkeit die Strahlungsleistungen der LED zu kontrollieren. Es wurden daher Messungen der **RQY** mit verschiedenen Anregungswellenlängen bei konstanter Strahlungsleistung sowie konstanter Wellenlänge bei unterschiedlichen Leistungen beispielhaft mit zwei **cNDI** als **PRK** durchgeführt.

7.1.2.2 Messung der Reaktionsquantenausbeuten

Für die Messungen der **RQY** wurde das QYDS verwendet.^[142] Da die Solarzelle verschiedene Empfindlichkeiten gegenüber verschiedenen Spektralbereichen aufweist, wurde sie für jede eingesetzte Anregungswellenlänge kalibriert. Es wurden dieselben Bedingungen wie in den **cNDI**-Experimenten am synthetischen Belichtungsreaktor in reinem DMF gewählt (**Abbildung 77**). Zudem wurden die tatsächlichen Emissionswellenlängen für die einzelnen LED in entsprechender Geometrie und Strahlungsleistung vermessen.

Amino₂-cNDI-A als PRK

Die Katalysen mit dem diaminosubstituierten **Amino₂-cNDI-A** als **PRK** zeigten bei einer konstanten Strahlungsintensität von 12 mW und variierenden Anregungswellenlängen von 534 nm, 618 nm sowie 636 nm unterschiedliche Umsatzverläufe und **RQY** in Abhängigkeit der Wellenlänge des anregenden Lichtes (**Abbildung 81**). Ähnlich wie bei den synthetischen Experimenten kann die effizienteste Produktbildung für eine Anregungswellenlänge von 534 nm bei Anregung am unteren Ende der Schulter beobachtet werden. Die Anregungswellenlänge mit der besten Überlappung mit der Absorption des **PRK** erbrachte den geringsten Produktumsatz in der Messreihe.

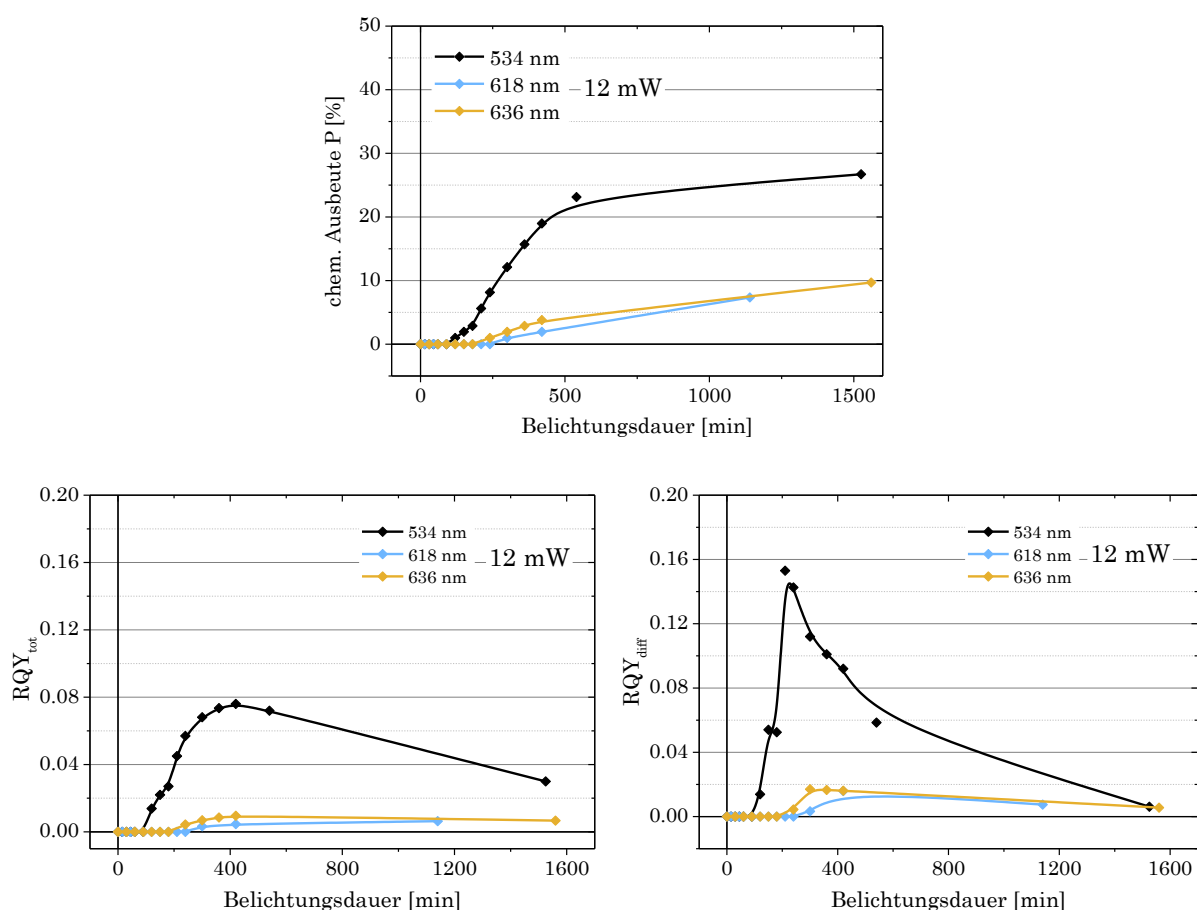


Abbildung 81: Resultate der RQY-Messungen der photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal mit Amino₂-cNDI-A bei 12 mW unter Variation der Anregungswellenlänge. *Oben:* Chemischer Umsatz in Abhängigkeit der Belichtungszeit. *Unten links:* RQY_{total} in Abhängigkeit der Belichtungszeit. *Unten rechts:* RQY_{diff} in Abhängigkeit der Belichtungszeit (B-Spline-Anpassung der Messdaten).

Ähnlich wie bei den **RQY**-Messungen mit $Ru(bpy)_3^{2+}$ in im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden (**Kapitel 4**) beobachtet man auch bei der Katalyse durch

Amino₂-cNDI-A eine Induktionsphase. Die **RQY** wurden bei einer Strahlungsleistung von 12 mW zu maximal **0.08** (RQY_{total}) bzw. **0.15** (RQY_{diff}) bestimmt.

Auch bei Variation der Anregungswellenlänge bei einer konstanten Strahlungsintensität von 2 mW wurde ein solcher Trend beobachtet (**Abbildung 82**).

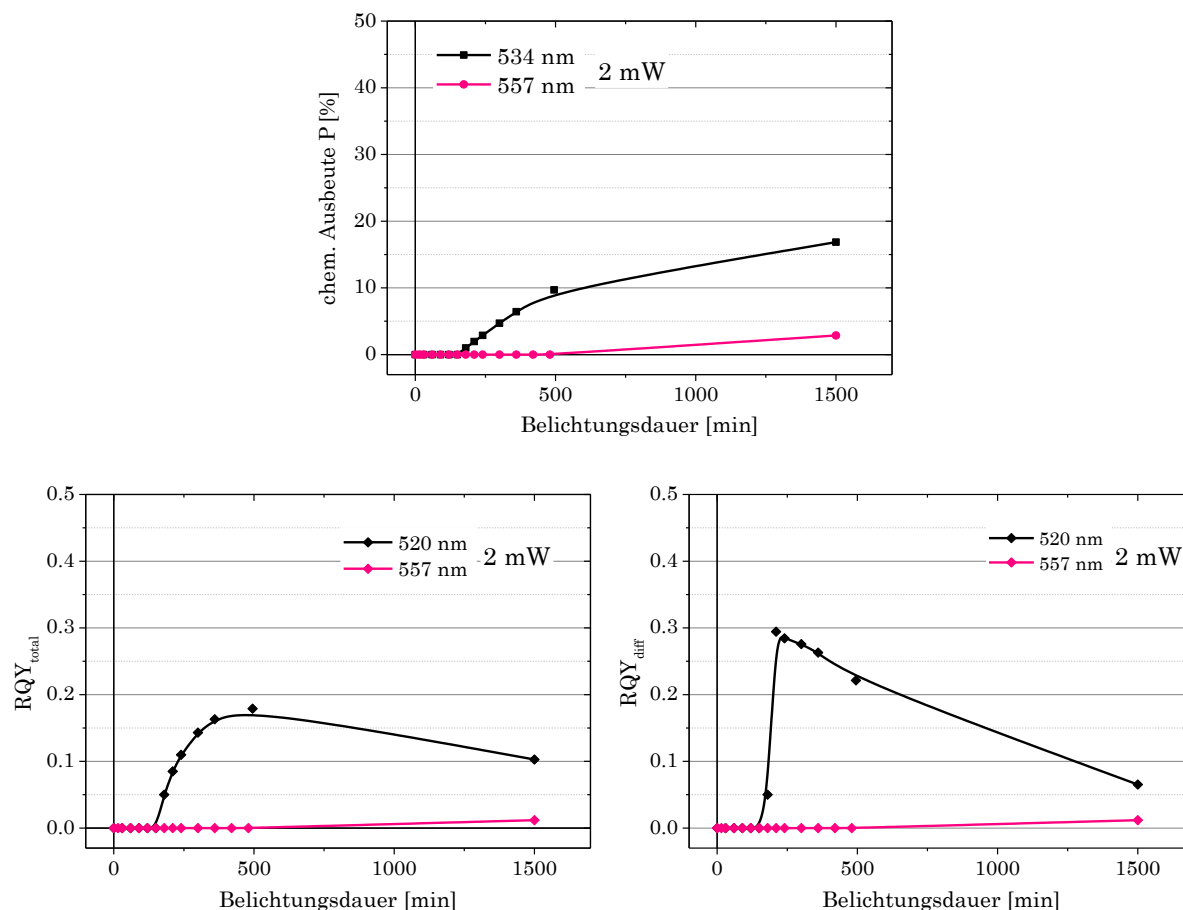


Abbildung 82: Resultate der RQY-Messungen der photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal mit Amino₂-cNDI-A bei 2 mW unter Variation der Anregungswellenlänge. *Oben:* Chemischer Umsatz in Abhängigkeit der Belichtungszeit. *Unten links:* RQY_{total} in Abhängigkeit der Belichtungszeit. *Unten rechts:* RQY_{diff} in Abhängigkeit der Belichtungszeit (B-Spline-Anpassung der Messdaten).

Bei einer Belichtung bei 534 nm findet ein mäßiger Umsatz statt, während bei einer Anregungswellenlänge von 557 nm nach 25 h Belichtungszeit nur Spuren des Produkts detektiert werden können. Die maximal gemessenen **RQY** bei einer Wellenlänge von 534 nm betragen 0.18 (RQY_{total}) bzw. 0.29 (RQY_{diff}) und liegen damit etwa doppelt so hoch wie die **RQY** bei einer Strahlungsleistung von 12 mW. Auch hier lässt sich eine Abhängigkeit von der Strahlungsleistung des anregenden Lichtes feststellen, da zu vermuten ist, dass der α -Alkylierung durch NDI-Katalyse ein sehr ähnlicher Kettenmechanismus zu Grunde liegt, auch wenn die gemessenen **RQY** letztendlich die Einheit nicht übersteigen. Für konkretere Aussagen hierzu müssen **RQY**-Messungen bei geringeren Strahlungsleistungen als 2 mW durchgeführt werden. In Anwesenheit von

$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ wurden bei 2 mW etwa um einen Faktor 20 höhere RQY_{max} gemessen ($\text{RQY}_{\text{total}}$ 3.07 und RQY_{diff} 6.12 nach 60 min bei 432 nm). Die Zusammenhänge zwischen Absorption des **Amino₂-cNDI-A**, Überlappung mit den LED-Emissionen (bei konstanter Strahlungsintensität für jede Wellenlänge) sowie maximal gemessene RQY sind für beide Strahlungsintensitäten in **Abbildung 83** zusammengestellt. Es lässt sich eine besondere Bevorzugung der Anregungswellenlänge von 534 nm erkennen, entgegen der (erweiterten) Regel von KASHA.

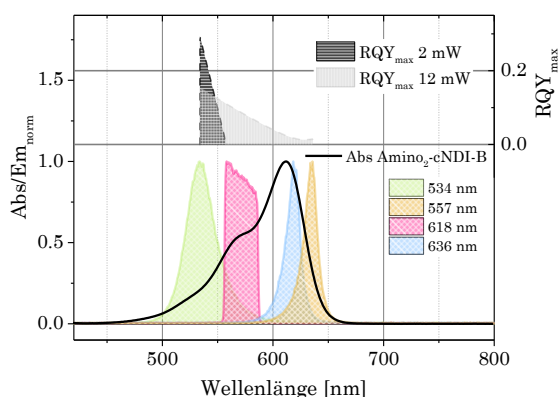


Abbildung 83: Graphische Darstellung der Wellenlängenabhängigkeit der maximalen RQY („photosensitization action spectrum/efficiency spectrum“^[284-287]) in Bezug auf Absorptionsspektrum des Amino₂-cNDI-A sowie die Emissionen der verwendeten LED.

In der transienten Absorption zeigt die Spezies zudem eine Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge, die bislang nicht vollständig gedeutet werden kann. Wie in **Kapitel 6** beschrieben, wird bei einer Anregungswellenlänge von 610 nm die Population eines unbekanntes, dunklen Zustandes beobachtet (transiente Absorption bei 617 nm, $\tau \sim 50$ ps). Dies stellt einen Verlustpfad für die Photonenenergie dar; dieser Energieverlust wurde auch in Folge einer Anregung bei 610 nm in einem Fluoreszenzanregungsspektrum beobachtet. Bei einer Anregungswellenlänge von 530 nm wird dieser kurzlebige Zustand hingegen nicht beobachtet und es dominiert direkt die ESA des Singulettzustandes, welcher mit 10 ns recht langlebig ist. Der Triplettzustand absorbiert sehr schwach und kann nur in Folge sehr hoher Pumpenergien (1 μJ , FWHM 200 μm) beobachtet werden. In Lösungsstudien mittels transientser Absorption wurde beobachtet, dass der langlebige Singulettzustand, nicht aber der Triplettzustand, mit Dimethylanilin (DMA) *via* **ET** zum RA gelöscht wird ($\lambda_{\text{exc}} = 612$ nm). Das entstehende RA ist mit einer Lebensdauer von ~ 70 ps jedoch vermutlich zu kurzlebig für eine Beteiligung an chemischen Folgeprozessen.

Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass es einen redoxaktiven Zustand der Spezies gibt, der nur über eine spezifische Schwingungsmode erreicht werden kann. Denkbar wäre beispielsweise eine Schwingungsbewegung eines Aminosubstituenten oder der Imidgruppe, welche die Wasserstoffbrückenbindung zwischen Carbonylsauerstoff und Proton des sekundären Aminosubstituenten schwächt. Infolgedessen kann sich der Aminosubstituent aus der Ebene drehen, wodurch ein **TICT**-Zustand mit verlängerter Ladungstrennung ermöglicht wird. Dieser Zustand würde dementsprechend abhängig von der Anregungswellenlänge in unterschiedlicher Effizienz erreicht werden.

Über einen solchen **TICT**-Zustand bei einem anderen **Amino₂-cNDI** wird von DORIA und FRECCERO berichtet (**Abbildung 84**).^[244] Der **TICT**-Zustand dieses **Amino₂-cNDI 13** wird durch einen tertiären Aminosubstituenten am Kern verursacht, welcher keine Wasserstoffbrücke zum Imidcarbonylsauerstoff ausbilden kann. Durch eine Protonierung des Substituenten wird eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ermöglicht, wodurch der Aminosubstituent in die Ebene gedreht wird und damit die Ausbildung des **TICT**-Zustands verhindert. Quantenchemische Rechnungen stützen deren Befund, dass der **TICT**-Zustand über den Singulettzustand des **Amino₂-cNDI 13** erreichbar ist. Optisch lässt sich der verhinderte **TICT**-Zustand bei **14** anhand einer Emission beobachten. Die **cNDI**-Spezies findet als pH-Sensor in der bildgebenden Zelldiagnostik Verwendung.

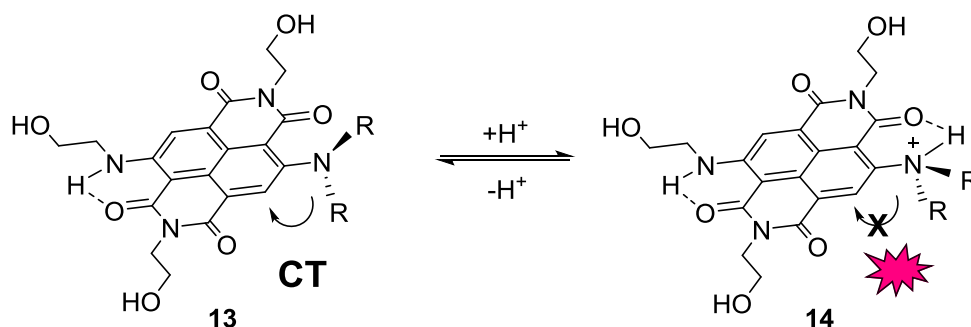


Abbildung 84: Beispiel eines **Amino₂-cNDI 13** mit pH-schaltbarem **TICT**-Zustand nach DORIA und FRECCERO.^[244]

Dem intensivsten Übergang der Absorption folgt nicht zwingend die ideale Photophysik für die gewünschte Anwendung. Eine Wellenlängenabhängigkeit innerhalb eines elektronischen Zustandes hat ihre Ursache in der Bevorzugung bestimmter Schwingungsmoden für spezifische Folgeprozesse. Spektrale Abhängigkeiten strahlender und nicht-strahlender photoinduzierter Prozesse verlaufen in gegenläufigen Trends. Wenn eine strukturelle Änderung im Molekül stattfindet, nimmt dies Einfluss

auf die Dynamik der Prozesse und man kann eine Bevorzugung in eine der beiden Richtungen beobachten.^[123] Im Falle des **Amino₂-cNDI-A** wird eine Erhöhung der **RQY** in Bereich zwischen 520 nm und 534 nm beobachtet und eine erhöhte **FQY** zwischen 560 nm und 590 nm (**Abbildung 85**). Der Bereich erhöhter Fluoreszenzquantenausbeuten entspricht in etwa der ersten Schulter auf der hochenergetischen Seite des Absorptionsmaximums. Die höchsten **RQY** werden bei Anregung in der ausklingenden zweiten Schulter beobachtet.

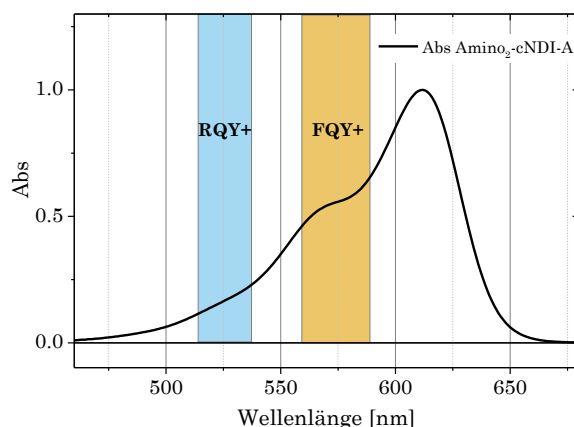


Abbildung 85: Spektrale Unregelmäßigkeiten der Fluoreszenz- und Reaktionsquantenausbeuten in Bezug auf die Absorption von Amino₂-cNDI-A.

Es ergibt sich ein Bild, in dem die Konkurrenz zwischen strahlenden und nicht-strahlenden Prozessen von bestimmten Schwingungsmoden abhängen, welche vermutlich in einen Zusammenhang mit der Ausbildung bzw. Unterdrückung eines **TICT-Zustand** durch Schwächung bzw. Verstärkung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung gebracht werden können. Für die Anwendung der **cNDI** als **PRK** bedeutet dies weiterhin, dass eine Bevorzugung nicht-strahlender Prozesse in den angeregten Zuständen der **cNDI** durch Suppression der intramolekularen Wasserstoffbrücke möglich wird. Ein **TICT-Zustand** mit einhergehender langlebiger Ladungstrennung wird demnach durch die Anbringung tertiärer Aminosubstituenten in den Kernpositionen favorisiert. **(Me₂N)₂-cNDI** bspw. zeigt eine ähnliche Absorption wie **Amino₂-cNDI-B**; in der Emission wird dagegen eine schwächere Fluoreszenz gegenüber den **Amino₂-cNDI** mit sekundären Aminosubstituenten detektiert (**Kapitel 6**). Zur Nutzung der **cNDI** als anpassbare, organische **PRK** ist daher nicht nur die gezielte Veränderung der stationären optischen und elektrochemischen Eigenschaften von Bedeutung, sondern ganz entscheidend auch der Schritt weiter zur Kontrolle über die Dynamik, d.h. die Persistenz der angeregten, potentiell redoxaktiven Zustände. **cNDI**

mit tertiären Aminosubstituenten scheinen für eine weitere Optimierung eine gute Basis zu legen zur Erzeugung von Zuständen mit andauernder Ladungstrennung und deren synthetischer Nutzung in der Photoredoxkatalyse.

BrAmino-cNDI als PRK

Es wurden **RQY**-Messungen unter Variation der Anregungswellenlänge bei konstanter Strahlungsintensität mit **BrAmino-cNDI** als **PRK** durchgeführt. Auch hier wird eine Induktionsphase beobachtet, die mit steigender Wellenlänge länger andauert und einen langsameren Reaktionsfortschritt nach sich zieht. Es wurde ebenfalls eine Wellenlängenabhängigkeit der **RQY** beobachtet (**Abbildung 86**), die sich jedoch anders ausprägt.

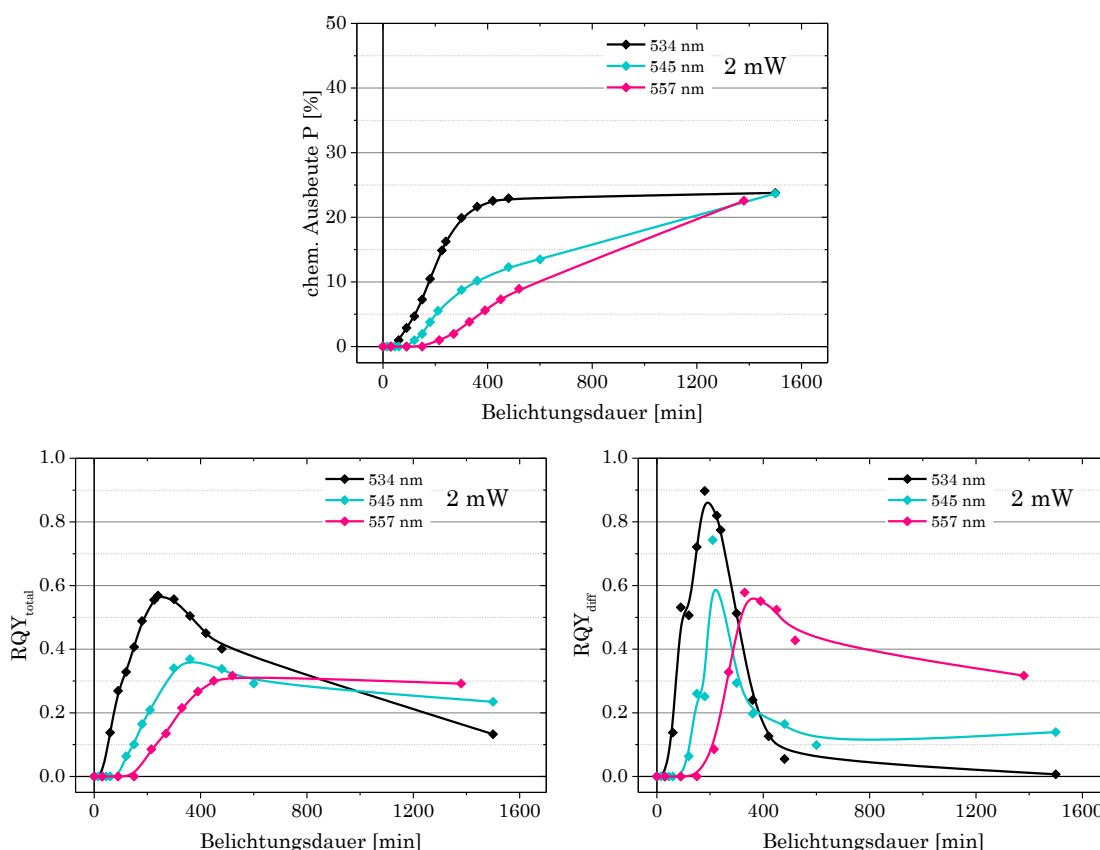


Abbildung 86: RQY-Messungen der photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal mit BrAmino-cNDI bei 2 mW unter Variation der Anregungswellenlänge. *Oben:* Chemischer Umsatz in Abhängigkeit der Belichtungszeit. *Unten links:* RQY_{total} in Abhängigkeit der Belichtungszeit. *Unten rechts:* RQY_{diff} in Abhängigkeit der Belichtungszeit (B-Spline-Anpassung der Messdaten).

Im Gegensatz zu **Amino₂-cNDI-A** nehmen die gemessenen **RQY** hier mit einer geringeren Übergangswahrscheinlichkeit der Anregungswellenlänge stetig ab, was nicht zwingend auf eine ausgeprägte spektrale Sensitivität hindeutet, sondern im

Zusammenhang mit der schlechten Überlappung zwischen **BrAmino-cNDI** und Emission der LED, also den Wahrscheinlichkeiten der Übergänge, stehen könnte (**Abbildung 87**). Der spektrale Verlauf der **FQY** zeichnet ebenfalls den Trend der Übergangswahrscheinlichkeiten nach (**Kapitel 6**).

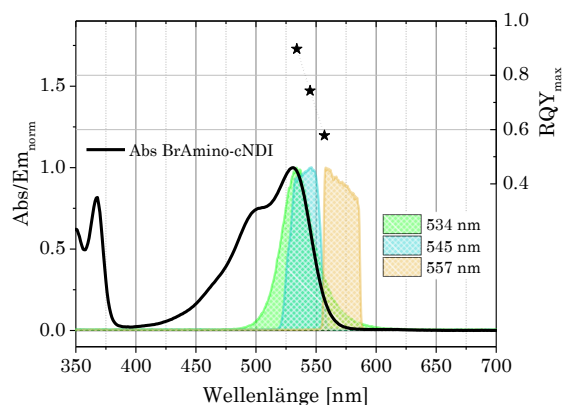


Abbildung 87: Graphische Darstellung der Wellenlängenabhängigkeit der maximalen RQY („photosensitization action spectrum/efficiency spectrum“) in Bezug auf die Absorption von **BrAmino-cNDI** sowie die Emissionen der verwendeten LED.

Die maximal gemessene RQY_{diff} von **0.90** liegt nahe an der Einheit und ist etwa um einen Faktor 3 höher als die maximale RQY_{diff} in Anwesenheit von **Amino₂-cNDI-A** bei vergleichbarer Anregungswellenlänge und –intensität (**Abbildung 88**).

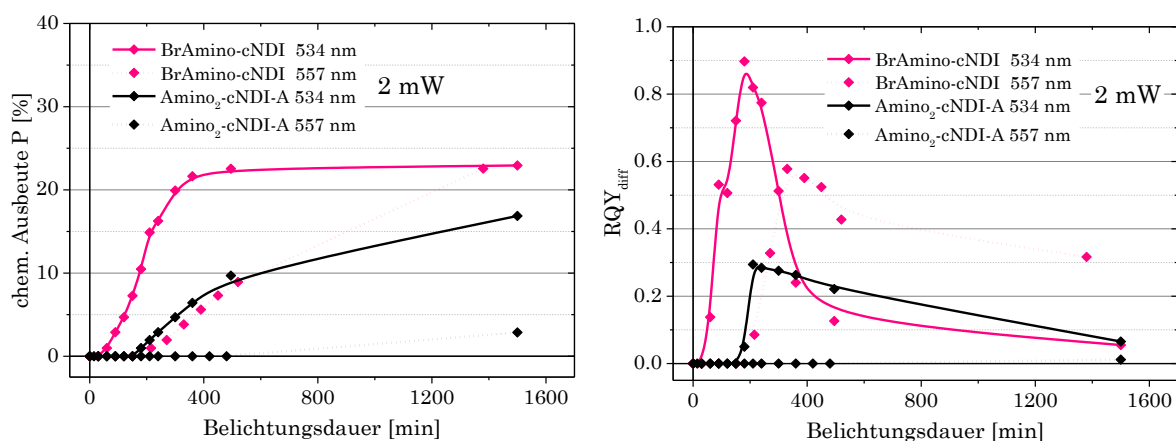


Abbildung 88: Vergleich der zeitlichen Entwicklung von chemischer Produktausbeute und RQY_{diff} von **Amino₂-cNDI-A** und **BrAmino-cNDI** bei Anregungswellenlängen von 534 nm bzw. 557 nm und einer Strahlungsintensität von 2 mW (B-Spline-Anpassung der Messdaten).

Dies bedeutet, dass **BrAmino-cNDI**, verglichen mit **Amino₂-cNDI-A**, die Reaktion effizienter katalysiert. Wie im Zusammenhang mit **Amino₂-cNDI-A** diskutiert, scheint die schlechte katalytische Effizienz mit der geringen Ausbeute sowie den kurzen Lebensdauern der redoxaktiven Zustände zusammenzuhängen. Durch die Anwesenheit

eines Schweratoms sind zum einen die Geschwindigkeitskonstanten für **ISC**-Prozesse höher, was zu höheren Triplettausbeuten führt. Zum anderen sind auch die Triplettlebensdauern der bromierten **cNDI** wesentlich höher (siehe Zusammenfassung), weswegen für **BrAmino-cNDI** eine bessere katalytische Effizienz zu erwarten ist.

Für ein ähnliches **BrAmino-cNDI** wurde von VAUTHEY eine spektrale Wellenlängenabhängigkeit der Fluoreszenzquantenausbeuten bei Anregung in die verschiedenen elektronischen Zustände des **cNDI** berichtet. In Folge einer Anregung in den S_2 -Zustand wurden **FQY** gemessen, die um einen Faktor 2 geringer sind gegenüber **FQY** in Folge einer Anregung in den S_1 -Zustand (anti-KASHA-Verhalten). Die Relaxation aus den S_2 -Zustand via **IC** zurück in den S_1 -Zustand ist langsam gegenüber einem konkurrierenden, ultraschnellen **ISC**-Prozess (< 200 fs) in einen energetisch ähnlichen Triplettzustand. Diese Beobachtung legt zudem die Vermutung nahe, dass bei **BrAmino-cNDI** in Folge einer Anregung in den S_2 -Zustand mit einer erhöhten photoredoxkatalytischen Reaktivität zu rechnen ist.

Für eine Anregung in den S_2 -Zustand ist es nötig, das **BrAmino-cNDI** mit Wellenlängen an der Grenze zum UV-Bereich (~ 380 nm) anzuregen. Die photoredoxorganokatalytische α -Alkylierung von Aldehyden, wie sie hier vorgestellt wurde, ist für eine nähere Untersuchung hierzu jedoch nicht gut geeignet, da die Photoredoxkatalyse durch externe **PRK** unterhalb von 400 nm Anregung von der dichotomen Enaminkatalyse überlagert wird. Dies verkompliziert die Interpretation gemessener Umsatzraten und Reaktionsquantenausbeuten, da das Reaktionsprodukt auf mehreren Wegen gebildet wird und sich verschiedene Effekte überlagern können und damit die Ableitung von Effekten einer S_2 -Anregung auf **RQY** bei **BrAmino-cNDI** nicht ermöglicht.

7.2 Oxidative Löschung: Trifluormethylierung von Aromaten

Die Einführung fluorierter Funktionalitäten in organisch-chemische Strukturen ist in der Entwicklung und Synthese pharmazeutischer Wirkstoffe und in der Agrochemie von besonderer Bedeutung, da Fluorsubstituenten in Folge induktiver Effekte einen einzigartigen Einfluss auf die meisten biologisch relevanten Eigenschaften chemischer Substanzen ausüben.^[288-291] Etwa 20 % der pharmazeutischen Wirkstoffe und 30 % der industriellen Agrochemikalien sind fluoriert (Stand 2011).^[288] Darunter sind viele Blockbuster, also Wirkstoffe, die jährlich weltweit einen Umsatz größer als eine Milliarde US-Dollar erzielen^[292], wie bspw. der Serotonin-Wiederaufnahmehemmer Fluoxetin oder auch Atorvastatin, das therapeutisch bei Hypercholesterinämie eingesetzt wird (**Abbildung 89**). Gerade die Trifluormethyl-Gruppe weist eine erhöhte Lipophilie sowie eine besondere Stabilität im Metabolismus auf.^[293-295]

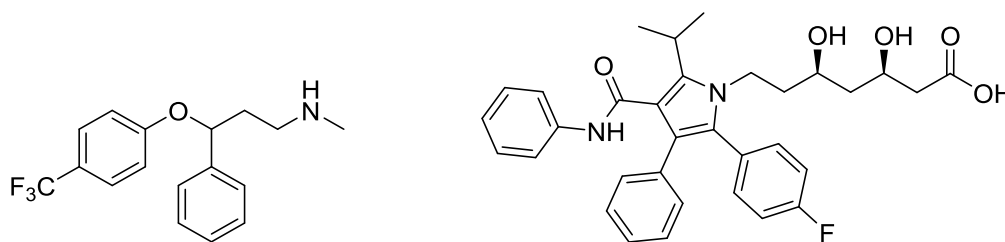


Abbildung 89: Links: Fluoxetin (Eli Lilly, Handelsnamen: Prozac® (USA) oder Fluctin® (Deutschland) und rechts: Atorvastatin (Warner-Lambert/Pfizer, Handelsnamen: Lipitor® bzw. Sortis®/Atorvalan® (Deutschland) als Beispiele für pharmazeutische Blockbuster mit einer fluorierten Funktionalitäten.

Die selektive Modifikation mit Fluor, Fluoralkylen und anderen fluorierten Funktionalitäten steht daher seit längerem im Fokus organischer Synthesechemiker.^[296-298] Klassische Kreuzkupplungsmethoden zur Einbringung von CF₃-Gruppen gelingen mit stöchiometrischen Mengen an Metallsalzen oder metallorganischen Komplexen, sind jedoch nicht universell anwendbar.^[299] Die synthetischen Probleme aus heutiger Sicht stellen daher die oft mäßigen Selektivitäten, die hohen Katalysatorbeladungsgrade sowie die hohen Kosten der Trifluormethylierungsreagenzien dar.^[300-301] Insbesondere für Funktionalisierungen in späten Stadien der Wirkstoffsynthese werden besonders milde Reaktionsbedingungen benötigt. 2009 wurde das erste Beispiel einer enantioselektiven photoredoxorganokatalytischen α -Trifluormethylierung von Aldehyden durch die Gruppe um MACMILLAN publiziert.^[91] 2011 folgte ein Bericht über eine direkte photoredoxkatalysierte Trifluormethylierung von unaktivierten Aromaten und Heteroaromaten.^[150] Da die photoredoxkatalytischen Syntheseprotokolle über SET-Prozesse verlaufen, sind solche Trifluormethylierungsreagenzien nötig, die

Vorstufen für CF_3 -Radikale darstellen. Als CF_3 -Quellen kommen CF_3I ^[302], $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ (Triflylchlorid)^[150, 283] oder auch UMEMOTO-Reagenzien (Dibenzo(trifluoromethyl)-heterolytische Salze)^[303] zum Einsatz.^[304] Diese sind jedoch meist verhältnismäßig teuer oder nicht in großen Maßstäben verfügbar, was einen großtechnischen Einsatz erschwert. STEPHENSON *et al.* ist es gelungen, Trifluoressigsäureanhydrid (TFAA) als vergleichsweise kostengünstiges Trifluormethylierungsreagenz (min. Faktor 50 günstiger gegenüber CF_3I und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$)^[305] in einem photoredoxkatalytischen Protokoll, unter Verwendung von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ als **PRK**, anzuwenden.^[9]

Ein Problem in der Verwendung von TFAA als CF_3 -Quelle stellt das hohe Oxidationspotential zur Decarboxylierung des TFA-Anions von +2.4 V *vs.* SCE dar. Dieser Prozess gelingt nur unter stark oxidativen Bedingungen, die von den meisten organischen Substraten und Lösungsmitteln nicht toleriert werden.^[306-307] Mit Hilfe eines elektronenarmen Redoxauxiliars, wie Pyridin-*N*-oxid (Py-*N*-ox), wird das Potential von TFAA in das elektrochemische Fenster von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ gebracht. Das Addukt kann somit die angeregte Rutheniumspezies oxidativ löschen und setzt dabei ein CF_3 -Radikal frei, welches, im Sinne einer redoxneutralen Photoredoxkatalyse, zum trifluormethylierten Aromaten als Reaktionsprodukt führt.^[188, 308] STERN-VOLMER-Löschungsexperimente zeigten eine Löschung der angeregten **PRK**-Spezies durch das Py-*N*-ox/TFAA-Addukt **15**, nicht aber durch die einzelnen Substanzen an sich.^[9]

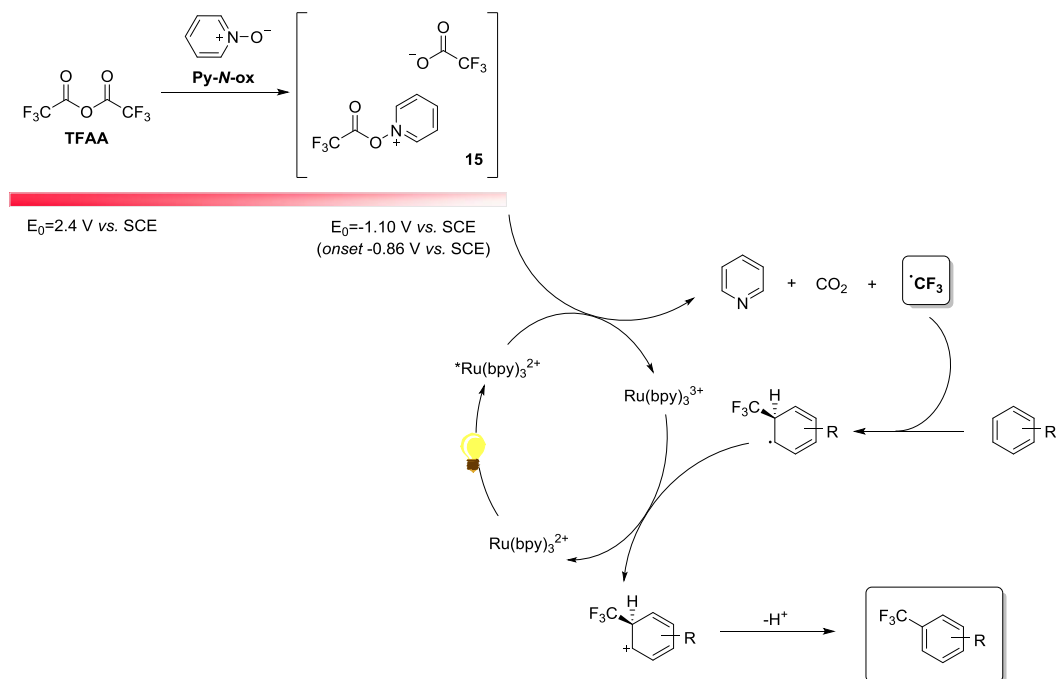


Abbildung 90: Konzept der photoredoxkatalysierten Trifluormethylierung mit TFAA und Pyridin-*N*-oxid als Redoxauxiliar.

Es ist bekannt, dass die Reaktion durch $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ sowie $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ bei einer Selektivität einfach trifluormethylierter Produkte katalysiert werden kann. Jedoch wurden in Anwesenheit organischer **PRK** (Eosin Y und Mes-Acr⁺) bisher keine oder nur Spuren an trifluormethylierten Reaktionsprodukten detektiert.^[9] Allgemein findet sich in der Literatur lediglich ein Beispiel einer metallfreien photoredoxkatalysierten α -Trifluormethylierung von Ketonen mit Eosin Y als **PRK** und $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ als CF_3 -Quelle.^[283] Aufgrund ihrer anpassbaren Redox Eigenschaften wurden **cNDI** als **PRK** in dieser direkten Trifluormethylierung unaktivierter Aromaten eingesetzt, um zu testen, ob auf diese Weise eine metallfreie, photoredoxkatalytische Version realisierbar ist. Zunächst wurde Mesitylen als Substrat gewählt, um die Eignung verschiedener **cNDI** als **PRK** für diese Reaktion unter vergleichbar milden Bedingungen wie im Falle der metallorganischen **PRK** zu prüfen (**Abbildung 91**).

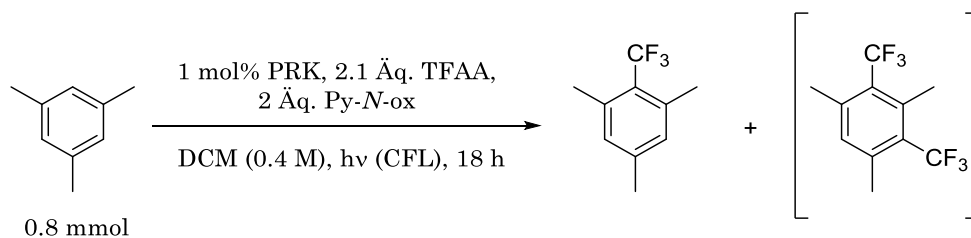


Abbildung 91: Reaktionsbedingungen der photoredoxkatalysierten Trifluormethylierung von Mesitylen mit $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ und verschiedenen **cNDI**.

Dabei ist zu beachten, dass die aminosubstituierten **cNDI** chemisch gegenüber TFAA, und damit unter den Reaktionsbedingungen, nicht inert sind, was sich rein optisch in einem Farbumschlag bei Zugabe von TFAA zu einer Lösung der **cNDI** äußert. Dabei findet eine Acetylierung an den freien NH-Gruppen des sekundären Amins statt. Nach Zugabe von TFAA wurde im Falle des **Amino₂-cNDI-B** quantitativ die monoacetylierte Spezies (**^{TFM}Ac**)**Amino₂-cNDI** gefunden; im Falle von **Amino₄-cNDI** die diacetylierte Spezies (**^{TFM}Ac**)**Amino₄-cNDI** (MALDI-MS, Absorption, **Abbildung 92**).

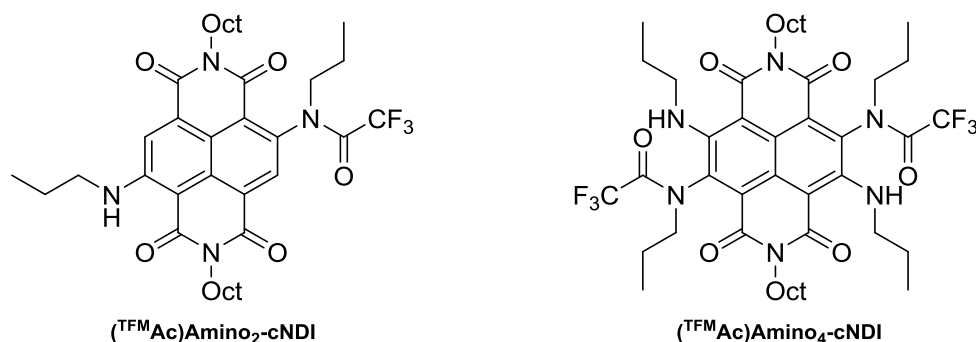


Abbildung 92: Strukturformeln der (**^{TFM}Ac**)Amino-cNDI-Spezies.

Die Änderung der chemischen Natur der Substituenten am aromatischen Kern ist auch mit einer Änderung der optischen Eigenschaften verbunden, weswegen man in allen Fällen einen Farbumschlag wahrnimmt. In **Abbildung 93** sind die Absorptionen der **(TFM_{Ac})Amino-cNDI** aufgetragen. Die hypsochrome Verschiebung der S₁-S₀ Bande kann durch den elektronenziehenden Effekt der trifluormethylierten Acetylgruppe erklärt werden. Lage und Form der S₂-S₀-Bande bleiben von der Acetylierung unbeeinflusst.

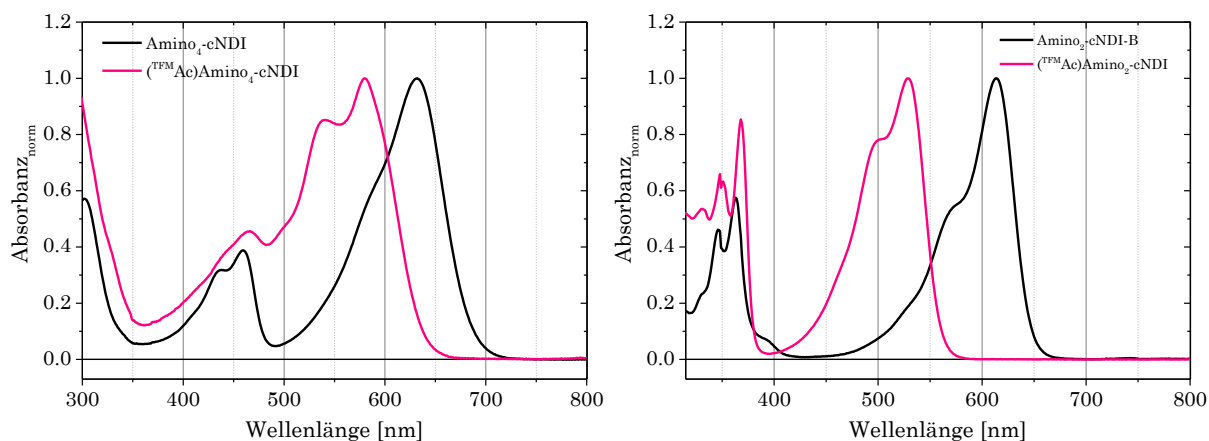


Abbildung 93: Absorptionsspektren von **(TFM_{Ac})Amino₄-cNDI** (*links*) und **(TFM_{Ac})Amino₂-cNDI** (*rechts*) im Vergleich mit der Absorption der jeweiligen Amino-cNDI mit gleicher Anzahl an Kernsubstituenten.

Durch die Einführung der Acetylgruppen sind tertiäre Aminosubstituenten am Kern des **cNDI** vorhanden, welche, wie bereits beschrieben, einen bemerkenswerten und interessanten Einfluss auf die photophysikalische Dynamik haben können, da im Gegensatz zu sekundären Aminosubstituenten keine Wasserstoffbrückenbindung zum Carbonylsauerstoff ausgebildet werden kann. Entsprechend kann man für die **(TFM_{Ac})Amino-cNDI**, ähnlich wie bei anderen **cNDI** mit tertiären Aminosubstituenten, das Auftreten von **TICT**-Zuständen erwarten. Die damit einhergehende langlebige Ladungstrennung besitzt das Potential chemische Folgeprozesse *via ET* in der Photoredoxkatalyse zu ermöglichen.

In anschließenden photoredoxkatalytischen Experimenten, zeigte sich, dass die **(TFM_{Ac})Amino-cNDI** aktive und selektive Katalysatorspezies für die betrachtete photoredoxkatalytische Trifluormethylierung mit TFAA als CF₃-Quelle darstellen. Die Produktausbeuten der synthetisch-katalytischen Experimente sind in **Tabelle 16** aufgeführt. Alle vier eingesetzten **cNDI**-Spezies katalysierten die Entstehung des monotrifluormethylierten Reaktionsproduktes **16** in selektiver Weise (**#3 - #6**). In Abwesenheit eines **PRK** wird ein geringfügiger Umsatz beobachtet (**#7**). **(TFM_{Ac})Amino₄-cNDI** katalysierte die höchste Ausbeute von 65 % bei einer Selektivität des monotrifluormethylierten Produktes gegenüber dem disubstituierten von 61:4 (**#6**).

Die Ausbeute und Selektivität ist dabei mit der Katalyse durch $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ vergleichbar (#1). In Abwesenheit von Pyridin-*N*-oxid als Redoxauxiliar wird kein Umsatz beobachtet (#8). Die Reaktion verläuft unter Luftsauerstoff und ohne vorherige Trocknung der Reagenzien und Lösungsmittel (Pyridin-*N*-oxid ist hygroskopisch).

Tabelle 16: Übersicht der katalytischen Trifluormethylierungsexperimente unter Variation der PRK sowie Kontrollreaktionen ohne PRK sowie ohne Redoxauxiliar Pyridin-*N*-oxid in Falle von $(\text{TFM}^{\text{Ac}})\text{Amino}_4\text{-cNDI}$.

	<i>PRK</i>	<i>LM</i>	<i>Py-N-ox</i> [Äq.]	<i>Ausbeute</i> [%] (mono:di)
#1	$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	MeCN	2	73 (61:12)
#3	$(\text{TFM}^{\text{Ac}})\text{Br}_2\text{Amino}_2\text{-cNDI}$	DCM	2	40 (39:1)
#4	$(\text{TFM}^{\text{Ac}})\text{Amino}_2\text{-cNDI}$	DCM	2	30 (30:<1)
#5	$(\text{TFM}^{\text{Ac}})\text{Amino}_3\text{-cNDI}$	DCM	2	29 (28:1)
#6	$(\text{TFM}^{\text{Ac}})\text{Amino}_4\text{-cNDI}$	DCM	2	65 (61:4)
#7	/	DCM	2	7 (7:<1)
#8	$(\text{TFM}^{\text{Ac}})\text{Amino}_4\text{-cNDI}$	DCM	/	<1

Die Reaktionsbedingungen wurden für $(\text{TFM}^{\text{Ac}})\text{Amino}_4\text{-cNDI}$ anschließend optimiert, vor allem im Hinblick auf eine Anwendung in Experimenten in einem Durchflussreaktor, um die Reaktionsgeschwindigkeiten zu erhöhen, da die Umsatzraten in Volumenbelichtungsexperimenten langsam waren (**Tabelle 17**). Der Umsatz blieb auch nach zwei Tagen Belichtung (*batch*) unvollständig. Dabei wurde zudem festgestellt, dass eine Verringerung der Äquivalente an TFAA und *Py-N-ox* mit geringeren Umsätzen einhergeht (#4).

Tabelle 17: Experimente zur Optimierung der photoredoxkatalysierten Trifluormethylierung von Mesitylen mit TFAA und *Py-N-Ox* in Anwesenheit von $(\text{TFM}^{\text{Ac}})\text{Amino}_4\text{-cNDI}$ als PRK.

	<i>LM</i>	<i>Py-N-ox</i> [Äq.]	<i>TFAA</i> [Äq.]	<i>PRK</i> [mol%]	<i>Zeit</i> [h]	<i>Flussrate</i> [μL/min]	<i>Ausbeute</i> [%] (mono:di)
#1	DCM	2	2,1	1	18		65 (61:4)
#2	DEC	2	2,1	0.5	126		71 (70:1)
#3	DCM	2	2,1	0.5	126		84 (77:7)
#4	DCM	1	1,1	1	37		47 (45:2)
#5	DEC	2	2,1	0.5	2	150	77 (69:8)

Zudem wurde beobachtet, dass sich DCM als Lösungsmittel durch Diethylcarbonat (DEC) ersetzen lässt (#2, #3). Neben dem Einsatz rein organischer Photoredoxkatalysatoren gegenüber schwermetallbasierten Komplexen für diese direkte Trifluormethylierung von Aromaten bringt der Verzicht auf halogenierte Lösungsmittel gegenüber organischen Carbonaten dem Konzept einen Zugewinn bezüglich der Nachhaltigkeit.^[309] Durch Verwendung eines Durchflussreaktors ist neben einer bedeutenden Steigerung der Umsatzrate um etwa einen Faktor 10 (#1, #5) eine Verringerung des Katalysatorbeladungsgrades um 50 % auf 0.5 mol% möglich.

Unter den optimierten Bedingungen (Tabelle 16, #5) wurden photoredoxkatalytische Experimente in einem Durchflussreaktor mit weiteren Aromaten und Heteroaromaten durchgeführt (Abbildung 94). Einige Substrate sind nicht kompatibel mit den Reaktionsbedingungen für eine Trifluormethylierung nach diesem Protokoll. Freie Amine werden beispielsweise am Stickstoff acetyliert; *N*-Methylimidazol, *N*-Methylindol, *N*-Methylbenzimidazol werden in 3-Position acetyliert. Durch die Abnahme der Elektronendichte in Folge einer Acetylierung sinkt die Reaktivität gegenüber einer Trifluormethylierung und es wird keine folgende photokatalytische Reaktion der acetylierten Substrate beobachtet.

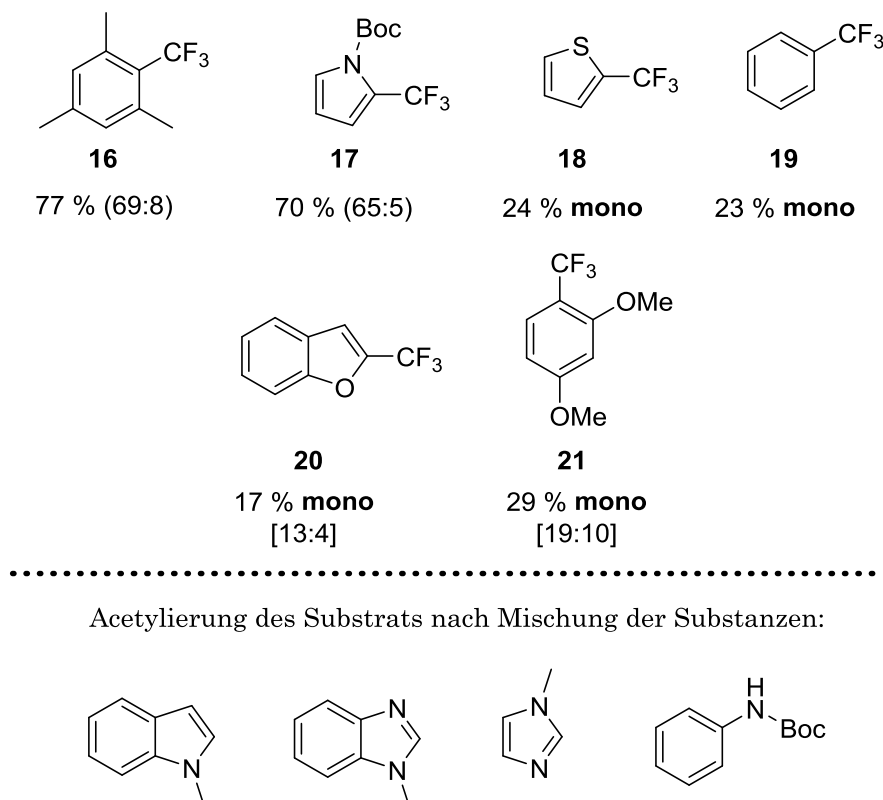


Abbildung 94: Tolerierte (*oben*) und nicht tolerierte (*unten*) Substrate der photoredoxkatalytischen Trifluormethylierung mit TFAA und Py-*N*-Ox unter Katalyse durch (T^{FM}Ac)Amino₄-cNDI (¹⁹F-NMR-Ausbeuten nach 2 h/flow). Reaktionszeiten nicht optimiert.

Die Boc-Schutzgruppe zum Schutz freier Amine wurde bei Pyrrol toleriert, welches in einer Ausbeute von 70 % in 2-Position trifluormethyliert werden konnte (**17**). Bei Benzofuran wurde im Gegensatz zum Imidazolderivat keine Acetylierung der 3-Position beobachtet, sondern zwei trifluormethylierte Regioisomere (**20**, 2- und 3-Position), jedoch nur in geringer Ausbeute. Auch im Falle von 1,3-Dimethoxybenzol wurden einfach trifluormethylierte Regioisomere gefunden (**21**, 2- und 4-Position). Trotz Aktivierung durch die Methoxysubstituenten wurde nur eine Ausbeute von 29 % beobachtet. Für die gänzlich unaktivierten Substrate Benzol und Thiofuran wurden 23 bzw. 24 % des einfach trifluormethylierten Reaktionsprodukts (**18** und **19**) detektiert.

Die eingeschränkte Anwendbarkeit bezüglich verschiedener Substrate mit diversen Funktionalitäten ist ein bekanntes Problem vieler direkter klassischer und photoinduzierter Trifluormethylierungsreaktionen und stellt auch in diesem photoredoxkatalytischen Protokoll eine Herausforderung dar.^[9, 299] Die Vermeidung von metallbasierten **PRK** und halogenierten Lösungsmitteln unter Verwendung von TFAA als äußerst kostengünstiger CF₃-Quelle bietet dennoch ein großes Potential für die direkte Trifluormethylierung von Aromaten gerade auch im Hinblick auf eine industrielle Anwendung. Die (^{TFM}Ac)Amino-cNDI sind die ersten bekannten metallfreien, rein organischen **PRK**, die in der direkten Trifluormethylierung von Aromaten als photoredoxaktive Katalysatorspezies wirken, was deren Potential als eine Klasse organischer **PRK** mit dem außergewöhnlichen Vorteil anpassbarer Eigenschaften hervorhebt.

8 Zusammenfassung

Reaktionsquantenausbeuten in der dualen Photoredoxorganokatalyse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden exakte und detaillierte Messungen totaler und differentieller Reaktionsquantenausbeuten in der dualen photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal in Anwesenheit von $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ als Photoredoxkatalysator in Abhängigkeit der Zeit und der eingestrahelten Strahlungsleistung durchgeführt.

Die Auflösung der **RQY** nach der Strahlungsleistung zeigte eine Abhängigkeit, die mit $x^{-0.5}$ verläuft. Sie lieferte damit eine verbrückende Erklärung für bisher gemessene **RQY** dieser Reaktion mit Diskrepanzen über zwei Größenordnungen, die divergierende mechanistische Interpretationen zuließen. Während bei einfachen Photoreaktionen mit einer linearen Kinetik die Anzahl einfallender Photonen einen eher geringen Einfluss auf die Effizienz ihrer Nutzung ausübt, zeichnet sich für komplexe, kooperative Kinetiken unter Beteiligung von Radikalketten ein völlig anderes Bild ab. In solchen Fällen stellen einzelne **RQY** ohne Auflösung nach der Zahl absorbierter Quanten lediglich separierte Schnappschüsse dar, von denen kein eindeutiger Einblick in die tatsächliche Effizienz der Reaktion ausgeht. Es wurden **RQY** von **35** für die $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -katalysierte Reaktion bzw. **430** durch dichotome Enaminkatalyse als untere Grenzwerte bestimmt.

Aus den Resultaten konnte zudem ein breiteres Verständnis des fundamentalen Mechanismus gewonnen werden.

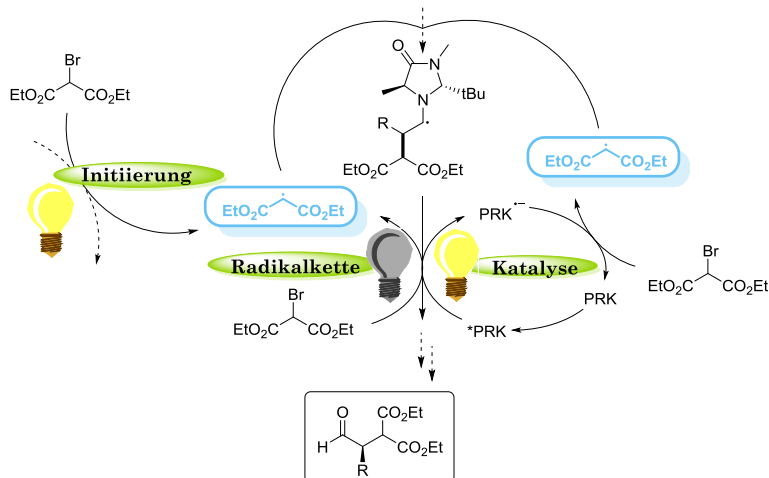


Abbildung 95: Vereinfachte Darstellung der lichtabhängigen und dunklen Wechselbeziehungen in der Produktbildung der dualen photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Aldehyden.

Dabei wurde eine komplexe Wechselbeziehung zwischen verschiedenen produktbildenden Reaktionspfaden deutlich. Die Radikalkettenfortpflanzung erfordert einerseits eine stetige photoinduzierte Neuintiierung, wird jedoch andererseits mit zunehmender Anzahl absorbierter Photonen durch einen photoinduzierten Konkurrenzprozess inhibiert. Der Prozess der Inhibierung stellt dabei gleichermaßen einen Produktbildungspfad dar, der im Sinne eines geschlossenen Photoredoxkatalysezyklus an die Lichtanregung gekoppelt ist. Diese Ergebnisse sind von grundlegender Bedeutung für die Photoredoxkatalyse und deren Weiterentwicklung im Hinblick auf ihre Effizienz sowie ihren nachhaltigen Einsatz in der Organischen Synthese.

Naphthalindiimide in der Photoredoxkatalyse

Naphthalindiimide wurden als Klasse organischer Photoredoxkatalysatoren identifiziert, deren optoelektronische Eigenschaften unter minimalem synthetischen Aufwand zugeschnitten werden können. Für diese Arbeit wurden verschiedene unsubstituierte und kernsubstituierte Naphthalindiimide synthetisiert, optisch und elektrochemisch charakterisiert und je nach Eignung für mechanistische Studien herangezogen oder als aktive **PRK** für verschiedene photoredoxkatalytische Reaktionen verwendet.

a) Mechanistische Untersuchungen mittels optischer Sonden

Während das synthetische Potential der unsubstituierten **NDI** als Photoredoxkatalysatoren aufgrund der fehlenden Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich eingeschränkt ist, fanden sie aufgrund ihrer klaren spektroskopischen Signaturen Anwendung als optische Sonden in der transienten Absorptionsspektroskopie. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe RIEDLE wurden umfangreiche Studien über die Dynamik primärer photophysikalischer Prozesse sowie photoinduzierter **ET**-Prozesse in Anwesenheit verschiedener Löscher sowie in katalytischen Mischungen am Beispiel der dualen photoredoxorganokatalytischen α -Alkylierung von Octanal durchgeführt. Entgegen Meinungen, dass sich solche Systeme als zu komplex für eine Einsicht mittels transientser Absorptionsspektroskopie darstellen^[155], wurde gezeigt, dass solche Lösungsstudien direkte spektroskopische Evidenzen zur qualitativen Identifikation von Löschpartnern und Löschprozessen sowie eine Quantifizierung von Geschwindigkeitskonstanten der Prozesse bieten.

In diesen Studien wurde die Initiierung der Katalyse durch die Löschung von ³**NDI*** durch das Enamin in einer Ausbeute von 40 % nachgewiesen sowie ein Verlustpfad

durch Löschung mit DMF aufgedeckt, der jedoch wesentlich langsamer operiert als die Initiierung. Daneben wurden auch in diesen Studien Hinweise auf eine inhibierende Konkurrenz zwischen ***PRK** und Radikalkettenfortpflanzung gefunden. Diese Erkenntnisse bieten einen wesentlichen Beitrag zum aktuellen Diskurs über das Ausmaß, inwieweit Radikalketten in produktbildende Reaktionspfade bei der Photoredoxkatalyse verwickelt sind.^[108] Der Einblick in die Natur dieser Vorgänge stellt die Prämisse zur Optimierung und Neuentwicklung photoredoxkatalytischer Protokolle und Katalysatoren dar.

b) Erprobung des synthetisch-photoredoxkatalytischen Potentials

Das synthetische Potential der kernsubstituierten Naphthalindiimide als **PRK** wurde an der dualen α -Alkylierung von Aldehyden als Beispiel für einen reduktiven Löschungspfad sowie an der direkten Trifluormethylierung von Aromaten über den Modus einer oxidativen Löschung demonstriert.

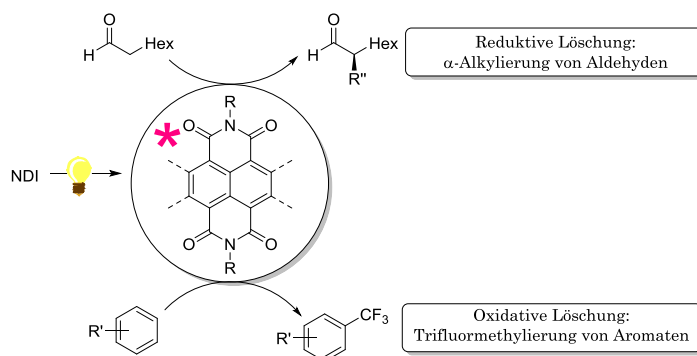


Abbildung 96: Schematische Darstellung der erprobten photoredoxkatalytischen Reaktionen unter Verwendung verschiedener cNDI als PRK.

Die duale α -Alkylierung konnte durch **Amino₂-cNDI-A** und **BrAmino-cNDI** in sehr guten Ausbeuten und hohen Enantiomerenüberschüssen (> 80 %) katalysiert werden. In diesem Zusammenhang wurde für **Amino₂-cNDI-A** eine spektrale Abhängigkeit der katalytischen Effizienz gefunden, welche auf schwingungsmodensensitive photoinduzierte Prozesse für **pET** und Emission hindeutet.

Die Trifluormethylierung von Aromaten konnte durch **(^{TFM}Ac)-cNDI** unter Verwendung von TFAA als preiswerter CF₃-Quelle als einzige bekannte rein organische **PRK** in organischen Carbonaten in guten bis mäßigen Ausbeuten und Selektivitäten katalysiert werden. Die Kombination aus metallfreiem **PRK**, TFAA und dem Verzicht auf halogenhaltige Lösungsmittel stellt ein kostengünstiges, mildes und damit „grünes“ Protokoll zur direkten Trifluormethylierung von Aromaten dar.

Es konnte gezeigt werden, dass **cNDI** aus Aspekten der Nachhaltigkeit eine sinnvolle Erweiterung zu den metallbasierten Katalysatoren sowie zu den bekannten organischen **PRK** aufgrund ihrer simplen und vielfältigen Möglichkeiten zur Modulation der **PRK**-relevanten Eigenschaften bieten. Die experimentellen Resultate dieser Arbeit lassen es außerdem zu konkrete Anforderungen an eine neue Generation an **cNDI-PRK** in Bezug auf eine Optimierung der transienten Eigenschaften zu stellen. Beispielhaft sei hier erwähnt, dass durch tertiäre Aminosubstituenten am aromatischen Kern langlebigere ladungsgetrennte Zustände favorisiert werden, was eine Grundvoraussetzung für effiziente **pET**-Prozesse darstellt. **cNDI** mit Bromsubstituenten profitieren von langlebigen Triplettzuständen in Folge des Schweratomeffekts. **BrAmino-cNDI** bietet sich dabei aufgrund eines ultraschnellen **ISC**-Prozesses besonders als **PRK** an.

9 Experimentaleil

9.1 Materialien und Geräte

Reagenzien

Die zur Synthese und Analytik benötigten Reagenzien wurden von den Firmen VWR, ACROS ORGANICS, SIGMA ALDRICH, FLUKA, BERND KRAFT, TCI, ALFA AESAR, ROTH, ABCR, SANTA CRUZ BIOTECHNOLOGY und FISHER SCIENTIFIC bezogen.

(2*R*,5*S*)-3,5-Dimethyl-2-*tert*-butyl-imidazolidin-4-on·HCl wurde ausgehend von L-Alanin-*N*-methyramid nach einer Vorschrift von MACMILLAN synthetisiert.^[310] Das Hydrochlorid wurde anschließend mit Ag(OTf) in das Triflatsalz **2** überführt und in dieser Form in den katalytischen Experimenten eingesetzt. Die spektroskopischen Daten stimmten mit der Literatur überein. Eine Elementaranalyse bestätigte jeweils das Vorliegen der entsprechenden Salze. Zur Bestimmung der Enantiomerenreinheit wurde die Verbindung am sekundären Amin CBz-geschützt, um mittels chiraler HPLC (*Chiralpak IB*-Säule der Firma DAICEL, *n*-Heptan/*i*PrOH 9:1) einen *ee* > 99% zu bestimmen.

Lösungsmittel

Die zur Synthese und für spektroskopische und elektrochemische Messungen benötigten Lösungsmittel wurden mindestens in der Reinheitsstufe p.a. verwendet. Zur Aufarbeitung und Aufreinigung mittels Säulenchromatographie wurden, sofern nicht an entsprechender Stelle anders angegeben, technische, abdestillierte Lösungsmittel verwendet.

Inertgas

Bei Reaktionen, die unter Luft- sowie Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden sollten, wurde unter Argonatmosphäre (99.999 % Argon) gearbeitet. Die benötigten Glasgeräte wurden zusätzlich zuvor evakuiert und mit dem Heißluftfön ausgeheizt. Für die Durchführung sauerstofffreier Photoredoxkatalysen wurden die Lösungen mit Hilfe der *freeze-pump-thaw*-Technik entgast.

Dünnschichtchromatografie (DC)

Für die DC wurden mit Kieselgel 60 F₂₅₄ beschichtete Aluminiumplatten der Firma MERCK genutzt (für präparative DC: 2 mm Dicke auf Glas). Die Detektion erfolgte bei UV-aktiven Substanzen mit Hilfe einer UV-Handlampe bei 254 nm oder 366 nm. Angefärbt wurde entweder mit einer Kaliumpermanganat-Lösung (450 mg KMnO₄, 630 mg K₂CO₃, 45.0 mL H₂O, 750 µL 5 % NaOH-Lösung) oder einer *p*-Anisaldehyd-Lösung (3.7 mL *p*-Anisaldehyd, 1.5 mL Essigsäure, 5.0 mL Schwefelsäure, 135 mL Ethanol) und anschließendem Erhitzen mit einem Heißluftfön.

Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma SIGMA ALDRICH mit einer Porengröße von 60 Å und einer Partikelgröße von 40 – 63 µm verwendet. Die zu reinigende Substanz wurde entweder in wenig Laufmittel gelöst oder auf Kieselgel adsorbiert aufgetragen. Falls benötigt, wurde der nötige Überdruck mit einer Handpumpe erzeugt. Daneben wurden Trennungen mit einem automatisierten LC-System durchgeführt mit *KP-SIL*-Kartuschen, 60 Å (32–63 µm Partikelgröße).

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC)

HPLC-Analytik in Karlsruhe wurde an einem VARIAN ProStar System (Autosampler 410, zwei Pumpeneinheiten 210, UV/Vis Detektor 325, Steuersoftware *Galaxy*) durchgeführt. Es wurde eine *Chiralpak* IB-Säule (250 × 4.6 mm, 5 µm, DAICEL) verwendet. Die Fließgeschwindigkeit betrug 1 mL/min. Die Detektion erfolgte bei 254 nm. Für analytische HPLC-Trennungen in Graz wurde eine C18-*reversed-phase*(RP)-Säule (150 × 4.6 mm, Partikelgröße 5 µm) bei 25 °C verwendet, mobile Phase A (Wasser/MeCN 90:10 (v/v) + 0.1 % TFA) und B (MeCN + 0.1 % TFA) mit einer Fließgeschwindigkeit von 1.0 mL·min⁻¹. Der Gradient wurde linear erhöht ausgehend von 30 % B bis 100 % B innerhalb von 8 min und anschließend für 2 min gehalten.

Gaschromatographie

Gaschromatographische Analysen wurden in der Arbeitsgruppe Meier am KIT und in der Arbeitsgruppe Kappe an der Karl-Franzens- Universität in Graz durchgeführt.

Gaschromatographie mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)

Quantitative Bestimmungen erfolgten mittels einer GC-FID des Typs VARIAN *GC CP3800* (vordere Säule: *FS Hydrodex G-TBDAC* 25 m × 0.25 mm; hintere Säule: *FS Lipodex E* 25 m × 0.25 mm, Trägergas: H₂, Detektor: FID (O₂), Spülgas: N₂). Zur

Trennung der Analytlösung wurde das Heizprogramm in **Tabelle 18** verwendet. Die Auswertung erfolgte mit der Software *Galaxy* (Karlsruhe). Weitere Proben in Graz wurden mit einer GC-FID von THERMOFISHER analysiert (*HP5*-Säule (30 m × 0.25 mm × 0.025 μm, Detektorgas: H₂ und komprimierte Luft [5.0 Qualität], Heizprogramm: 1 min bei 50 °C, Temperaturgradient: 25 °C·min⁻¹ bis 300 °C, 4 min bei 300 °C).

Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Zur qualitativen Auftrennung der Proben wurde ein VARIAN *431-GC*-Gaschromatograph verwendet. Die massenspektrometrische Analyse erfolgte mit einem VARIAN *210-MS IT*-Massenspektrometer. Nach Ionisierung durch Elektronenstoßionisation wurden die Ionen durch eine Ionenfalle getrennt. Zur Trennung der Analytlösung wurde das Heizprogramm in **Tabelle 18** verwendet. In Graz wurde GC/MS-Analytik mit einer *HP/5MS*-Säule (30 m × 0.25 mm × 0.025 μm, Trägergas: Helium, Fließgeschwindigkeit: 1.0 mL·min⁻¹, Heizprogramm: 1 min bei 50 °C, Temperaturgradient: 25 °C·min⁻¹ bis 300 °C, 4 min bei 300 °C) an einem Gerät von THERMOFISHER betrieben (EI [70 eV]).

Tabelle 18: Heizprogramm GC-FID/GC/MS (Karlsruhe).

<i>Zeit</i>	<i>T</i>	<i>Heizrate</i>
[min]	[°C]	[°C · min ⁻¹]
1.00	95	0
9.3	220	15
13.3	220	0
18.7	300	15
20.7	300	0

NMR-Messungen

Für Kernspinresonanz-Analysen wurden deuterierte Lösemittel der Firma EURISO-TOP verwendet.

Die 250 MHz ¹H-NMR-Spektren wurden an einem BRUKER *AV 250* gemessen. 300 MHz ¹H-NMR-Spektren wurden am NMR-Spektrometer BRUKER *Avance 300* gemessen, die 400 MHz ¹H- sowie 101 MHz ¹³C-Spektren an einem BRUKER *Avance 400* Spektrometer, die 500 MHz ¹H- sowie 126 MHz ¹³C-Spektren an einem BRUKER *Avance DRX 500* Spektrometer. Die chemische Verschiebung der Signale wurde in ppm bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als Standard angegeben. Die Kalibrierung erfolgte dabei über

das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels, wobei die folgenden Referenzwerte verwendet wurden:

CDCl₃:	¹ H-NMR: δ = 7.26 ppm	¹³ C-NMR: δ = 77.2 ppm
CD₃OD:	¹ H-NMR: δ = 3.31 ppm	¹³ C-NMR: δ = 49.0 ppm
DMSO:	¹ H-NMR: δ = 2.50 ppm	¹³ C-NMR: δ = 39.52 ppm

Die Kopplungskonstanten J wurden in Hz angegeben. Die Multiplizität der ¹H-Signale wurde wie folgt abgekürzt: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), p (Pentett), dd (Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet), dq (Dublett von Quartett), tt (Triplet von Triplet), und m (Multiplet).

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden durch die Analytische Abteilung des Instituts für Organische Chemie aufgenommen. Zur Aufzeichnung der Massenspektren wurde ein *Finnigan Modell MAT 95* verwendet. Als Ionisationstechniken wurden Elektronenstoßionisation (EI) und *fast atom bombardment* (FAB) genutzt. MALDI-TOF-MS wurden mit einem *AXIMA Confidence* der Firma SHIMADZU gemessen.

Cyclovoltammetrie (CV)

Die CV-Messungen wurden mit Hilfe einer Anordnung dreier Platinelektroden (Arbeitselektrode, Gegenelektrode, Referenzelektrode) durchgeführt. Das Potential wurde durch einen Potentiostaten in einem passenden Potentialbereich mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV·s⁻¹ über die Software *Mastercontrol* geregelt. Es wurden pro Messung jeweils drei Zyklen aufgenommen. Die Substanzen wurden dazu unter Argonatmosphäre in etwa 5 mL einer 0.1 M Leitsalzlösung von NBu₄PF₆ in DCM gelöst. Als interne Referenz wurde Ferrocen zugesetzt. Umrechnungen zwischen Potentialen abweichender Referenzelektroden und Fc⁺/Fc wurden nach ADDISON *ET AL.*^[216] durchgeführt.

Stationäre optische Spektroskopie

Die Messungen wurden in Quarzglasküvetten der Firma STARNA mit einer Küvettenlänge von 1 cm sowie einem Volumen von 1 mL durchgeführt. Zur Vorbereitung von Proben in DCM als Lösungsmittel wurden Direktverdränger-Pipetten *MICROMAN*® von GILSON verwendet. Sofern nicht anders angegeben wurden alle optischen Messungen unter normaler Sauerstoffatmosphäre durchgeführt.

Absorptionsspektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden an einem *Cary 100 Bio Spektrometer* der Firma VARIAN mit temperiertem Küvettenhalter (*Cary 100 temperature controller*) bei 20 °C durchgeführt. Die Spektren wurden gegen die Absorption des reinen Lösungsmittels hintergrundkorrigiert. Die genutzten Aufnahmeparameter waren: *average time* 0.1 s; *data interval* 1.0 nm, *scan rate* 600 nm/min sowie *light source changeover* (Wechsel von der Deuterium- zur Wolframlampe) bei 350 nm.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Aufnahmen der Fluoreszenzspektren wurden bei 20 °C an einem *Fluoromax-3* von JOBIN-YVON mit Peltier-Element durchgeführt. Es erfolgte eine Korrektur der Spektren gegen die Ramanstreuung des reinen Lösungsmittels. Die Eichung des Fluoreszenzspektroskops erfolgte über den Ramanpeak von Wasser.

Spektroelektrochemie

Für die SEC-Messungen wurde eine spezielle Zelle aus Calciumfluorid-Platten mit einer Drei-Elektroden-Anordnung verwendet (*optically transparent thin layer electrochemical (OTTLE) cell* der Arbeitsgruppe um FRANTIŠEK HARTL). Als Arbeitselektrode diente ein Platinnetz. Die entsprechende Gegen- bzw. Referenzelektrode bestand aus Platin bzw. Silber. Zur Aufnahme der Absorptionsspektren wurde ein Diodenarray-Spektralphotometer *Specord S 100* von ANALYTIKJENA bzw. ein *Cary 50-UV/Vis*-Spektrometer der Firma VARIAN mit speziellem Probenhalter verwendet. Die Messung wurde in trockenen Lösungsmitteln und mit TBAHFP als Leitsalz (0.1 M) durchgeführt. Es wurden die Absorptionsänderungen bei steigendem und sinkendem Potential aufgezeichnet. Das Potential wurde durch einen Potentiostaten *Cubepot* erzeugt, der mit der Software *Mastercontrol* angesteuert werden konnte. Die Potentiale wurden nicht gegen einen internen Standard kalibriert und sind daher arbiträre Werte.

Fluoreszenz-Quantenausbeuten

Absolute Fluoreszenz-Quantenausbeuten wurden am *Quantaaurus QY C11347* in 5 mL-Quarzglasküvetten der Firma HAMAMATSU bestimmt.

9.2 Transiente Absorption

Zeitaufgelöste Absorptionsmessungen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe RIEDLE des INSTITUTS FÜR BIOMOLEKULARE OPTIK (BMO) an der LUDWIG-MAXIMILLIANS-UNIVERSITÄT (LMU) in München durchgeführt.

Der Messaufbau für transiente Absorption verschiedener Zeitskalen basiert auf zwei unabhängigen und zeitlich synchronisierten 1 kHz Anregungs-Lichtquellen. Als Breitband-Abfragestrahl wird ein CaF_2 -Superkontinuumsabfragestrahl der Grundfrequenz eines Ti:Saphir-Verstärkersystems bei 775 nm verwendet (CPA2001; CLARK-MXR, INC.).^[311] Der prinzipielle Abfragebereich erstreckt sich von 225 bis 1700 nm, wobei die Messungen, welche in dieser Arbeit vorgestellt werden, den Bereich von 290 bis 1100 nm umfassen, mit Ausnahme des Bereichs der CPA-Zentralwellenlänge, für welchen ein geeigneter Sperrfilter verwendet wurde. In diesem Bereich (700-830 nm) wurde die Anzahl der *counts* am CCD für ein besseres S/N-Verhältnis auf 40 % reduziert.

Um dynamische Prozesse im fs/ps-Bereich zu messen, wurden Anregungspulse mittels eines NOPA (*non-collinear optical parametric amplifier*) durch Frequenzverdopplung eines Ti:Saphir-Verstärkersystems erzeugt. Der Puls wird anschließend mittels eines Prismenkompressors komprimiert, in einem 100 μm BBO frequenzverdoppelt und in 20 fs-Intervallen mit Hilfe einer präzisen Verzögerungsstrecke (sub-10 fs-Genauigkeit, M-531 PD; PHYSIK INSTRUMENTE GMBH) mechanisch verzögert.

Um dynamische Prozess im ns/ μs -Bereich zu messen, wird ein ns-Puls mit einem EKSPLA NT242 optisch parametrischen Oszillator^[312] erzeugt, wobei die Anregungswellenlänge entsprechend der Absorptionseigenschaften der Probe gewählt wird. Die Verzögerungszeit wird elektronisch über einen Delay Generator (DG 645, STANFORD RESEARCH, INC.) mit einer Genauigkeit von < 200 ps eingestellt. Die FWHM-Fokusgröße des Anregungsstrahls beträgt:

- 100 μm (fs/ps-Messaufbau)
- 200 μm (ns/ μs -Messaufbau)
- 30 μm (Kontinuum)

Als Anregungsenergien werden folgende verwendet:

- 50 - 70 nJ (fs/ps-Experiment)
- 200 - 300 nJ (ns/ μs -Experimente)

Das zeitaufgelöste Absorptionssignal wird mittels eines Prismenspektrographen^[311] detektiert, wobei die Intensität des transmittierten Licht für jeden Kanal je mit und

ohne Anregung verglichen wird. Die Kanäle werden zuvor mit farbigen Glasfiltern (BG36; SCHOTT AG) und dielektrischen Spiegeln mit charakteristischen Transmissions-Schwingungen über- und/oder unterhalb der Reflektionsbande spektral kalibriert. Der Chirp des Superkontinuums wird in den späteren Auswertungen korrigiert.

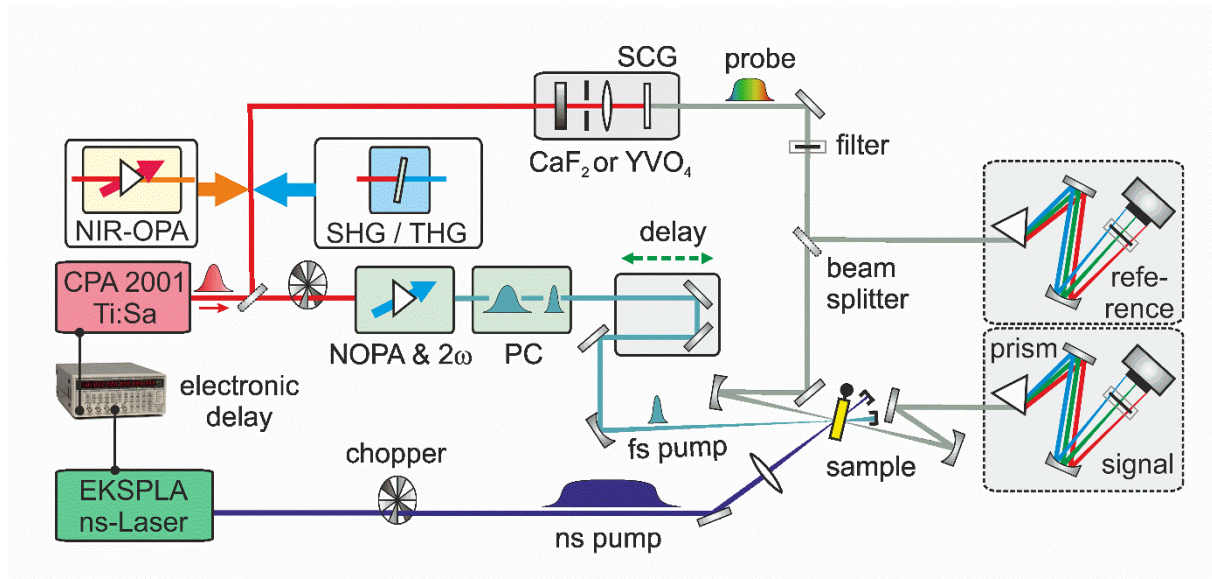


Abbildung 97: Messaufbau und Strahlweg in den Messungen der transienten Absorption. Abbildung zur Verfügung gestellt von QI HU (AG RIEDLE).

9.3 Belichtungsexperimente

Synthetischer Belichtungsreaktor

Der durch die zentrale feinmechanische und elektronische Abteilung der UNIVERSITÄT REGENSBURG in Kooperation mit MICHAEL WEINBERGER gefertigte Belichtungsreaktor (**Abbildung 98**) verfügt über zwei Peltier-Elemente zur Steuerung der Temperatur. Der Reaktor kann modular mit wechselbaren LED betrieben werden (Abstrahlwinkel $\sim 120^\circ$). Für eine gleichmäßige Verteilung sorgt ein magnetischer Rührmotor.

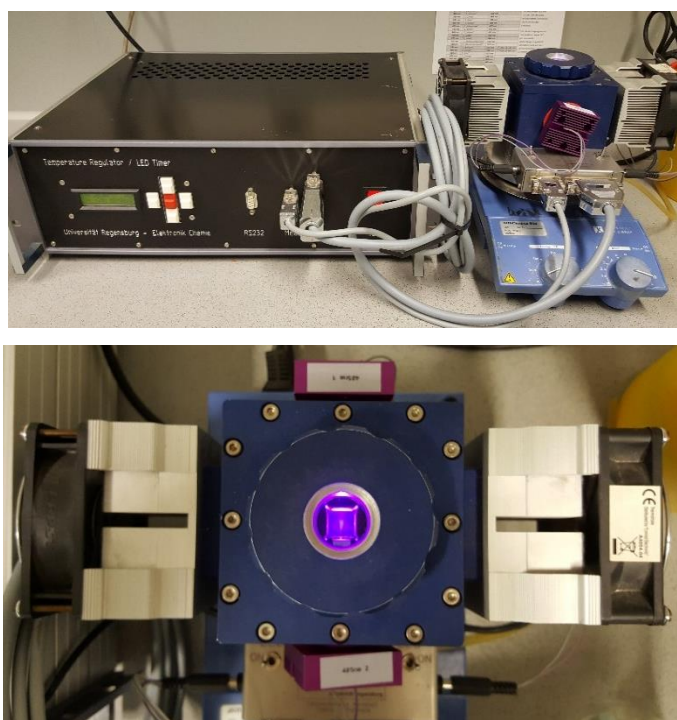


Abbildung 98: *Oben:* Steuereinheit mit Belichtungsreaktor und externem Rührmotor. *Unten:* Blick auf die Probenpositionierung im Kühlapparat im Strahlengang zweier LED.

Die Belichtungsexperimente wurden mit Hilfe von Hochleistungs-LED durchgeführt (**Tabelle 19**). Die tatsächlichen Emissionsmaxima wichen teilweise deutlich von den angegebenen Emissionsmaxima der Hersteller ab und wurden mittels eines optischen Spektrometers *HR2000 (HR2B804, Grating #HC1, DET2-200-1100 nm, slit 25)* der Firma OCEANOPTICS mit optischen Fasern *M92L02 (THORLABS)* ermittelt (**Abbildung 99**). Die Auswertung erfolgte mit der Software *OceanView*.

Tabelle 19: Liste der verwendeten LED am synthetischen Belichtungsreaktor.

<i>Hersteller</i>	<i>Typ</i>	$\lambda_{\text{nominell}}$ [nm]	λ_{max} [nm]
NICHIA	<i>UVNCSU034B</i>	385	387
NICHIA	<i>UVNCSU275</i>	405	407
LUXEON	<i>Rebel LXML PR01 0425, royalblau</i>	448	451
NICHIA	<i>NCSB119 32 lm, blau</i>	470	467
NICHIA	<i>NCSG119 130 lm, grün</i>	530	520
NICHIA	<i>NCSA119 80 lm, amber</i>	590	597
NICHIA	<i>NCSG119 53 lm, rot</i>	620	638
OSRAM	<i>Oslon SSL</i>	680	683

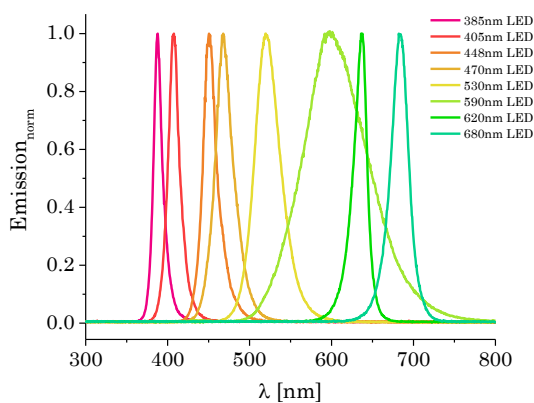


Abbildung 99: Normierte Emissionsspektren der verwendeten LED am synthetischen Belichtungsreaktor (in der Legende sind die nominellen Wellenlängen aufgeführt).

Durchflussreaktor

Es wurde ein selbstgebauter Durchflussreaktor der AG KAPPE verwendet. FEP-Schlauch mit einem Durchmesser von 1/8" wurde um eine Glasröhre gewickelt und von außen mit einem doppelwandigen Becherglas durch Wasser gekühlt (**Abbildung 100**). Ins Innere der Röhre tauchte eine Weißlicht-CFL (MEGAMAN® *Clusterlite*, 60 W, dominante Emissionsmaxima bei 405 nm, 435 nm, 550 nm und 615 nm (**Abbildung 101**)) zur Belichtung des Reaktorvolumens. Es wurden diskontinuierliche Verdrängerpumpen von ASIA zum Transport der Reaktionsmischung den Reaktor verwendet. Das belichtete Reaktorvolumen betrug 18 mL und die Fließgeschwindigkeiten wurde je nach gewünschter Verbleibzeit im Reaktor angepasst (kontinuierlicher Fließmodus). Am Auslass war ein Druckregler angebracht und die ausfließende Flüssigkeit wurde aufgefangen und der Analyse unterzogen.

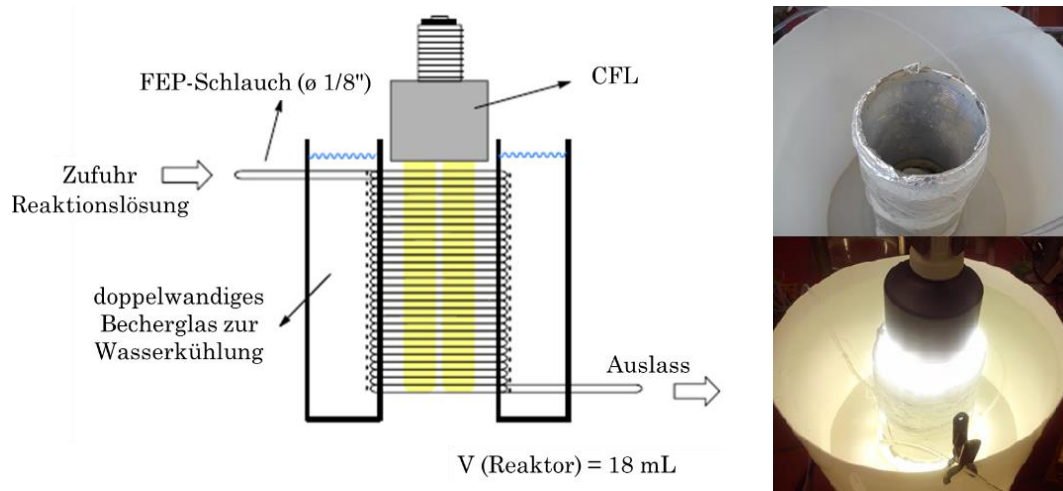


Abbildung 100: Links: Schematischer Aufbau des Durchflussreaktors. Rechts: Reaktor während der Belichtung (Wasserkühlung fehlt auf dem Foto).

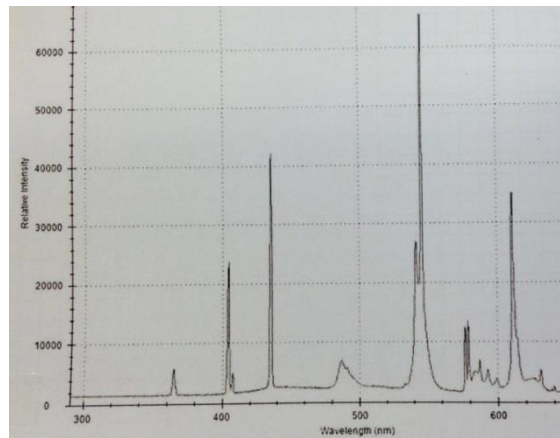


Abbildung 101: Emission der verwendeten CFL im Durchflussreaktor.

9.4 Reaktionsquantenaubeuten

Direkte Aktinometrie

Das verwendete *QY Determination Setup* (QYDS) basiert auf dem publizierten Aufbau der Arbeitsgruppe RIEDLE (LMU MÜNCHEN)^[142] und wurde von selbiger gefertigt. Mit diesem Aufbau ist es möglich, die von einer Probe absorbierte Lichtmenge quantitativ und direkt zu bestimmen. Dazu wird der Strahl einer Hochleistungs-LED fokussiert und in räumlich gerichteter und kontrollierter Weise auf eine Probe abgebildet. Hinter der Probe kann die Menge des transmittierten Lichtes kontinuierlich gemessen werden.

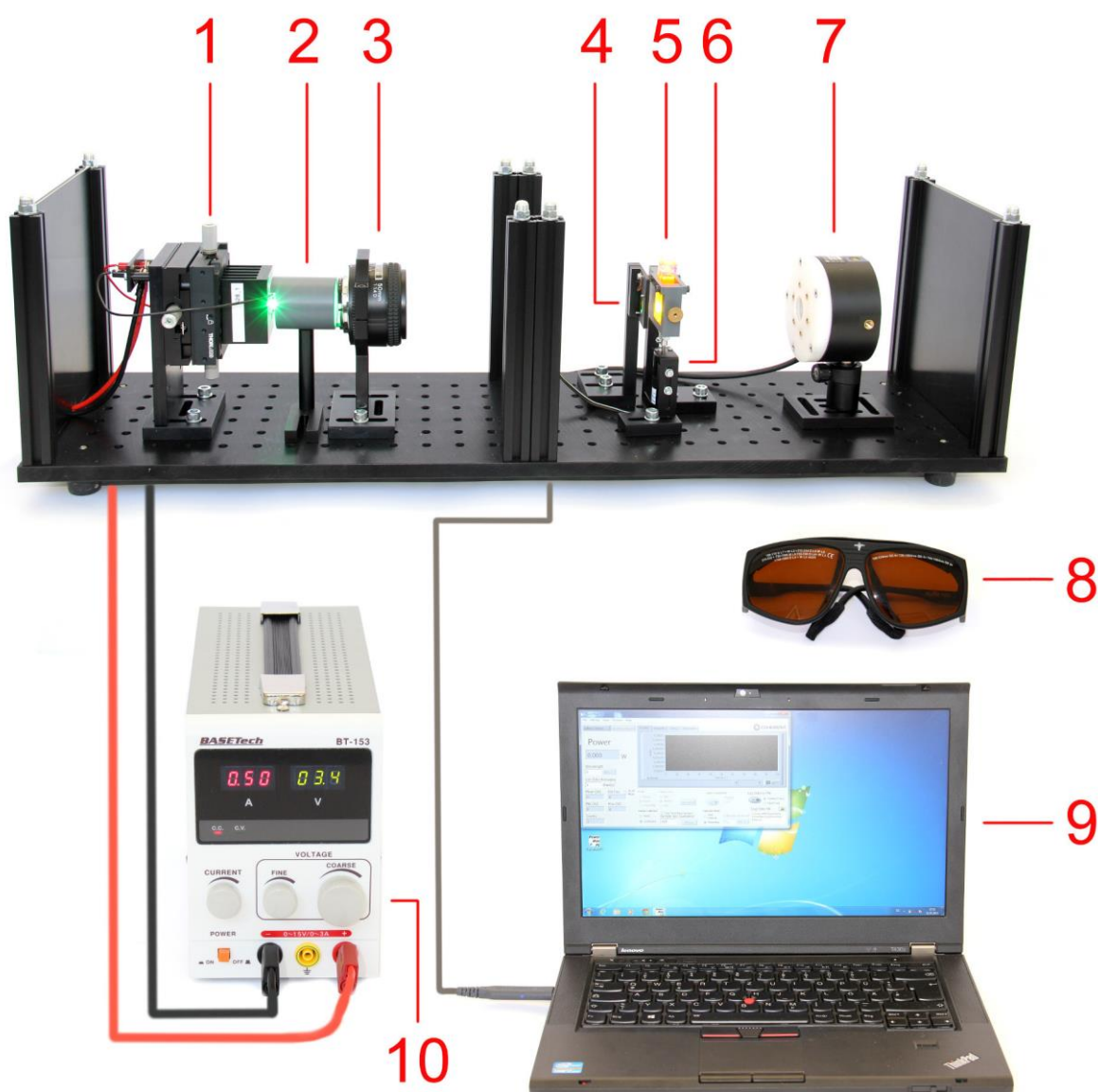


Abbildung 102: Schematischer Bauplan und Bauteile des QYDS. Abbildung zur Verfügung gestellt von Marcus Götz (QYDS Manual)

- 1** bewegliche LED-Halterung mit austauschbaren LED (**Tabelle 20**)
- 2** Strahlungsabschirmung
- 3** Fokussierung des Lichtstrahls mittels
 - a) Fotoobjektiv (NIKON *AF Nikkor AF 50 mm / 1.4D*)
oder
 - b) Bestformlinsen-System mit Stellschrauben
- 4** Blende ($8 \times 8 \text{ mm}^2$)
- 5** Küvettenhalterung
- 6** Magnetrührer (variabler Betrieb, maximal 24 V)
- 7** Sensor zur Messung der Lichtmenge
 - a) Laserleistungsensor *PowerMax-USB sensor system* (PM USB PS19Q, COHERENT) mit zugehöriger Software (*PowerMax PC*)
Die Messung der Strahlungsleistung erfolgt über eine Thermosäule. Der Temperaturgradient wird in ein elektrisches Signal übersetzt, integriert und ausgewertet (Wellenlängenbereich 300 nm – 2100 nm, Leistungsbereich $100 \mu\text{W} - 1 \text{ W}$, *noise-equivalent power* $3 \mu\text{W}$).
oder
 - b) Solarzelle ohne Beschichtung und Minimultimeter mit automatischer Bereichswahl (EXTECH *MN16* ($0.1 \mu\text{A}$ bis 10 A))
Der durch den Lichteinfall erzeugte Strom wird mit einem Amperemeter gemessen. Da die Empfindlichkeit für die verschiedenen Spektralbereiche variiert, wird die Solarzelle für jede LED zuvor gegen den *PowerMax*-Sensor kalibriert, um anschließend aus der Stromstärke die reale Strahlungsstärke berechnen zu können (**Abbildung 104**).
- 8** Augenschutz (bei hohen Strahlungsleistungen und im UV-Bereich)
- 9** Computer mit der Software für den *PowerMax*-Sensor (*PowerMax PC*)
- 10** programmierbares DC-Netzteil zum Betrieb der verschiedenen LED (KORAD *KA3005P*, 30 V, 5 A)

Durch den modularen Aufbau konnten einzelne Elemente je nach Messanforderungen ausgetauscht oder weggelassen werden. Zwischen **3** und **4** wurden Neutraldichte-Filter (THORLABS *NDUV10A* ND = 1.0) eingebaut, um Messungen bei sehr geringen Strahlungsleistungen durchzuführen ($< 500 \mu\text{W}$). Das Gehäuse kann komplett verschlossen werden, sodass nach Maß der Empfindlichkeiten der Messgeräte kein Licht von außen an den Sensor gelangt.

Es wurden zwei unterschiedliche Messanordnungen verwendet:

- mit *PowerMax*-Sensor und Kameraobjektiv zur Strahlfokussierung (v.a. für Experimente bei Strahlungsleistungen > 1 mW)
- mit Solarzelle und Bestformlinsensystem (v.a. für Experimente bei Strahlungsleistungen < 1 mW)

Tabelle 20: Liste der verwendeten LEDs (^aunter Verwendung eines Fluoreszenz-Bandpassfilters von EDMUNDOPTICS [572 nm, 33 nm FWHM, OD > 6.0], 90° zum Lichtstrahl, ^bunter Verwendung eines Fluoreszenz-Bandpassfilters von EDMUNDOPTICS [572 nm, 33 nm FWHM, OD > 6.0], 45° zum Lichtstrahl)

Hersteller	Typ	$\lambda_{nominell}$ [nm]	λ_{max} [nm]	Spektrale Breite [nm]	I_{max}/U_{max} [mA]/[V]	Kalibrations- faktor der Solarzelle
ROITHNER	H2A1-H435	435	432	17	500/3.7	0.284
OSRAM: OSLON SSL80	LTCP7P-KXKZ	528	534	36	1000/3.7	0.383
	LACP7P-KPKR	617	618	18	1000/2.8	0.457
	LRCP7P-JRJT	625	636	19	1000/2.8	0.472
	LUXEON: Rebel ES	lime LXML- PX02-0000	567	547 557^a 545^b	~300 33 ^a 33 ^a	1000/3.0

Der Lichtstrahl wurde justiert, auf die Probe fokussiert und schließlich die LED mit dem Netzteil durch Anpassung der Stromstärke entsprechend der gewünschten Belichtungsintensität (P_{irr}) betrieben. Die Absorption von Küvette und Lösungsmittel wurde zur Hintergrundkorrektur aufgenommen und die Leistung entsprechend korrigiert (P_{ref}). Die Vorbereitung der belichteten Proben erfolgte analog zur Beschreibung der synthetisch-photokatalytischen α -Alkylierung von Octanal.

Es wurden Küvetten verwendet, die sich zur Entgasung der Reaktionslösung mittels *freeze-pump-thaw* mit flüssigem Stickstoff eignen (Abbildung 103).



Abbildung 103: Küvette zur Belichtung unter Intergasatmosphäre.

Während der Belichtung wurde kontinuierlich gerührt. Die Dauer der Belichtung wurde dokumentiert und die Strahlungsleistung des transmittierten Lichtes aufgenommen.

Zur Bestimmung des chemischen Umsatzes der Reaktion wurden Proben entnommen und mittels $^1\text{H-NMR}$ analysiert. Die **RQY** ergibt sich schließlich aus dem Verhältnis zwischen der Anzahl absorbiertes Photonen und der Anzahl gebildeter Produktmoleküle. Der Enantiomerenüberschuss *ee* des Produkt-Enantiomergemisches wurde indirekt bestimmt, durch Überführung des Reaktionsproduktes mit (2*S*,4*S*)-(+)-Pentandiol in Diastereomere und anschließende Integration der Signale im $^1\text{H-NMR}$. Der *ee* lag in allen Fällen einer Produktbildung in dieser experimentellen Messreihe > 78%.

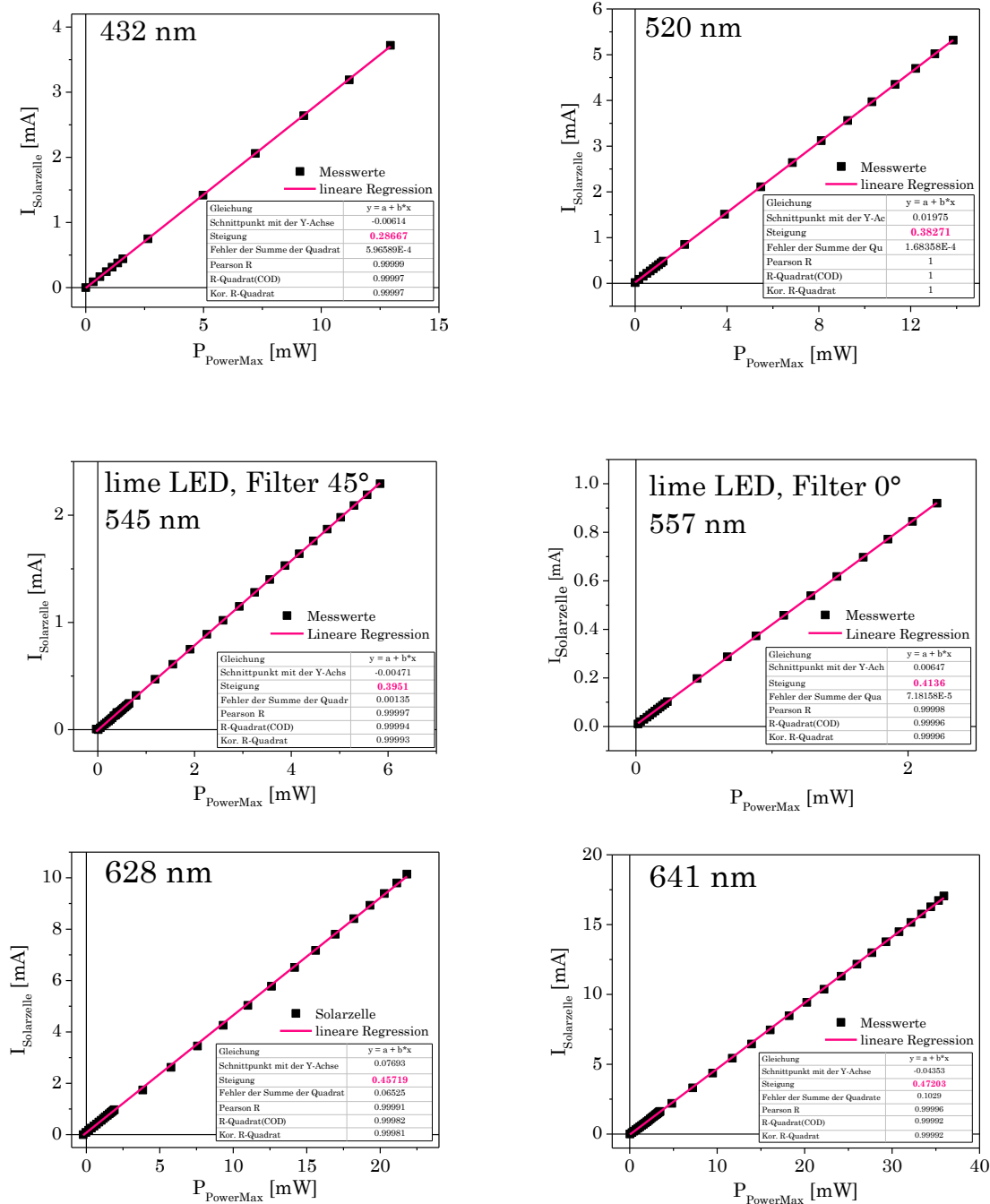


Abbildung 104: Kalibrierkurven der verwendeten LED.

Chemische Aktinometrie

Entsprechend des *Technical Report* zur chemischen Aktinometrie des *IUPAC Sub-Committee on Photochemistry*^[120] wurde die Belichtungsintensität der 432 nm-LED des QYDS, parallel zur direkten Bestimmung mit dem *PowerMax-USB*-Sensor, zum Vergleich der beiden Methoden mit dem HATCHARD-PARKER-Aktinometer bestimmt. Diesem Aktinometer liegt die Photoreduktion von Kaliumferrioxalat $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ in Lösung zugrunde, deren **RQY** (in Abhängigkeit der Konzentration und der eingestrahlen Wellenlänge) tabelliert sind. Die entstehenden Fe(II)-Ionen in Folge einer Belichtung wurden durch Komplexierung mit Phenanthrolin ($\epsilon_{510} = 11.1 \text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) und anschließender Absorptionsmessung bei 510 nm (referenziert gegen eine unbelichtete Lösung, die ebenfalls mit Phenanthrolin komplexiert wurde) quantitativ bestimmt. Dazu wurden zwei Lösungen für jede neue Messreihe frisch angesetzt und unter Lichtausschluss gehandhabt: 0.15 M Ferrioxalat-Lösung (2.21 g $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ in 30 mL 0.05 M H_2SO_4) sowie 5.55 M Phenanthrolin-Lösung (50 mg Phenanthrolin und 11.3 g Natriumacetat in 50 mL 0.5 M H_2SO_4).^[31]

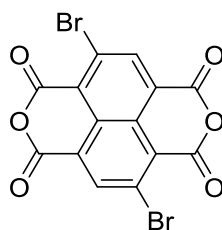
9.5 Organisch-chemische Synthesen

Die prinzipiellen Synthesewege zu **NDI** und **cNDI** sind literaturbekannt. Es werden allgemeine Vorschriften mit den jeweiligen Referenzen für die verschieden substituierten **NDI** und **cNDI** angegeben. Abweichungen von der allgemeinen Vorschrift sind bei den jeweiligen Strukturen vermerkt. Für literaturunbekannte Strukturen werden zudem Ausbeuten, Ansatzgrößen, Aufreinigungsbedingungen sowie die spektroskopischen Daten gelistet.

Als Vorstufen für **cNDI** wurden ausgehend vom kommerziell verfügbaren 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredianhydrid (**NDA**) die verschieden bromierten **cNDA** mit 5,5-Dimethyl-1,3-dibromohydantoin (**DBH**) dargestellt.^[262] Da deren eingeschränkte Löslichkeit keine Aufreinigung zulässt, wurden diese als Rohprodukte in den **cNDI**-Synthesen eingesetzt.

2,6-Dibromo-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredianhydrid^[262]

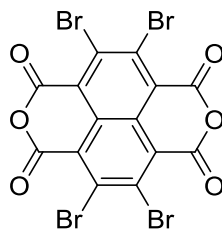
[Br₂-cNDA]



C₁₄H₂Br₂O₆
425.97 g/mol

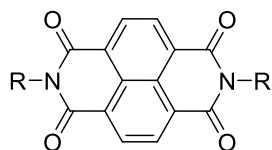
2,3,6,7-Tetrabromo-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredianhydrid^[262]

[Br₄-cNDA]



C₁₄Br₄O₆
583.76 g/mol

9.5.1 Unsubstituierte Naphthalindiimide

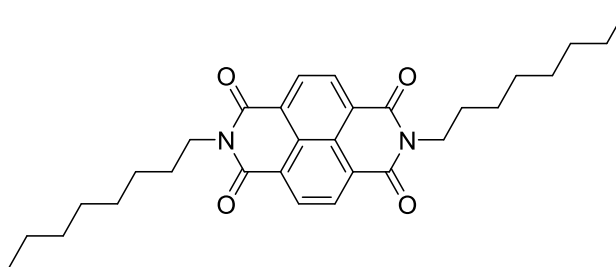


NDI-A R= Octyl
 NDI-B R= 2-Ethylhexyl
 NDI-C R= 1,4-Dimethylpentyl
 NDI-D R= 1-Ethylpropyl

500 mg (1.86 mmol, 1.00 Äq.) NDA wurde im entsprechenden Amin im Überschuss (20-30 Äq.) suspendiert (bei niedrigsiedenden Aminen: 2.80 Äq. Amin in DMF) und 2 h unter Rückfluss gerührt. Im Anschluss wurde das überschüssige Amin unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt.^[313]

1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredioctylimid^[314]

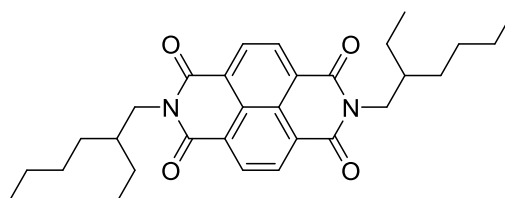
[NDI-A]



$C_{30}H_{38}N_2O_4$
 490.64 g/mol

1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredi(2-ethylhexyl)imid^[315]

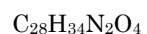
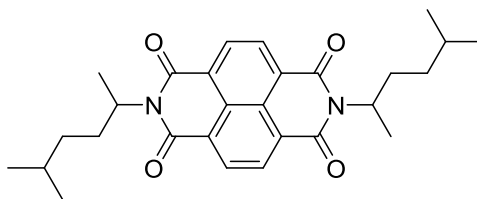
[NDI-B]



$C_{30}H_{38}N_2O_4$
 490.64 g/mol

1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredi(1,4-dimethylpentyl)imid

[NDI-C]



462.59 g/mol

LC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1, ø 3 cm, 17 cm)

DC (Hexan/DCM/ 1:1): R_f = 0.16 (grüne Emission bei λ_{exc} = 366 nm).

Nach Trocknung im Vakuum wurden 463 mg (1.00 mmol, 53.8 %) eines elfenbeinfarbenen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.72 (s, 4H, Ar H), 5.23 (dt, J = 8.5, 6.7 Hz, 2H, -NCH-), 2.21 – 2.13 (m, 2H, -CHCH₂-), 1.95 – 1.88 (m, 2H, -CHCH₂-), 1.60 – 1.50 (m, 8H, -CH(CH₂)₃, -NCHCH₃), 1.28 – 1.18 (m, 2H, -CHCH₂-), 1.13 – 1.03 (m, 2H, -CHCH₂-), 0.87 (dd, J = 7.8, 6.6 Hz, 12H, -CH₃).

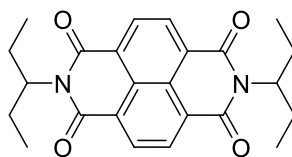
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 163.5, 131.0, 126.9, 126.8, 50.80, 36.29, 31.44, 28.06, 22.8, 22.7, 18.45.

MS (FAB): m/z [%] = 462.3 [24.2, M⁺], 463.3 [100.0], 464.3 [44.0], 465.3 [10.4].

HRMS (EI): gefunden: m/z 463.2593 [M⁺], berechnet: 463.2591.

1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuredi(1-ethylpropyl)imid

[NDI-D]



$C_{24}H_{26}N_2O_4$

406.48 g/mol

Die Synthese wurde in DMF (40 mM) mit 2.80 Äq. Pentan-3-amin durchgeführt. Das Produkt wurde aus der Reaktionslösung bei RT ausgefällt. Filtration und Waschen mit DMF lieferte einen elfenbeinfarbenen Feststoff. Nach Trocknung im Vakuum wurden 435 mg (1.07 mmol, 57.7 %) **NDI-D** erhalten.

DC (Hexan/DCM 1:3): $R_f = 0.62$ (blaue Emission bei $\lambda_{exc} = 366$ nm).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.72 (s, 4H, Ar-H), 5.03 (tt, $J = 9.6, 5.9$ Hz, 2H, -NCH-), 2.27 – 2.17 (m, 4H, -CH₂-), 1.98 – 1.86 (m, 4H, -CH₂-), 0.89 (t, $J = 7.5$ Hz, 12H, -CH₃).

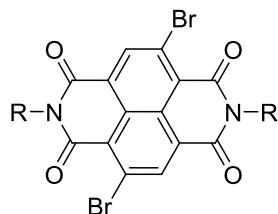
^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 131.1, 127.0, 58.2, 25.1, 11.4.

MS (FAB): m/z [%] = 405.3 [29.5], 406.3 [22.7], 407.3 [100.0, M⁺], 408.3 [36.3], 409.3 [9.1]

HRMS (EI): gefunden: m/z 407.1967 [M⁺], berechnet: 407.1965.

9.5.2 2,6-Disubstituierte cNDI

Br₂-cNDI

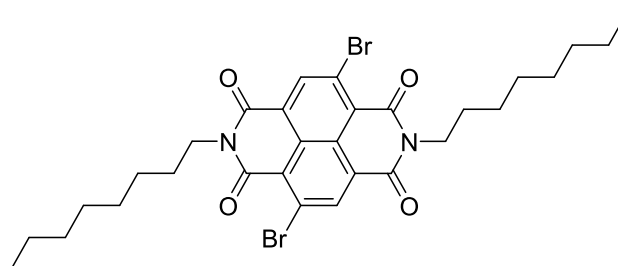


Br₂-cNDI-A R= Octyl
 Br₂-cNDI-B R= 1,4-Dimethylpentyl
 Br₂-cNDI-C R= 1-Ethylpropyl

1.00 Äq. Br₂-NDA wurde als Rohprodukt in DCM (15 - 25 mM) suspendiert und mit 2.12 Äq. des entsprechenden Amins 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden 3.00 Äq. PBr₃ sehr langsam und tropfenweise zur Reaktionsmischung gegeben und für eine weitere Stunde refluxiert. Nachdem die Reaktionsmischung auf RT abgekühlt war, wurde die Mischung in das gleiche Volumen an Wasser gegossen und über Nacht stehengelassen. (schwerlösliche **Br₂-cNDI** fallen bei diesem Schritt an der Phasengrenze aus). Die wässrige Phase wurde zweimal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Lösungen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie gereinigt.^[254]

2,6-Dibromo-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredioctylimid^[316]

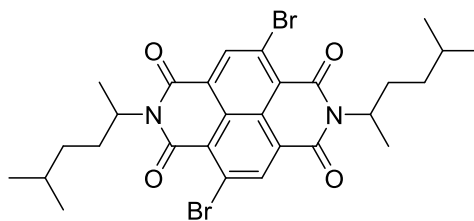
[Br₂-cNDI-A]



C₃₀H₃₆Br₂N₂O₄

648.44 g/mol

**2,6-Dibromo-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredi(1,4-dimethylpentyl)imid
[Br₂-cNDI-B]**



620.38 g/mol

LC (SiO₂, Hexan/DCM 1:3, ø 4 cm, 14 cm)

DC (Hexan/DCM 1:3): R_f = 0.52 (hellgelbe Bande, Emission bei λ_{exc} = 366 nm).

Nach Trocknung im Vakuum wurden 80.6 mg (130 μmol, 13.9 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

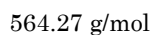
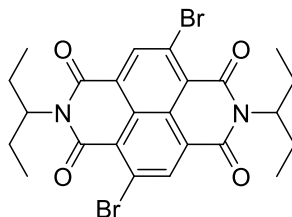
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.89 (s, 2H, Ar H), 5.13 (dt, J = 8.1, 6.6 Hz, 2H, -NCH-), 2.11 – 2.03 (m, 2H, -CHCH₂-), 1.91 – 1.83 (m, 2H, -CHCH₂-), 1.53 – 1.45 (m, 8H, -CH(CH₂)₃, -NCHCH₃), 1.21 – 1.13 (m, 2H, -CHCH₂-), 1.04 – 0.97 (m, 2H, -CHCH₂-), 0.79 (t, J = 6.7 Hz, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 161.4, 161.3, 139.2, 128.2, 127.8, 125.6, 124.4, 51.7, 36.3, 31.4, 28.1, 22.8, 22.7, 18.3.

MS (FAB): m/z [%] = 617.1 [47.0], 618.1 [39.1], 619.1 [100.0, M⁺], 620.1 [65.2], 621.1 [91.3], 622.1 [43.5].

HRMS (EI): gefunden: m/z 619.0801 [M⁺], berechnet: 619.0802.

**2,6-Dibromo-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredi(1-ethylpropyl)imid
[Br₂-cNDI-C]**



LC (SiO₂, Hexan/DCM 1:3, ø 4 cm, 14 cm)

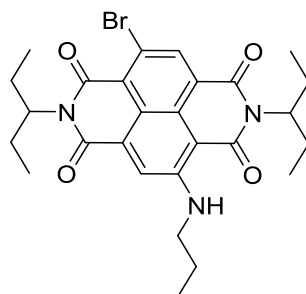
DC (Hexan/DCM 1:1): $R_f = 0.42$ (hellgelber Spot, Emission bei $\lambda_{exc} = 366$ nm).

Nach Trocknung im Vakuum wurden 124 mg (220 μ mol, 24.0 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.97 (s, 4H, Ar-H), 5.02 (tt, $J = 9.3, 6.0$ Hz, 2H, -NCH-), 2.25 - 2.13 (m, 4H, -NCHCH₂-), 2.01 - 1.87 (m, 4H, -NCHCH₂-), 0.89 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, -CH₃).

2-Bromo-6-propylamino-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredi(1-ethyl-propyl)-imid

[BrAmino-cNDI]



$C_{27}H_{32}BrN_3O_4$

542.47 g/mol

109 mg (193 μ mol, 1.00 \ddot{A} q.) **Br₂-cNDI-C** wurden in 1 mL DCM gelöst und langsam mit 150 μ L (108 mg, 1.83 mmol, 9.50 \ddot{A} q.) *n*-Propylamin versetzt, wobei sich das Gemisch sofort pink färbt. Es wurde 5 min bei RT gerührt und anschließend das überschüssige Amin sowie das Lösemittel unter vermindertem Druck bei RT entfernt.

LC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1 + 20 % Toluol).

PDC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1).

DC (Hexan/DCM 1:1): $R_f = 0.35$ (pinkfarbene Bande).

Anschließend wurde der Rückstand in Benzol gelöst und im Vakuum lyophilisiert. Es wurden 16.9 mg (31.3 μ mol, 16.2 %) eines orangefarbenen Feststoffs erhalten.

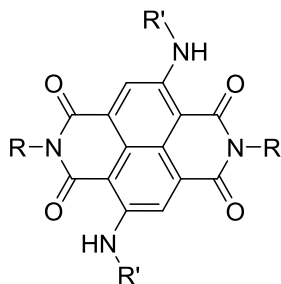
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10.11 (br, 1H, -NH-), 8.86 (s, 1H, Ar-H), 8.27 (s, 1H, Ar-H), 5.09 – 4.99 (m, 2H, -NHCH₂-), 3.56 – 3.53 (m, 2H, -NCH-), 2.27 – 2.16 (m, 2H, NHCH₂CH₂-), 1.97 – 1.83 (m, 8H, -NCHCH₂-), 1.13 – 1.10 (m, 3H, -NH(CH₂)₂CH₃), 0.92 – 0.86 (m, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 156.2, 152.1, 129.1, 127.7, 127.6, 123.6, 121.7, 120.8, 100.1, 58.7, 45.2, 32.1, 29.9, 29.5, 29.5, 29.4, 27.4, 25.1, 25.0, 22.9, 14.3, 11.8, 11.5.

MS (FAB): m/z [%] = 542.2 [100.0, M⁺], 543.2 [76.9], 544.2[84.3], 545.2 [26.1].

HRMS (EI): gefunden: m/z 542.1649 [M⁺], berechnet: 542.1649.

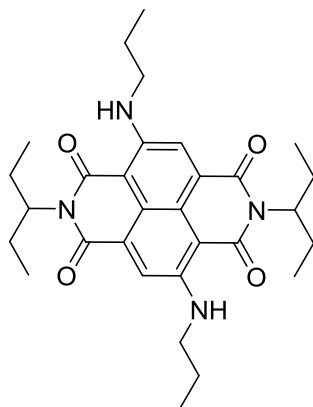
Amino₂-cNDI



- Amino₂-cNDI-A R= 1-Ethylpropyl, R'= Propyl
 Amino₂-cNDI-B R= Octyl, R'= Propyl
 Amino₂-cNDI-C R= 1,4-Dimethylpentyl, R'= Propyl
 Amino₂-cNDI-D R= 1-Ethylpropyl, R'= 1-Ethylpropyl
 Amino₂-cNDI-E R= 1-Propylbutyl, R'= 1-Propylbutyl

1.00 Äq. des entsprechenden **Br₂-cNDI** wurde im entsprechenden Amin (~20 mM) unter Argon für 2 h in einem Druckbehältnis unter Rückflussbedingungen gerührt, wobei der Reaktionsverlauf mittels DC überwacht wurde. Anschließend wurde das Amin unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde in DCM gelöst. In Anschluss wurde das gleiche Volumen 1 N HCl-Lösung hinzugefügt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit dem gleichen Volumen DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen. Die Waschlösung wurde erneut mit DCM extrahiert und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Entfernung des Lösemittels im Vakuum wurde der Feststoff mittels Säulenchromatographie aufgereinigt.^[255]

**2,6-Di(propylamino)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredi(1-ethylpropyl)imid
[Amino₂-cNDI-A]**



$C_{30}H_{40}N_4O_4$
520.67 g/mol

LC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1, ø 2 cm, 12 cm).

PDC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1).

DC (Hexan/DCM 1:1): $R_f = 0.52$ (blaue Bande).

Anschließend wurde der Rückstand in Benzol gelöst, lyophilisiert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 16.0 mg (30.7 µmol, 58.0 %) eines blau-violetten Feststoffs erhalten.

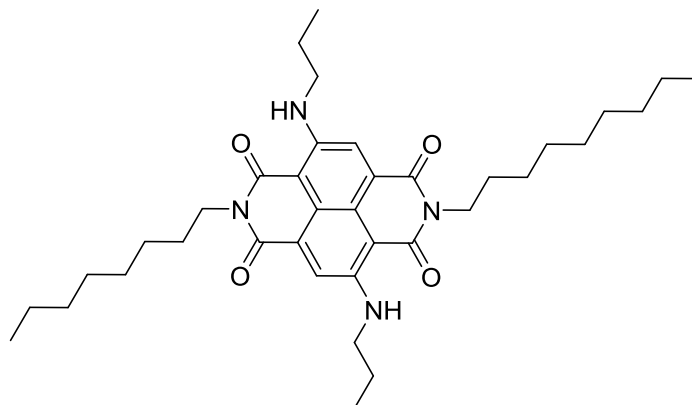
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.37 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, -NH), 8.15 (s, 2H, Ar-H), 5.13 – 5.03 (m, 2H, -NCH-), 3.47 (dt, $J = 7.3, 5.4$ Hz, 4H, -NCH₂-), 2.31 – 2.16 (m, 4H, -NCH₂CH₂-), 1.98 – 1.78 (m, 8H, -NCH₂CH₂-), 1.09 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, -N(CH₂)₂CH₃), 0.89 (t, $J = 7.4$ Hz, 12H, -CHCH₂CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.9, 121.9, 100.5, 45.5, 30.3, 25.5, 23.4, 14.7, 12.3, 11.9.

MS (FAB): m/z [%] = 520.3 [100.0, M⁺], 521.3 [88.0], 522.3 [28.1], 523.3 [6.7].

HRMS (EI): gefunden: m/z 520.3042 [M⁺], berechnet: 520.3044.

**2,6-Di(propylamino)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredioctylimid
[Amino₂-cNDI-B]**



$C_{37}H_{54}N_4O_4$
618.86 g/mol

LC (SiO₂, Hexan/DCM 3:1 → 1:2, ø 4 cm, 12 cm).

PDC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1).

DC (Hexan/DCM 2:3): $R_f = 0.28$ (blaue Bande).

Anschließend wurde der Rückstand in Benzol gelöst, lyophilisiert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 149 mg (240 µmol, 79.6 %) eines blau-violetten Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.32 (t, $J = 5.3$ Hz, 2H, NH), 8.05 (s, 2H, Ar-H), 4.13 (t, $J = 7.6$ Hz, 4H, O=C-NCH₂), 3.44 (td, $J = 7.2, 5.1$ Hz, 4H, Ar-NCH₂), 1.87 – 1.79 (m, 4H, O=C-NCH₂CH₂), 1.70 (tt, $J = 8.2, 7.7$ Hz, 4H, Ar-NCH₂CH₂), 1.47 - 1.22 (m, 20H, CH₂), 1.11 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H, NCH₂CH₂CH₃), 0.86 (t, $J = 6.6$ Hz, 6H, CH₃).

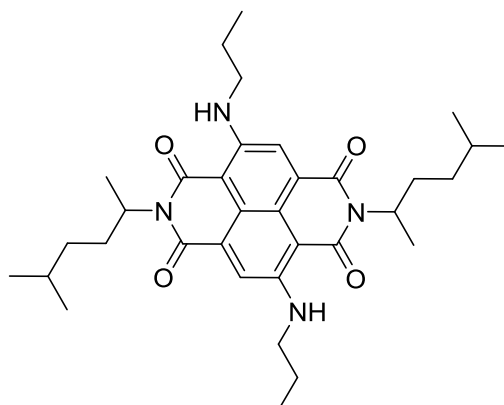
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.3, 163.1, 149.2, 125.8, 121.1, 118.3, 101.8, 45.0, 40.6, 32.0, 29.5, 29.4, 28.3, 27.4, 22.9, 22.8, 14.3, 11.9.

MS (EI): m/z [%] = 604.3 [100.0, M⁺], 605.3 [43.3], 606.3 [10.1].

HRMS (EI): gefunden: m/z 604.3981 [M⁺], berechnet: 604.3983.

2,6-Di(propylamino)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredi(1,4-dimethylpentyl)-imid

[Amino₂-cNDI-C]



C₃₄H₄₈N₄O₄
576.78 g/mol

LC (SiO₂, Hexan/DCM 2:1 → 3:2, ø 4 cm, 12 cm).

DC (Hexan/DCM 3:2): R_f = 0.46 (blaue Bande).

Anschließend wurde der Rückstand in Benzol gelöst, lyophilisiert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 24.0 mg (41.6 µmol, 86.9 %) eines blau-violetten Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.34 (t, *J* = 5.4 Hz, 2H, -NH), 8.10 (s, 2H, Ar-H), 5.27 – 5.19 (m, 2H, -NCH-), 3.44 (dt, *J* = 7.1, 5.3 Hz, 4H, -NHCH₂-), 2.17 - 2.09 (m, 2H, -CHCH₂-), 1.93 – 1.86 (m, 2H, -CHCH₂-), 1.80 (sext, *J* = 7.3 Hz, 4H, -NCH₂CH₂-), 1.55 – 1.47 (m, 10H, -NCHCH₃, -CHCH₂-), 1.26 – 1.02 (m, 6H, -N(CH₂)₂CH₃), 0.82 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H, -CH₃).

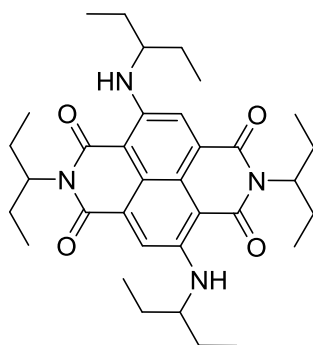
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.1, 149.4, 121.4, 45.1, 36.4, 31.6, 28.1, 22.9, 22.8, 22.7, 18.4, 11.8.

MS (FAB): *m/z* [%] = 573.4 [5.8], 574.4 [12.6], 575.4 [32.3], 576.4 [100.0, M⁺], 577.4 [74.1], 578.4 [25.1], 579.4 [5.9].

HRMS (EI): gefunden: *m/z* 576.3669 [M⁺], berechnet: 576.3670.

2,6-Di(1-ethylpropylamino)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredi(1-ethylpropyl)imid

[Amino₂-cNDI-D]



$C_{34}H_{48}N_4O_4$
576.78 g/mol

Br₂-cNDA wurde als Rohprodukt direkt in Pentan-3-amin (200 mM) unter Argon bei Rückflussbedingungen in einem Druckbehältnis über 2 h umgesetzt. Das überschüssige Amin wurde unter vermindertem Druck entfernt.

LC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1, ø 1 cm, 12 cm).

DC (Hexan/DCM 2:1): R_f = 0.28 (blaue Bande).

Anschließend wurde der Rückstand in Benzol gelöst, lyophilisiert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 2.0 mg (3.5 µmol, 25.0 %) eines blau-violetten Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.37 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, -NH-), 8.15 (s, 2H, Ar-H), 5.07 (tt, *J* = 9.5, 6.1 Hz, 2H, -(O=C)₂NCH-), 3.78 – 3.71 (m, 2H, -NHCH-), 2.27 – 2.18 (m, 4H, -(O=C)₂NCHCH₂-), 1.95 – 1.90 (m, 4H, -(O=C)₂NCHCH₂-), 1.79 – 1.65 (m, 8H, -NHCHCH₂-), 1.00 (t, *J* = 7.4 Hz, 12H, -NHCHCH₂CH₃), 0.89 (t, *J* = 7.5 Hz, 12H, -(O=C)₂NCHCH₂CH₃).

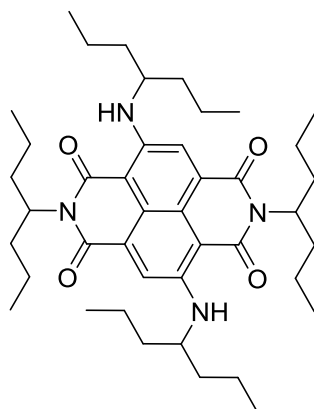
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 149.5, 131.1, 129.0, 121.5, 55.6, 45.1, 32.1, 29.9, 29.5, 27.5, 25.1, 22.9, 14.3, 11.9, 11.5, 10.4.

MS (FAB): *m/z* [%] = 576.4 [100.0, M⁺], 577.4 [85.5], 575.4 [29.6].

HRMS (EI): gefunden: *m/z* 576.3671 [M⁺], berechnet: 576.3670.

2,6-Di(1-propylbutylamino)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredi(1-propylbutyl)imid

[Amino₂-cNDI-E]



C₄₂H₆₄N₄O₄
689.00 g/mol

Br₂-cNDA wurde als Rohprodukt direkt in 1-Propylbutylamin (200 mM) unter Argon bei Rückflussbedingungen in einem Druckbehältnis über 2 h umgesetzt. Das überschüssige Amin wurde unter vermindertem Druck entfernt.

LC (SiO₂, Hexan/DCM 2:1 + 10 % Toluol, ø 3 cm, 16 cm).

DC (Hexan/DCM 2:1 + 10 % Toluol): R_f = 0.54 (blaue Bande).

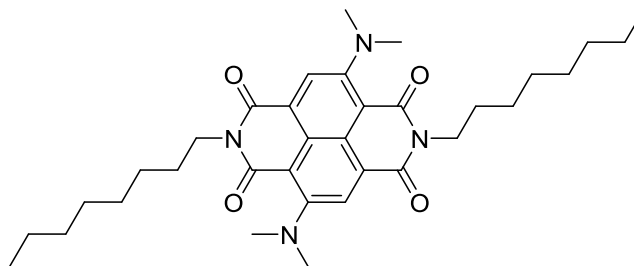
Anschließend wurde der Rückstand in Benzol gelöst, lyophilisiert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 57.0 mg (82.7 μmol, 14.1 %) eines blau-violetten Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.35 (br, 2H, -NH-), 8.14 (s, 2H, Ar-H), 5.22 (tt, *J* = 9.2, 5.9 Hz, 2H, -(O=C)₂NCH-), 3.91 – 3.84 (m, 2H, -NHCH-), 2.27 – 2.14 (m, 4H, -(O=C)₂NCHCH₂-), 1.84 – 1.78 (m, 4H, -(O=C)₂NCHCH₂-), 1.68 – 1.61 (m, 8H, -NHCHCH₂-), 1.45 – 1.25 (m, 16H, -CH₂CH₃-), 0.97 – 0.88 (m, 24H, -CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.5, 167.1, 164.6, 163.5, 149.4.2, 126.5, 125.8, 121.4, 119.2, 118.4, 102.2, 101.5, 54.4, 53.4, 52.7, 37.6, 34.8, 34.5, 29.9, 22.9, 20.3, 19.3, 14.4, 14.2.

MS (FAB): *m/z* (%) = 685.5 [46.1], 686.5 [100], 687.5 [95.3], 688.9 [58.8], 689.5 [30.0, M⁺].

**2,6-Bis(dimethylamino)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredioctylimid
[(Me₂N)₂-cNDI]**



C₃₄H₄₈N₄O₄
576.78 g/mol

153 mg (0.236 mmol, 1.00 Äq.) **Br₂-cNDI-A** wurden in 12 mL Dimethylamin in THF (2 M, 24.0 mmol, 102 Äq.) in einem Druckbehältnis für 12 h auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.^[317]

LC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1 → DCM → CHCl₃, ø 1 cm, 12 cm).

PDC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1).

DC (DCM): R_f = 0.36 (blaue Bande).

Anschließend wurde der Rückstand in Benzol gelöst, lyophilisiert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 133 mg (231 µmol, 97.7 %) eines blau-violetten Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.44 (s, 2H, Ar-H), 4.18 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H, -NCH₂), 3.16 (s, 12H, -N(CH₃)₂), 1.70 (tt, *J* = 7.8 Hz, 3.9 Hz, 4H, -NCH₂CH₂-), 1.44 – 1.25 (m, 20H, -CH₂-), 0.92 – 0.77 (m, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 163.6, 162.0, 151.7, 125.3, 123.7, 123.4, 107.4, 44.3, 41.1, 32.0, 29.5, 29.4, 28.5, 27.3, 22.8, 14.2.

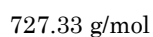
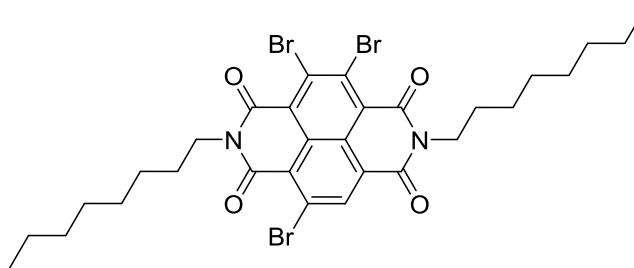
MS (FAB): *m/z* [%] = 574.4 [11.1], 575.4 [46.2], 576.4 [75.0], 577.4 [100.0, M⁺], 578.4 [40.8], 579.4 [10.2].

HRMS (EI): gefunden: *m/z* 577.3746 [M⁺], berechnet: 577.3748.

9.5.3 2,3,6-Trisubstituierte cNDI

Die Verbindungen entstanden als Nebenprodukte bei der Synthese von **Br₄-cNDI** bzw. **Amino₄-cNDI** ausgehend vom trockenen **Br₄-cNDA-Rohprodukt** und wurden säulenchromatographisch isoliert und charakterisiert.

2,3,6-Tribromo-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredioctylimid [Br₃-cNDI]



LC (SiO₂, Hexan/Toluol/DCM 2:1:1, ø 3 cm, 24 cm).

DC (Hexan/Toluol/DCM 1:2:2): R_f = 0.56 (gelbe Bande).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.02 (s, 1H, Ar-H), 4.23 – 4.17 (m, 4H, -NCH₂-), 1.78 – 1.70 (m, 4H, -NH₂CH₂-), 1.46 – 1.22 (m, 20H, -CH₂-), 0.89 – 0.86 (m, 6H, -CH₃).

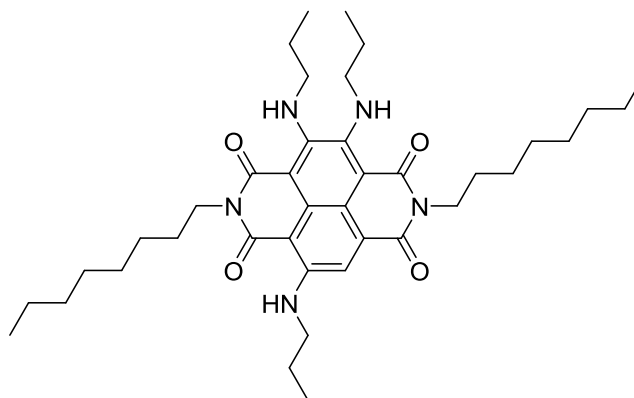
¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.9, 160.5, 160.4, 160.0, 160.0, 139.0, 136.6, 135.8, 129.0, 128.9, 126.1, 126.0, 126.0, 125.1, 123.7, 68.3, 42.7, 42.2, 38.9, 31.9, 29.9, 29.4, 29.3, 28.0, 28.0, 27.3, 23.9, 23.1, 22.8, 14.3.

MS (EI): m/z [%] = 723.8 [16.0], 724.9 [50.0], 725.9 [40.3], 726.9 [100.0, M⁺], 728.0 [61.5], 729.0 [87.0], 730.0 [47.2], 731.0 [36.2], 732.0 [18.0], 733.0 [14.2].

HRMS (EI): gefunden: m/z 727.0198 [M⁺], berechnet: 727.0199.

2,3,6-Tri(propylamino)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredioctylimid

[Amino₃-cNDI]



$C_{39}H_{59}N_5O_4$
661.93 g/mol

LC (SiO₂, Hexan/DCM 1:4 ø 4 cm, 18 cm).

PDC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1).

DC (Hexan/DCM 1:1): $R_f = 0.39$ (rotviolette Bande).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10.30 (t, $J = 5.9$ Hz, 1H, -NH-), 9.60 (t, $J = 5.3$ Hz, 1H, -NH-), 9.16 (t, $J = 6.2$ Hz, 1H, -NH-), 7.76 (s, 1H, Ar-H), 4.19 – 4.14 (m, 4H, -(O=C)₂NCH-), 3.59 – 3.55 (m, 2H, -NHCH₂-), 3.43 – 3.39 (m, 2H, -NHCH₂-), 3.36 – 3.32 (m, 2H, -NHCH₂-), 1.85 – 1.78 (m, 2H, -NHCH₂CH₂-), 1.74 – 1.68 (m, 4H, -(O=C)₂NCHCH₂-), 1.61 – 1.49 (m, 4H, -NHCH₂CH₂-), 1.46 – 1.20 (m, 20H, -CH₂-), 1.10 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H, -NHCHCH₂CH₃), 0.95 – 0.87 (m, 12H, -CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 167.9, 166.8, 166.1, 165.9, 163.7, 152.3, 150.5, 146.6, 132.6, 131.0, 128.9, 126.4, 125.3, 112.7, 110.5, 108.6, 105.4, 102.0, 68.3, 47.7, 47.4, 45.1, 40.7, 40.3, 38.9, 32.0, 29.6, 29.4, 28.2, 24.9, 22.8, 22.7, 14.3, 14.2, 11.9, 11.8, 11.8, 11.1.

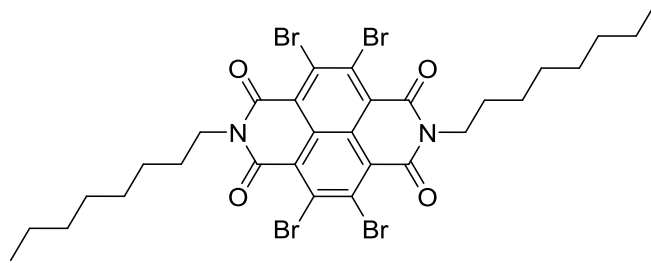
MS (FAB): m/z [%] = 658.5 [6.7], 659.5 [12.8], 660.5 [37.3], 661.5 [100.0, M⁺], 662.5 [84.2], 663.5 [30.7], 664.5 [7.2].

HRMS (EI): gefunden: m/z 661.4560 [M⁺], berechnet: 661.4562.

9.5.4 2,3,6,7-Tetrasubstituierte cNDI

2,3,6,7-Tetrabromo-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredioctylimid^[254]

[Br₄-cNDI]

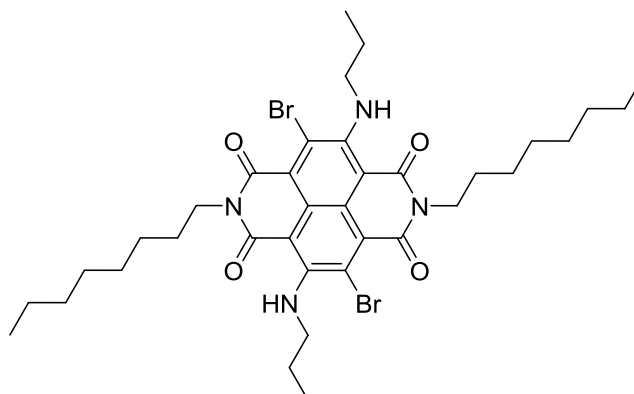


$C_{30}H_{34}Br_4N_2O_4$

806.23 g/mol

2,6-Dibromo-3,7-di(propylamino)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredioctylimid

[Br₂Amino₂-cNDI]



C₃₆H₅₀Br₂N₄O₄

762.63 g/mol

142 mg (186 µmol, 1.00 Äq.) **Br₄-cNDI** und 30.5 µL (22.0 mg, 372 µmol, 2.00 Äq.) *n*-Propylamin wurden in trockenem DMF (30 mM) für 6 h unter Rückflussbedingungen gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösemittel und das überschüssige Amin unter vermindertem Druck entfernt.^[269]

LC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1, ø 4 cm, 15 cm).

PDC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1).

DC (Hexan/DCM 1:1): R_f = 0.36 (orangefarbene Bande).

Anschließend wurde der Rückstand in Benzol gelöst, lyophilisiert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 96.1 mg (126 µmol, 67.7 %) eines orangefarbenen Feststoffs erhalten.

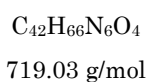
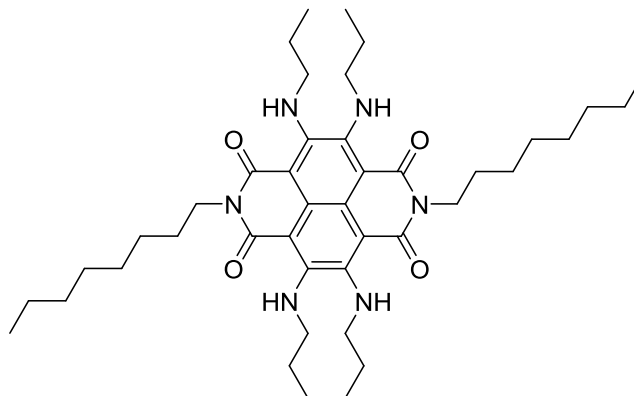
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 10.52 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, -NH-), 4.23 – 4.11 (m, 4H, -(O=C)₂NCH₂-), 3.58 – 3.55 (m, 4H, -NCH₂-), 1.76 – 1.70 (m, 4H, -(O=C)₂NCH₂CH₂-), 1.65 – 1.57 (m, 4H, -NCH₂CH₂-), 1.43 – 1.22 (m, 20H, -CH₂-), 0.92 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H, -NH(CH₂)₂CH₃), 0.88 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H, -CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.4, 161.2, 151.1, 126.6, 124.9, 122.4, 102.9, 48.5, 41.6, 32.0, 29.5, 29.4, 28.1, 27.4, 25.0, 22.8, 14.3, 11.7.

MS (FAB): m/z [%] = 763.3 [100.0, M⁺⁺H], 764.3 [64.9], 765.3 [56.8], 766.3 [22.5].

HRMS (EI): gefunden: m/z 763.2250 [M⁺], berechnet: 763.2251.

2,3,6,7-Tetra(propylamino)-1,4,5,8-naphthalintetracarbonsäuredioctylimid
[Amino₄-cNDI]



208 mg (258 μ mol) **Br₄-cNDI** wurden in *n*-Propylamin (10 mM) unter Argon 4 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Amin unter vermindertem Druck entfernt. Der feste Rückstand wurde in DCM gelöst. Im Anschluss wurde der Lösung das gleiche Volumen 1 N HCl-Lösung hinzugefügt. Die wässrige Phase wurde mit DCM bis zur Entfärbung extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet.^[255]

LC (SiO₂, Hexan/DCM 4:1, \varnothing 4 cm, 18 cm).

PDC (SiO₂, Hexan/DCM 1:1).

DC (Hexan/DCM 1:1): $R_f = 0.76$ (dunkelgrüne Bande).

Anschließend wurde der Rückstand in Benzol gelöst, lyophilisiert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 138 mg (192 μ mol, 74.4 %) eines schwarz-violetten Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 9.43 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H, -NH-), 4.22 – 4.17 (m, 4H, -(O=C)₂NCH₂-), 3.40 – 3.33 (m, 8H, -NHCH₂-), 1.75 – 1.69 (m, 4H, -(O=C)₂NCH₂CH₂-), 1.55 – 1.48 (m, 8H, -NHCH₂CH₂-), 1.38 - 1.24 (m, 20H, -CH₂-), 0.91 – 0.84 (m, 18H, -CH₃).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 166.2, 147.0, 117.1, 108.0, 47.0, 40.5, 32.0, 29.9, 29.6, 29.4, 28.2, 27.4, 24.6, 22.8, 14.3, 11.9.

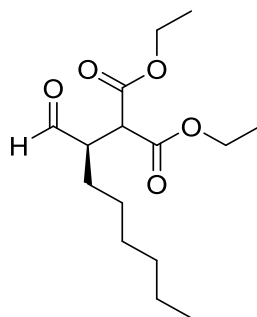
MS (FAB): m/z [%] = 715.6 [9.4], 716.6 [20.9], 717.7 [26.8], 718.7 [100.0, M⁺], 719.7 [66.2], 720.7 [22.0], 721.7 (4.2).

9.6 Photoredoxkatalysen

9.6.1 α -Alkylierung von Aldehyden

Die photoredoxkatalytischen α -Alkylierungen von Octanal wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Abweichende Reaktionsbedingungen und Konzentrationen sowie Ansatzgrößen sind im Hauptteil bei den beschriebenen Experimenten angegeben. In Kontrollexperimenten wurden Schritte wie Entgasung, Belichtung etc., wie entsprechend angegeben, weggelassen.

(2*R*,5*S*)-3,5-Dimethyl-2-*tert*-butyl-imidazolidin-4-on · HOTf **2** und der jeweilige Photoredoxkatalysator werden im Lösungsmittel gelöst. Anschließend werden Octanal, Diethyl- α -bromomalonat und 2,6-Lutidin hinzugegeben. Die Lösung wird dreimal mittels *freeze-pump-thaw* entgast. Daraufhin wird die Probe im Photoreaktor bei entsprechender Wellenlänge, unter Temperaturkontrolle durch ein Peltier-Element, belichtet. Für jede Reaktion wird aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) einer Probe der unbehandelten Reaktionsmischung der Umsatz der jeweiligen Katalyse bzw. die Ausbeuten an Produkt **8** und Nebenprodukt durch Vergleich der Integralverhältnisse des Singulettts bei 4.82 ppm (Diethyl- α -bromomalonat), des Dubletts bei 3.73 ppm (Produkt **8**) und des Singulettts bei 3.36 ppm (Nebenprodukt) bestimmt.^[7]



8

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_5$

286.37 g/mol

DC (Hexan/ Et_2O 4:1): $R_f = 0.27$ (Anfärbemittel: *p*-Anisaldehyd oder KMnO_4 , gelbe Bande).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.77 (d, $J = 1.1$ Hz, 1H, O=CH), 4.21 (dq, $J = 9.9$, 7.2 Hz, 4H, O=COCH₂), 3.73 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, O=CCHC=O), 3.11 (dddd, $J = 8.6$, 7.6,

5.1, 1.1 Hz, 1H, O=CCHCH₂), 1.77 - 1.45 (m, 2H, O=CCHCH₂), 1.27 (q, *J* = 7.2 Hz, 14H, OCH₂CH₃ und CHCH₂(CH₂)₄), 0.90 (t, *J* = 6.8 Hz, 3H, -CH₃).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 201.8, 168.3, 168.2, 62.0, 61.9, 51.9, 50.4, 31.6, 29.4, 27.2, 26.6, 22.7, 14.2, 14.2, 14.1.

Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wird die Reaktionsmischung in einen Schütteltrichter überführt, mit Et₂O verdünnt und mit Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit Et₂O extrahiert. Die vereinigten organischen Lösungen werden nacheinander mit gesättigten Lösungen von NH₄Cl, NaHCO₃ und NaCl gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, gefiltert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird mittels Säulenchromatographie gereinigt (SiO₂, Hexan/Et₂O 25:2).^[8]

In ein Vial wurden 20 mg (69.8 μmol, 1.00 Äq.) des Reaktionsproduktes **8** zu einer Mischung von 8.5 mg (81.6 μmol, 1.17 Äq.) (2*S*,4*S*)-(+)-Pentandiol (>99 % ee) und 1.5 mg (7.88 μmol, 0.11 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäure · H₂O in 1 mL DCM gegeben. Nach 3 h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Enantiomerenüberschuss durch das Integralverhältnis der zwei Dubletts im ¹H-NMR (CDCl₃) der entstehenden diastereomeren Acetale bestimmt (3.70 ppm (Acetal aus (*S*)-Enantiomer) und 3.66 ppm (Acetal aus (*R*)-Enantiomer)).^[7]

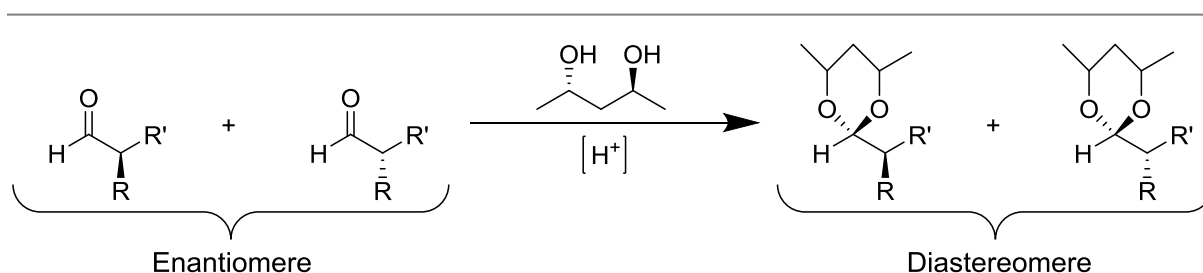


Abbildung 105: Acetalbildung der PRK-Produkte mit (2*S*,4*S*)-(+)-Pentandiol zur indirekten Bestimmung des Enantiomerenüberschusses.

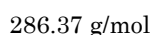
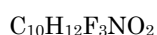
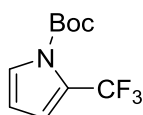
9.6.2 Trifluormethylierung von Aromaten mit TFAA

Die photoredoxkatalytischen Trifluormethylierungen mit TFAA und Pyridin-*N*-oxid wurden nach der folgenden allgemeinen Vorschrift durchgeführt. Abweichende Reaktionsbedingungen und Konzentrationen sowie Ansatzgrößen sind im Hauptteil bei den beschriebenen Experimenten angegeben. In Kontrollexperimenten wurden Schritte wie Entgasung, Belichtung etc., wie entsprechend angegeben, weggelassen.

Der jeweilige Photoredoxkatalysator und Pyridin-*N*-oxid werden eingewogen und im Lösungsmittel gelöst. Der Lösung wird mit TFAA und anschließend mit dem Substrat versetzt. Anschließend wurde die Lösung belichtet [a) Volumenbelichtung unter Rühren durch eine CFL (Abstand ~5 cm, Luftkühlung), b) Belichtung im beschriebenen Durchflussreaktor]. Zum Druckausgleich wurde bei Volumenbelichtungen ein Ausgang mit einer Kanüle gelegt zur Ausleitung des entstehenden CO₂.

Die Produktausbeuten wurden mittels ¹⁹F-NMR mit Trifluortoluol als internem Standard [¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -63.7 ppm] bestimmt. **16** und **17** wurden säulenchromatographisch isoliert.

2-Trifluoromethyl-Boc-pyrrol **17**

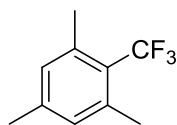


¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.44 (dd, *J* = 3.2, 1.9 Hz, 1H), 6.73 (dd, *J* = 2.9, 2.0 Hz, 4H), 6.19 (t, *J* = 3.4 Hz, 1H), 1.61 (s, 9H).

¹³C-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 147.6, 125.9, 122.5, 121.6, 118.9, 117.9, 109.8, 85.8, 27.9.

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = -59.37. [di-CF₃: -59.30 ppm]

2-Trifluoromethylmesitylen 16



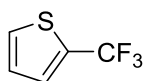
$C_{10}H_{11}F_3$

188.19 g/mol

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 7.26 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 2.43 (m, 6H), 2.29 (s, 3H).

^{19}F -NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -54.70. [di- CF_3 : -53.9 ppm]

2-Trifluoromethylthiophen 18

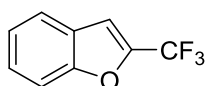


$C_5H_3F_3S$

152.13 g/mol

^{19}F -NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -55.93.

2-Trifluoromethylbenzofuran 20

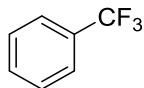


$C_9H_5F_3O$

186.13 g/mol

^{19}F -NMR (282 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = -65.8. [3- CF_3 : -66.0 ppm]

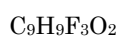
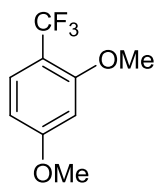
Trifluoromethylbenzol 19



146.11 g/mol

^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -62.8.

1,3-Dimethoxy-4-trifluoromethylbenzol 21



206.16 g/mol

^{19}F -NMR (282 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = -55.9.

10 Appendix

10.1 Publikationsliste

„Batch to Flow Deoxygenation Using Visible Light Photoredox Catalysis“

J. D. Nguyen, B. Reiß, C. Dai, C. R. J. Stephenson, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 4352-4354.

10.2 Konferenzen und Posterbeiträge

„Exploring the Potential of Core-Substituted Naphthalene Diimides as a New Class of Tunable Organic Visible-Light Photoredox Catalysts“

B. Reiß, Q. Hu, E. Riedle, H.-A. Wagenknecht, 6th EuCheMS Chemistry Congress, September 2016, Sevilla, Spanien.

„Asymmetric α -Alkylation by Visible Light Photoredox Organocatalysis with Naphthalene Diimides “

B. Reiß, Q. Hu, E. Riedle, H.-A. Wagenknecht, 21. Seminartagung des GRK 1626 „Chemische Photokatalyse“ der DFG, März 2015, Regensburg.

10.3 Stipendien

2016	Reisestipendium der Renate und Karlheinz Schmidt-Stiftung
2015	Forschungsstipendium des DAAD
2012	DAAD RISE <i>worldwide</i>

10.4 Lehre

Sommersemester 2014	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Chemie, chemischen Biologie und Lebensmittelchemie am KIT
---------------------	--

Wintersemester 2014/2015	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Biologie, Geoökologie und des Lehramts Chemie am KIT
Sept. 2014 – Feb. 2015	Betreuung des Vertiefungspraktikums von KATHARINA WETZEL
Sommersemester 2015	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Chemie, chemischen Biologie und Lebensmittelchemie am KIT
Juli 2015 – Sept. 2015	Betreuung der Bachelorarbeit von FABIENNE SPECK
Aug. 2015	Betreuung der Hilfwissenschaftlerin SAMANTHA WÖRNER
Sommersemester 2016	Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikums für Studierende der Chemie und der chemischen Biologie am KIT
Juni 2016	Betreuung der Hilfwissenschaftlerin FABIENNE SPECK
Sept. 2016 – Dez. 2016	Betreuung des Vertiefungspraktikums von SHAMINI MADHAVA
Feb. 2017 – Mai 2017	Betreuung der Bachelorarbeit von PETER GÖDTEL
Juni 2017	Betreuung des Hilfwissenschaftlers PETER GÖDTEL
Sommersemester 2017	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Biologie, der Angewandten Biologie und des Lehramts Chemie am KIT

10.5 Literaturverzeichnis

- [1] D. Polli, P. Altoe, O. Weingart, K. M. Spillane, C. Manzoni, D. Brida, G. Tomasello, G. Orlandi, P. Kukura, R. A. Mathies, M. Garavelli, G. Cerullo, *Nature* **2010**, *467*, 440-443.
- [2] D. Polli, I. Rivalta, A. Nenov, O. Weingart, M. Garavelli, G. Cerullo, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14*, 213-228.
- [3] W. S. Warren, *Nature* **2016**, *537*, 168-168.
- [4] A. H. Zewail, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5660-5694.
- [5] J. Deisenhofer, H. Michel, *Science* **1989**, *245*, 1463-1473.
- [6] https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/press-ty.html.
- [7] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77-80.
- [8] M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 951-954.
- [9] J. W. Beatty, J. J. Douglas, K. P. Cole, C. R. J. Stephenson, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7919-7924.
- [10] A. Albini, *Photochemistry - Past, Present and Future*, Springer, Berlin Heidelberg, **2016**.
- [11] J. W. P. Klán, *Photochemistry of Organic Compounds - From Concepts to Practice*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2009**.
- [12] P. C. Vincenzo Balzani, Alberto Juris, *Photochemistry and Photophysics - Concepts, Research and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [13] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385-394.
- [14] A. Albini, M. Fagnoni, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 63-66.
- [15] <http://rredc.nrel.gov/Solar/Spectra/am1.5/>.
- [16] H. Trommsdorff, *Ann. Chem. Pharm.* **1834**, *11*, 190-207.
- [17] A. Natarajan, C. K. Tsai, S. I. Khan, P. McCarren, K. N. Houk, M. A. Garcia-Garibay, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9846-9847.
- [18] H. D. Roth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, *28*, 1193-1207.
- [19] M. Vondenhof, J. Mattay, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2457-2459.
- [20] J. I. Kim, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9309-9317.
- [21] M. M. Maturi, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7661-7664.
- [22] H. Fan, G. Yan, Z. Zhao, X. Hu, W. Zhang, H. Liu, X. Fu, T. Fu, X.-B. Zhang, W. Tan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *128*, 5567-5572.
- [23] G. Fukuhara, T. Mori, T. Wada, Y. Inoue, *Chem. Commun.* **2006**, 1712-1714.

- [24] R. G. Gilbert, Smith, S. C., *Theory of unimolecular and recombination reactions*, Blackwell Scientific, Hoboken, **1990**.
- [25] T. Baer, Hase, W. L., *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments*, Oxford University Press, Oxford, **1996**.
- [26] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839-840.
- [27] J. Franck, E. G. Dymond, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1926**, *21*, 536-542.
- [28] E. Condon, *Phys. Rev.* **1926**, *28*, 1182-1201.
- [29] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, *32*, 858-872.
- [30] H.-J. F. G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [31] A. C. M. Montalti, L. Prodi, M.T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, 3rd Edition ed., Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [32] S. H. Lin, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 3766-3767.
- [33] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1927**, *114*, 243-265.
- [34] E. Fermi, *Nuclear Physics*, University of Chicago Press, **1950**.
- [35] M. Kasha, *Farad. Discuss.* **1950**, *9*, 14-19.
- [36] M. Beer, H. C. Longuet- Higgins, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1390-1391.
- [37] P. C. Johnson, H. W. Offen, *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 336-338.
- [38] J. L. Kropp, C. C. Stanley, *Chem. Phys. Lett.* **1971**, *9*, 534-538.
- [39] G. N. Lewis, M. Kasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 2100-2116.
- [40] S. I. Vavilov, *Philos. Mag. Series 6* **1922**, *43*, 307-320.
- [41] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293-465.
- [42] M. A. El-Sayed, *Accounts of Chemical Research* **1968**, *1*, 8-16.
- [43] S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814-822.
- [44] R. Berera, R. van Grondelle, J. M. Kennis, *Photosynth. Res.* **2009**, *101*, 105-118.
- [45] M. Beer, *Ann. Phys.* **1852**, *162*, 78-88.
- [46] V. P. Pathak, T. R. Saini, R. N. Khanna, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 1269-1270.
- [47] T. V. Tscherbul, P. Brumer, *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 3100-3111.
- [48] R. C. Gueldner, A. C. Thompson, P. A. Hedin, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1854-1856.
- [49] D. Alvarez-Dorta, E. I. León, A. R. Kennedy, A. Martín, I. Pérez-Martín, C. Riesco-Fagundo, E. Suárez, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 2663-2671.
- [50] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, New York, **1993**.
- [51] H. Sahoo, *J. Photochem. Photobiol. C* **2011**, *12*, 20-30.
- [52] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 836-850.

- [53] F. Scandola, M. T. Indelli, C. Chiorboli, C. A. Bignozzi, in *Photoinduced Electron Transfer II* (Ed.: J. Mattay), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1990**, pp. 73-149.
- [54] J. N. Demas, E. W. Harris, R. P. McBride, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3547-3551.
- [55] A. Weller, *zpch* **1982**, *133*, 93.
- [56] M. V. O. Stern, *Physik. Z.* **1919**, *20*, 183-188.
- [57] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966-978.
- [58] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 979-989.
- [59] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107-115.
- [60] G. Grampp, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 724-726.
- [61] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1161-1172.
- [62] A. W. D. Rehm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.
- [63] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047-3049.
- [64] W. Hillier, G. T. Babcock, *Plant Physiol.* **2001**, *125*, 33-37.
- [65] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, H. J. van Ramesdonk, M. M. Groeneveld, H. Zhang, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16054-16064.
- [66] S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600-1601.
- [67] J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756-8757.
- [68] K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785-9789.
- [69] J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102-113.
- [70] J.-R. Chen, X.-Q. Hu, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 2044-2056.
- [71] J. Hu, J. Wang, T. H. Nguyen, N. Zheng, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1977-2001.
- [72] M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898-6926.
- [73] J. D. Nguyen, B. Reiß, C. Dai, C. R. J. Stephenson, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 4352-4354.
- [74] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035-10074.
- [75] M. N. Hopkinson, B. Sahoo, J.-L. Li, F. Glorius, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3874-3886.
- [76] A. E. Allen, D. W. C. MacMillan, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 633-658.
- [77] J. J. Devery, C. R. J. Stephenson, *Nature* **2015**, *519*, 42-43.

- [78] L. J. Rono, H. G. Yayla, D. Y. Wang, M. F. Armstrong, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17735-17738.
- [79] K. T. Tarantino, P. Liu, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10022-10025.
- [80] M. Rueping, C. Vila, R. M. Koenigs, K. Poscharny, D. C. Fabry, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2360-2362.
- [81] R. Maidan, I. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1080-1082.
- [82] S. B. Lang, K. M. O'Nele, J. A. Tunge, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13606-13609.
- [83] B. Sahoo, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5505-5508.
- [84] M. T. Pirnot, D. A. Rankic, D. B. C. Martin, D. W. C. MacMillan, *Science* **2013**, *339*, 1593-1596.
- [85] D. S. Hamilton, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18577-18580.
- [86] D. A. DiRocco, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8094-8097.
- [87] J. C. Tellis, D. N. Primer, G. A. Molander, *Science* **2014**, *345*, 433-436.
- [88] Z. Zuo, D. T. Ahneman, L. Chu, J. A. Terrett, A. G. Doyle, D. W. C. MacMillan, *Science* **2014**, *345*, 437-440.
- [89] G. C. Lloyd-Jones, L. T. Ball, *Science* **2014**, *345*, 381-382.
- [90] F. Lovering, J. Bikker, C. Humblet, *J. Med. Chem.* **2009**, *52*, 6752-6756.
- [91] D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10875-10877.
- [92] E. R. Welin, A. A. Warkentin, J. C. Conrad, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9668-9672.
- [93] H.-W. Shih, M. N. Vander Wal, R. L. Grange, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13600-13603.
- [94] E. Arceo, A. Bahamonde, G. Bergonzini, P. Melchiorre, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 2438-2442.
- [95] M. Silvi, E. Arceo, I. D. Jurberg, C. Cassani, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6120-6123.
- [96] P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1360-1363.
- [97] A. Bahamonde, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8019-8030.
- [98] B. List, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1358-1359.
- [99] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1615-1621.
- [100] K. A. Ahrendt, C. J. Borths, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4243-4244.
- [101] W. S. Jen, J. J. M. Wiener, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9874-9875.

- [102] A. B. Northrup, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2458-2460.
- [103] N. A. Paras, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4370-4371.
- [104] B. List, R. A. Lerner, C. F. Barbas, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395-2396.
- [105] C. Agami, C. Puchot, H. Sevestre, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1501-1504.
- [106] T. D. Beeson, A. Mastracchio, J.-B. Hong, K. Ashton, D. W. C. MacMillan, *Science* **2007**, *316*, 582-585.
- [107] M. P. Sibi, M. Hasegawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4124-4125.
- [108] M. D. Kärkäs, B. S. Matsuura, C. R. J. Stephenson, *Science* **2015**, *349*, 1285-1286.
- [109] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 132-148.
- [110] M. Planck, *Ann. Phys.* **1901**, *309*, 553-563.
- [111] R. A. Millikan, *Phys. Rev.* **1916**, *7*, 355-388.
- [112] L. Gilbert, *Nature* **1926**, *118*, 874-875.
- [113] *IUPAC - Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (The "Gold Book")*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [114] G. Karp, *Cell and Molecular Biology*, 5th ed., Wiley, **2008**.
- [115] N. Y. Kiang, *Sci. Am.* **2008**, *298*, 48-55.
- [116] R. D. Wolstencroft, J. A. Raven, *Icarus* **2002**, *157*, 535-548.
- [117] K. Michaelian, A. Simeonov, *Biogeosciences* **2015**, *12*, 4913-4937.
- [118] L.-f. Wang, *PLOS ONE* **2014**, *9*, e89514.
- [119] J. N. Demas, W. D. Bowman, E. F. Zalewski, R. A. Velapoldi, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2766-2771.
- [120] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 2105.
- [121] O. Yushchenko, G. Licari, S. Mosquera-Vazquez, N. Sakai, S. Matile, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 2096-2100.
- [122] T. Cordes, S. Malkmus, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, A. Nenov, R. de Vivie-Riedle, M. Braun, W. Zinth, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13364-13371.
- [123] R. S. Becker, A. P. Pelliccioli, A. Romani, G. Favaro, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2104-2109.
- [124] J. E. Kim, M. J. Tauber, R. A. Mathies, *Biochemistry* **2001**, *40*, 13774-13778.
- [125] D. Polli, O. Weingart, D. Brida, E. Poli, M. Maiuri, K. M. Spillane, A. Bottoni, P. Kukura, R. A. Mathies, G. Cerullo, M. Garavelli, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2537-2541.
- [126] G. Roewer, G. Kempe, B. Kolle, R. Just, *J. Prakt. Chem.* **1982**, *324*, 53-64.
- [127] W. Rettig, *Appl. Phys. B* **1988**, *45*, 145-149.
- [128] W. Rettig, *Proc. Indian. Acad. Sci., Chem. Sci.* **1992**, *104*, 89-104.

- [129] J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **1984**, *180*, 385-398.
- [130] N. Mataga, H. Yao, T. Okada, W. Rettig, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3383-3386.
- [131] V. Balzani, M. F. Manfrin, L. Moggi, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 47-49.
- [132] M. Hippler, *J. Chem. Educ.* **2003**, *80*, 1074.
- [133] M. Hippler, *J. Chem. Educ.* **2005**, *82*, 37.
- [134] I. N. Levine, *Physical Chemistry*, 4th Edition ed., McGraw-Hill, New York, **1995**.
- [135] S. R. Logan, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1303.
- [136] V. L. Ivanov, J. Aurich, L. Eggert, M. G. Kuzmin, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *50*, 275-281.
- [137] R. Stringat, G. Fabre, R. Fellous, P. Paquet, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4303-4306.
- [138] H. Hori, F. P. A. Johnson, K. Koike, O. Ishitani, T. Ibusuki, *J. Photochem. Photobiol. A* **1996**, *96*, 171-174.
- [139] J. Stark, J. Rabani, in *zpch*, Vol. 213, **1999**, p. 93.
- [140] E. V. Khoroshilova, N. P. Kuzmina, V. S. Letokhov, Y. A. Matveetz, *Appl. Phys. B* **1983**, *31*, 145-151.
- [141] C. G. Hatchard, C. A. Parker, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1956**, *235*, 518-536.
- [142] U. Megerle, R. Lechner, B. König, E. Riedle, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1400-1406.
- [143] P. G. Gassman, D. W. Macomber, S. M. Willging, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2380-2388.
- [144] R. C. Leegood, D. A. Walker, *Arch. Biochem. Biophys.* **1980**, *200*, 575-582.
- [145] K. Tanaka, M. Kumasaki, A. Miyake, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *113*, 1395-1401.
- [146] J. D. Nguyen, E. M. D'Amato, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 854-859.
- [147] C. Dai, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nature Chem.* **2011**, *3*, 140-145.
- [148] L. Furst, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9655-9659.
- [149] M. J. Schnermann, L. E. Overman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9576-9580.
- [150] D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2011**, *480*, 224-228.
- [151] D. A. DiRocco, K. Dykstra, S. Krska, P. Vachal, D. V. Conway, M. Tudge, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 4802-4806.
- [152] J. Jin, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1565-1569.
- [153] D. Hager, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16986-16989.

- [154] K. Fidaly, C. Ceballos, A. Falguieres, M. S.-I. Veitia, A. Guy, C. Ferroud, *Green Chem.* **2012**, *14*, 1293-1297.
- [155] M. Majek, F. Filace, A. J. v. Wangelin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 981-989.
- [156] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17024-17035.
- [157] M. A. Cismesia, T. P. Yoon, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5426-5434.
- [158] M. Majek, A. Jacobi von Wangelin, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2316-2327.
- [159] B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *2017*, 1979-1981.
- [160] M. Neumann, K. Zeitler, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2658-2661.
- [161] M. Cherevatskaya, M. Neumann, S. Földner, C. Harlander, S. Kümmel, S. Dankesreiter, A. Pfitzner, K. Zeitler, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4062-4066.
- [162] P. Riente, A. Matas Adams, J. Albero, E. Palomares, M. A. Pericàs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9613-9616.
- [163] A. Gualandi, M. Marchini, L. Mengozzi, M. Natali, M. Lucarini, P. Ceroni, P. G. Cozzi, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5927-5931.
- [164] L. Ruiz Espelt, E. M. Wiensch, T. P. Yoon, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 4107-4114.
- [165] A. J. Musacchio, L. Q. Nguyen, G. H. Beard, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 12217-12220.
- [166] C. D. McTiernan, S. P. Pitre, J. C. Scaiano, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4034-4039.
- [167] Y. Miyake, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3338-3341.
- [168] C.-J. Wallentin, J. D. Nguyen, P. Finkbeiner, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8875-8884.
- [169] S. Mizuta, K. M. Engle, S. Verhoog, O. Galicia-López, M. O'Duill, M. Médebielle, K. Wheelhouse, G. Rassias, A. L. Thompson, V. Gouverneur, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1250-1253.
- [170] S. H. Oh, Y. R. Malpani, N. Ha, Y.-S. Jung, S. B. Han, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1310-1313.
- [171] G. M. Burnett, H. W. Melville, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 225-288.
- [172] R. G. McIntosh, R. L. Eager, J. W. T. Spinks, *Science* **1960**, *131*, 992-992.
- [173] R. G. McIntosh, R. L. Eager, J. W. T. Spinks, *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 3490-3495.
- [174] H. Huo, C. Wang, K. Harms, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9551-9554.
- [175] A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, *175*, 357-366.
- [176] M. Bodenstein, H. Lütkemeyer, *zpch* **1924**, *114*, 208.

- [177] A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1928**, *169*, 381-393.
- [178] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803-5820.
- [179] S. F. L. Arnaut, H. Burrows, *Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity*, Elsevier, Amsterdam, **2007**.
- [180] A. C. Benniston, A. Harriman, P. Li, J. P. Rostron, J. W. Verhoeven, *Chem. Commun.* **2005**, 2701-2703.
- [181] N. Sutin, C. Creutz, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2717-2738.
- [182] L. De Cola, F. Barigelletti, M. J. Cook, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 733-741.
- [183] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II* (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 143-203.
- [184] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85-277.
- [185] J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617-1622.
- [186] M. Peña-López, A. Rosas-Hernández, M. Beller, *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 5090-5092.
- [187] *Chemical Photocatalysis*, de Gruyter, Berlin, **2013**.
- [188] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363.
- [189] H. Kruszyna, R. Kruszyna, J. Hurst, R. P. Smith, *J. Toxicol. Environ. Health* **1980**, *6*, 757-773.
- [190] V. Brabec, O. Nováková, *Drug Resist. Update* **2006**, *9*, 111-122.
- [191] J. O. Nriagu, *Science* **1996**, *272*, 223-224.
- [192] T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nature Chem.* **2010**, *2*, 527-532.
- [193] A. Albini, M. Fagnoni, *Green Chem.* **2004**, *6*, 1-6.
- [194] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 26-58.
- [195] D. A. Nicewicz, T. M. Nguyen, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 355-360.
- [196] D. Ravelli, M. Fagnoni, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 169-171.
- [197] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 6059-6071.
- [198] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075-10166.
- [199] D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958-2961.
- [200] C. Vila, J. Lau, M. Rueping, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1233-1238.
- [201] Y. Pan, C. W. Kee, L. Chen, C.-H. Tan, *Green Chem.* **2011**, *13*, 2682-2685.
- [202] I. Ghosh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7676-7679.
- [203] A. Graml, I. Ghosh, B. König, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 3552-3560.
- [204] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725-728.

- [205] S. H. M. Weiser, A. Penner, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 568–575.
- [206] S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2283-2297.
- [207] S. Zilberg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 10292-10294.
- [208] L. Wang, F. Wu, J. Chen, D. A. Nicewicz, Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6896-6900.
- [209] D. A. Nicewicz, D. S. Hamilton, *Synlett* **2014**, *25*, 1191-1196.
- [210] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159-244.
- [211] A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2175-2182.
- [212] R. J. Crutchley, A. B. P. Lever, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7128-7129.
- [213] M. Haga, E. S. Dodsworth, G. Eryavec, P. Seymour, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1901-1906.
- [214] J. D. Slinker, A. A. Gorodetsky, M. S. Lowry, J. Wang, S. Parker, R. Rohl, S. Bernhard, G. G. Malliaras, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2763-2767.
- [215] M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, R. A. Pascal, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5712-5719.
- [216] V. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *298*, 97-102.
- [217] T. Shen, Z.-G. Zhao, Q. Yu, H.-J. Xu, *J. Photochem. Photobiol. A* **1989**, *47*, 203-212.
- [218] X.-F. Zhang, I. Zhang, L. Liu, *Photochem. Photobiol.* **2010**, *86*, 492-498.
- [219] A. Penzkofer, M. Simmel, D. Riedl, *J. Lumin.* **2012**, *132*, 1055-1062.
- [220] D. Magde, G. E. Rojas, P. G. Seybold, *Photochem. Photobiol.* **1999**, *70*, 737-744.
- [221] D. Magde, R. Wong, P. G. Seybold, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 327-334.
- [222] V. E. Korobov, V. V. Shubin, A. K. Chibisov, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *45*, 498-501.
- [223] S. Yasui, M. Tsujimoto, K. Itoh, A. Ohno, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4715-4720.
- [224] G. Jones Ii, X. Wang, J. Hu, *Can. J. Chem.* **2003**, *81*, 789-798.
- [225] S. M. Park, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1977**, *77*, 137-152.
- [226] W. E. Ford, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6373-6380.
- [227] D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545-6551.
- [228] S. K. Lee, Y. Zu, A. Herrmann, Y. Geerts, K. Müllen, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3513-3520.
- [229] K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3647-3650.
- [230] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, T. Suenobu, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1455-1464.
- [231] H. Quante, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1323-1325.

- [232] F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 1564-1579.
- [233] C. Jung, B. K. Müller, D. C. Lamb, F. Nolde, K. Müllen, C. Bräuchle, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5283-5291.
- [234] C. Röger, S. Ahmed, F. Würthner, *Synthesis* **2007**, *2007*, 1872-1876.
- [235] J. F. Penneau, B. J. Stallman, P. H. Kasai, L. L. Miller, *Chem. Mater.* **1991**, *3*, 791-796.
- [236] G. Andric, J. F. Boas, A. M. Bond, G. D. Fallon, K. P. Ghiggino, C. F. Hogan, J. A. Hutchison, M. A. Lee, S. J. Langford, J. R. Pilbrow, G. J. Troup, C. P. Woodward, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1011-1019.
- [237] M. A. Kobaisi, S. V. Bhosale, K. Latham, A. M. Raynor, S. V. Bhosale, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 11685-11796.
- [238] G. P. Wiederrecht, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 81-88.
- [239] K. Hasharoni, H. Levanon, S. R. Greenfield, D. J. Gosztola, W. A. Svec, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10228-10235.
- [240] M. R. Molla, S. Ghosh, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 9860-9869.
- [241] M. Pandeewar, M. B. Avinash, T. Govindaraju, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4818-4822.
- [242] S. Guha, S. Saha, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17674-17677.
- [243] F. Doria, M. Nadai, G. Sattin, L. Pasotti, S. N. Richter, M. Freccero, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 3830-3840.
- [244] F. Doria, M. Folini, V. Grande, G. Cimino-Reale, N. Zaffaroni, M. Freccero, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 570-576.
- [245] S. Alp, Ş. Erten, C. Karapire, B. Köz, A. O. Doroshenko, S. İçli, *J. Photochem. Photobiol. A* **2000**, *135*, 103-110.
- [246] T. C. Barros, S. Brochsztain, V. G. Toscano, P. B. Filho, M. J. Politi, *J. Photochem. Photobiol. A* **1997**, *111*, 97-104.
- [247] S. Green, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14752-14757.
- [248] S. V. Bhosale, C. H. Jani, S. J. Langford, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 331-342.
- [249] R. S. K. Kishore, O. Kel, N. Banerji, D. Emery, G. Bollot, J. Mareda, A. Gomez-Casado, P. Jonkheijm, J. Huskens, P. Maroni, M. Borkovec, E. Vauthey, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11106-11116.
- [250] B. A. Jones, A. Facchetti, M. R. Wasielewski, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15259-15278.
- [251] F. Würthner, S. Ahmed, C. Thalacker, T. Debaerdemaeker, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4742-4750.

- [252] S. Chopin, F. Chaignon, E. Blart, F. Odobel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4139-4146.
- [253] X. Gao, W. Qiu, X. Yang, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, T. Qi, Y. Liu, K. Lu, C. Du, Z. Shuai, G. Yu, D. Zhu, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3917-3920.
- [254] Y. Hu, Z. Wang, X. Yang, Z. Zhao, W. Han, W. Yuan, H. Li, X. Gao, D. Zhu, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 2271-2273.
- [255] C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8070-8075.
- [256] N. Sakai, J. Mareda, E. Vauthey, S. Matile, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4225-4237.
- [257] C. Thalacker, C. Röger, F. Würthner, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 8098-8105.
- [258] S. Hünig, J. Groß, E. F. Lier, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, *1973*, 339-358.
- [259] J. Jazwinski, A. J. Blacker, J.-M. Lehn, M. Cesario, J. Guilhem, C. Pascard, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6060.
- [260] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *531*, 1-159.
- [261] R. S. K. Kishore, V. Ravikumar, G. Bernardinelli, N. Sakai, S. Matile, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 738-740.
- [262] M. Sasikumar, Y. V. Suseela, T. Govindaraju, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 779-785.
- [263] S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 225-230.
- [264] M. Licchelli, A. Orbelli Biroli, A. Poggi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 915-918.
- [265] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2095-2106.
- [266] D. S. McClure, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 905-913.
- [267] V. Martínez-Martínez, R. Sola Llano, S. Furukawa, Y. Takashima, I. López Arbeloa, S. Kitagawa, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 2517-2521.
- [268] R. H. Hofeldt, R. Sahai, S. H. Lin, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 4512-4518.
- [269] S. Guo, W. Wu, H. Guo, J. Zhao, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 3933-3943.
- [270] H. E. A. Kramer, *Chimia* **1986**, *40*, 160.
- [271] G. Andric, J. F. Boas, A. M. Bond, G. D. Fallon, K. P. Ghiggino, C. F. Hogan, J. A. Hutchison, M. A.-P. Lee, S. J. Langford, J. R. Pilbrow, G. J. Troup, C. P. Woodward, *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 1011-1019.
- [272] A.-N. Alba, M. Viciano, R. Rios, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 437-439.
- [273] J. Vesely, R. Rios, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 942-953.
- [274] D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Mathre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737-1739.
- [275] R. Schmierer, G. Grotemeier, G. Helmchen, A. Selim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1981**, *20*, 207-208.
- [276] D. Enders, H. Eichenauer, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2933-2960.

- [277] A. Job, C. F. Janeck, W. Bettray, R. Peters, D. Enders, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2253-2329.
- [278] P. Renaud, P. Leong, *Science* **2008**, *322*, 55-56.
- [279] D. D. Tanner, H. K. Singh, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5182-5186.
- [280] H. Ismaili, S. P. Pitre, J. C. Scaiano, *Catal. Sci. Tech.* **2013**, *3*, 935-937.
- [281] D. D. M. Wayner, J. J. Dannenberg, D. Griller, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *131*, 189-191.
- [282] S. Wasmus, W. Vielstich, *Electrochim. Acta* **1993**, *38*, 185-189.
- [283] D. Cantillo, O. de Frutos, J. A. Rincón, C. Mateos, C. O. Kappe, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 896-899.
- [284] C. B. Martin, E. Wilfong, P. Ruane, R. Goodrich, M. Platz, *Photochem. Photobiol.* **2005**, *81*, 474-480.
- [285] A. Lavi, F. M. Johnson, B. Ehrenberg, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *231*, 144-150.
- [286] K. H. Kaidbey, S. Nonaka, *Photochem. Photobiol.* **1984**, *39*, 375-378.
- [287] S. Tschierlei, M. Karnahl, M. Presselt, B. Dietzek, J. Guthmuller, L. González, M. Schmitt, S. Rau, J. Popp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3981-3984.
- [288] K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881-1886.
- [289] S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320-330.
- [290] W. K. Hagmann, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4359-4369.
- [291] E. P. Gillis, K. J. Eastman, M. D. Hill, D. J. Donnelly, N. A. Meanwell, *J. Med. Chem.* **2015**, *58*, 8315-8359.
- [292] *Pharmaceutical Sector Inquiry Preliminary Report by the European Commission Competition DG*, **2008**.
- [293] B. K. Park, N. R. Kitteringham, P. M. O'Neill, *Ann. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **2001**, *41*, 443-470.
- [294] S. P. Marsden, *Contemp. Org. Synth.* **1997**, *4*, 118-135.
- [295] B. E. Smart, *J. Fluor. Chem.* **2001**, *109*, 3-11.
- [296] S. Barata-Vallejo, B. Lantaño, A. Postigo, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 16806-16829.
- [297] C. N. Neumann, T. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3216-3221.
- [298] P. R. Savoie, J. T. Welch, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1130-1190.
- [299] O. A. Tomashenko, V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 4475-4521.
- [300] T. Liang, C. N. Neumann, T. Ritter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8214-8264.
- [301] T. Furuya, A. S. Kamlet, T. Ritter, *Nature* **2011**, *473*, 470-477.
- [302] P. V. Pham, D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6119-6122.

- [303] H. Li, *Synlett* **2012**, *23*, 2289-2290.
- [304] S.-M. Wang, J.-B. Han, C.-P. Zhang, H.-L. Qin, J.-C. Xiao, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 7949-7976.
- [305] K. A. McReynolds, R. S. Lewis, L. K. G. Ackerman, G. G. Dubinina, W. W. Brennessel, D. A. Vicic, *J. Fluor. Chem.* **2010**, *131*, 1108-1112.
- [306] C. Lai, T. E. Mallouk, *Chem. Commun.* **1993**, 1359-1361.
- [307] H. Sawada, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1779-1808.
- [308] A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8950-8958.
- [309] B. Schäffner, S. P. Verevkin, A. Börner, *ChiuZ* **2009**, *43*, 12-21.
- [310] T. H. Graham, B. D. Horning, D. W. C. MacMillan, *Org. Synth.* **2011**, *88*, 42-54.
- [311] U. Megerle, I. Pugliesi, C. Schriever, C. F. Sailer, E. Riedle, *Appl. Phys. B* **2009**, *96*, 215-231.
- [312] E. Riedle, M. Bradler, M. Wenninger, C. F. Sailer, I. Pugliesi, *Farad. Discuss.* **2013**, *163*, 139-158.
- [313] S. Maniam, S. Sandanayake, E. I. Izgorodina, S. J. Langford, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 490-493.
- [314] L. Kleiner-Shuhler, R. Brittain, M. R. Johnston, K. W. Hipps, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 14907-14912.
- [315] P. Ganesan, X. Yang, J. Loos, T. J. Savenije, R. D. Abellon, H. Zuilhof, E. J. R. Sudhölter, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14530-14531.
- [316] F. Chaignon, M. Falkenstrom, S. Karlsson, E. Blart, F. Odobel, L. Hammarstrom, *Chem. Commun.* **2007**, 64-66.
- [317] G. S. Vadehra, R. P. Maloney, M. A. Garcia-Garibay, B. Dunn, *Chem. Mat.* **2014**, *26*, 7151-7157.

10.7 Bildnachweise

Seite 1

Illustration aus *Flatland* von Edwin A. Abbott (1884).

Seite 2

MichaelMaggs, Edit by Richard Bartz (Eigenes Werk), *Wikimedia Commons*, lizenziert unter Creative Commons-Lizenz BY-SA 3.0

URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File%3ABouncing_ball_strobe_edit.jpg

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie die wörtlich oder inhaltlich übernommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe und die Satzung des *Karlsruher Instituts für Technologie* (KIT) zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der jeweils gültigen Fassung beachtet habe. Weiterhin versichere ich, dass die elektronische Version der Arbeit mit der schriftlichen übereinstimmt. und die Abgabe und Archivierung der Primärdaten gemäß Abs. A (6) der Regeln zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis des KIT beim Institut gesichert ist.

Karlsruhe, den 09.10.2017

Barbara Reiß

