

Photoredoxkatalytische Pentafluorsulfanylierungen und Halogenierungen – Selektive Aktivierung von Schwefelhexafluorid und Trichlorfluormethan

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

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) – Universitätsbereich



genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Chem.

David Rombach

aus Karlsruhe

Dekan:	Prof. Dr. Reinhard Fischer
Referent:	Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht
Korreferent:	Prof. Dr. Joachim Podlech
Tag der mündlichen Prüfung:	13.12.2018

Meiner Familie

“Study hard what interests you the most in the most undisciplined, irreverent and original manner possible.”

Richard P. Feynman

Danksagung

Zunächst möchte ich mich herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht für die hervorragende Betreuung, die Unterstützung, das Vertrauen und die zugestandene Freiheit im Rahmen der Anfertigung der Arbeit bedanken. Letztere erlaubte so manches chemische Abenteuer zu wagen und war die Voraussetzung für wissenschaftliches Wachstum und Entwicklung. Sie hatten stets ein offenes Ohr für Fragen und Probleme, welcher Art auch immer. Gleichzeitig unterstützten Sie das Vorhaben mit Weitsicht und Sorge, immer der Möglichkeit des Scheiterns eingedenk. Herzlichen Dank für Ihre Betreuung meiner Doktorarbeit und die schönen Jahre der gemeinsamen Arbeit.

Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Frank Breher, der seine Infrastruktur großzügig zur Durchführung luftempfindlicher Experimente zur Verfügung stellte und mir für einige Monate gar einen Laborplatz bot. Weiter bedanke ich mich bei Prof. Wim Klopper und Dr. Angela Bihlmeier für die theoretischen Rechnungen zur Plausibilität der Reaktionskanäle sowie für die stets offene Tür bei Fragen und Problemen. PD Dr. Andreas-Neil Unterreiner und Dr. Caroline Schweigert möchte ich für die laserspektroskopischen Untersuchungen des Reaktionssystem danken. Caro, danke auch für deine Freundschaft über die vergangenen Jahre. Ich wünsche dir alles erdenklich Gute für deine Zukunft. Martin Koos danke ich einerseits für die Unterstützung bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen aber auch für seine (Cello-)Freundschaft. Ich durfte von dir unglaublich viel über NMR-Spektroskopie aber auch vieles mehr lernen und bin dir von Herzen dankbar, dass du auch in Notfällen immer für mich da warst. Weiter danke ich Dr. Olaf Fuhr für die Unterstützung mit XRD-Messungen.

Mein besonderer Dank gilt weiter der analytischen Abteilung des organischen Instituts am KIT, namentlich Dr. Andreas Rapp, Dr. Norbert Foitzik, Ingrid Rossnagel sowie Angelika Möhle für die Mühe und Geduld bei der Messung der teils sehr „eigenwilligen“ Schützlinge, die uns oft Kopfzerbrechen bereiteten. Herzlichen Dank für die stetige Bereitschaft zur Koordination von Messungen und Ihre stetigen Bemühungen um eine aussagekräftige Messung. Weiter möchte ich in diesem Kontext Lara Hirsch danken,

die mir nicht nur in der Analytikabteilung, sondern auch im AKW immer hilfreich zur Seite stand. Pia Lang sowie Tanja Ohmer möchte ich bei der Unterstützung mit NMR-spektroskopischen Messungen und die gute Zusammenarbeit danken. Weiter möchte ich mich bei Richard von Budberg bedanken für seine herausragende, liebevolle Art und Hilfe in jeder Glasangelegenheit, auch wenn die Bücher zum Bersten voll waren. Claudia Sommer und Annette Hochgesand möchte ich besonders danken für die Unterstützung während meiner Zeit in der Gruppe. Herzlichen Dank für die Geduld mit mir und eure unermüdliche Unterstützung in jeglichen Anliegen. Kein Anliegen war zu kompliziert oder es nicht wert sich um eine Lösung zu bemühen. Einen besonderen Dank für euren Einsatz und die Freude, die ihr ausgestrahlt und stets bereitet habt.

Weiter möchte ich dem Arbeitskreis Wagenknecht danken für die gemeinsame Zeit und die wissenschaftliche Arbeit. Dies sind insbesondere Dr. Thomas Ehrenschwender, Dr. Carolin Ehrenschwender, Dr. Wolfgang Schmucker, Dr. Michael Weinberger, Dr. Christian Wellner, Dr. Claudia Stubinitzky, Dr. Christian Wellner, Dr. Sabrina Sezi, Dr. Effi Bätzner, Dr. Sebastian Barrois, Dr. Peggy Bohländer, Dr. Martin Weiser, Dr. Philipp Ensslen, Dr. Marcus Merkel, Dr. Nadine Gass, Dr. Stefanie Arndt, Dr. Heidi-Kristin Walter, Dr. Krisana Peewasan, Dr. Barbara Reiß, Dr. Jeannine Steinmeyer, Dr. Sergej Hermann, Dr. Benjamin Lehmann, Dr. Damian Ploschik, Dr. Ulrike Reisacher, Dr. Christian Schwechheimer, Samantha Wörner, Yannic Fritz, Katja Krell, Larissa Doll, Hylia Ucar, Julian Gebhard, Sara Müller, Fabian Lang, Arthur Kuhlmann, Fabienne Speck, Daniel Sack, Christoph Bickmann und Manuel Schupp.

Weiter danke ich dem GRK 1626 und besonders Qi Hu, Dr. Andreas Tröster, Dr. Alena Hölzl, Matthias Block, Dr. Thea Hering, Dr. Wolfgang Kraus, Dr. Elisabeth Speckmeier, Dr. Bernd Mühlbauer a.k.a. Mühldorf sowie Tillmann Fischer und Michael Klimkait für die einzigartige Zeit, die wir in Regensburg, München oder in diversen Klöstern verbringen durften. Es waren stets tolle wissenschaftliche aber insbesondere auch besondere persönliche Momente. Insbesondere möchte ich in diesem Kontext auch Prof. Dr. Kirsten Zeitler danken für den stets konstruktiven wissenschaftlichen Dialog und das offene Ohr für verschiedenste Fragestellungen.

Dem Arbeitskreis Breher danke ich ebenfalls für die gemeinsame Zeit am KIT. Mein besonderer Dank gilt hier insbesondere Dr. Alexander Hinz, Dr. Timo Augenstein, Dr. Florian Walz, Dr. Eric Moos, Dr. Delphine Garnier, Dr. Eva Deck, Dr. Alexander Feyrer, Dr. Martin Simon, Wolfram Feuerstein, Dr. Michael Radius, Hanna Wagner, Felix Krämer, Bernhard Birenheide sowie Lea Bayer. Danke für die zahlreichen wissenschaftlichen oder privaten Diskussionen, die schönen gemeinsamen Abende und die schöne Arbeitsatmosphäre. Wolfram Feuerstein möchte ich besonders danken für die vielen fachlichen und persönlichen Diskussionen und das stets offene Ohr für Fragen und Probleme sowie deine einzigartige Geduld mit meinen Fragen zu DFT. Dr. Eric Moos und Bernhard Birenheide danke ich ferner für die Unterstützung durch XRD-Messungen. Eric danke ich weiter für die tolle Zeit, in der wir gemeinsam am Leuchtstoff gearbeitet haben. Dies betrifft sowohl die fachliche Zusammenarbeit aber auch die Zeit, die wir gemeinsam verbringen konnten. Leider ist das Projekt ein wenig zu kurz gekommen in der zurückliegenden Zeit, aber ich hoffe es wird nochmals aufleben. Bernhard und Lea danke ich für die tollen gemeinsamen Abende und die tollen Gespräche.

In der Zeit im Labor 519 in der anorganischen Chemie durfte ich auch Herrn Dr. Ewald Sattler näher kennenlernen. Es war eine wundervolle Zeit Rücken an Rücken mit Ihnen und ich bin Ihnen sehr dankbar für die fruchtbaren Diskussionen und das gemeinsame Lachen. Neben fachlichen Diskussionen bereicherten mich aber auch unsere politischen und persönlichen Debatten sehr und regten mich zum Nachdenken an. Es war mir stets eine Freude und ich bin sehr dankbar diese Zeit mit Ihnen erleben haben zu dürfen.

Weiter möchte ich meinen Studenten danken. Herzlichen Dank für eure großartige Motivation sowie für die schöne gemeinsame Zeit am Abzug und am Grill. Namentlich sind dies Andreas Butzelaar, Fabian Lang, Antoine Meyszner, Kevin Bossert, Isabella Weiss, Edgar Molle, Christoph Schissler, Rene Wurst sowie Victoria Le. Weiter möchte ich auch nicht vergessen meinen studentischen Hilfskräften zu danken für Ihren Beitrag zu dieser Arbeit. Dies sind Jessica Pelloth, Yannic Stächelin, Desiree Stichnoth, Nicola Seul sowie Thomas Schidelko. Mein Dank gilt weiter Felix Mazza für seine Hilfe im Labor und die gemeinsame Reise durch die Chemie im ersten Lehrjahr.

Ich bin mir sicher du findest deinen Weg und ich wünsche dir möglichst wenige zukünftige Nächte auf dem Balkon und möglichst viele Liebesbriefe in der Zukunft.

Dr. Franziska Roenicke. Ich möchte mich an dieser Stelle ganz besonders für deine wundervolle Art, deine unglaubliche Geduld und dein allzeit offenes Ohr für Probleme jeder Art bedanken. Danke für die tolle gemeinsame Zeit und deine Freundschaft in den vergangenen Jahren und ich freue mich auf viele weitere tolle gemeinsame Jahre mit bewegenden Gespräche auf dem Balkon, Barschichten, Cidern, Wanderungen, Schrupfys-Abenden, so manchem Pubquiz und hoffentlich endlich einem Taubertal-Festivalbesuch. Du bist ein wundervoller Mensch, erhalte dir deine Freude und Leichtigkeit im Leben. Du bist mir ein großes Vorbild.

Dr. Barbara Reiss. Während wir bereits während des Studiums in deinem Hochzeitschaos das ACF-Praktikum gemeinsam erleben durften, reihten sich im Rahmen der gemeinsamen Zeit im Arbeitskreis und im GRK 1626 viele weitere Abenteuer ein und ich durfte dich näher kennen lernen. Ich danke dir für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen, deinen Blick für die kleinen Details und für deine Freude an der Wissenschaft trotz zahlreicher Rückschläge und Widrigkeiten. Es war mir um es in deinen Worten auszudrücken stets ein Fest.

Andreas reieieieieie Dittmer. Danke für die wundervolle Zeit mit dir als Labornachbar in 214. Ich werde den Fruityman und die Katze auf der Fensterbank, aber besonders deinen felsenfesten Glauben nicht vergessen. Du warst mir stets ein Vorbild und ich hoffe, dass wir auch in Zukunft weiter in Freundschaft verbunden bleiben. Bleib so wie du bist und ich bin mir sicher, dass du deinen Weg gehen wirst ob im Surfcamp mit den Kids oder bei DHL als rasender Paketbote. Du bist ein wahrer Eiferer für den Herrn und ein großartiger Mensch. Ich bin dankbar, dass sich unsere Wege kreuzten und ich dich als Weggefährte begleiten durfte.

Dr. Markus Merkel. Es war mir stets eine Freude mit dir Zeit zu verbringen. In unvergessener Erinnerung sind die zahlreichen Balkonabende, Obergurgl und natürlich unser Weihnachtsfrühstück. Ich danke dir für dein stets offenes Ohr in allen Anliegen, seien diese wissenschaftlicher Natur oder persönlicher Art gewesen. Deine

ruhige Art gepaart mit wissenschaftlicher Freude und Begeisterung waren stets eine Bereicherung. - Dr. Jeannine Steinmeyer. Danke für deine ruhige und reflektierte Art. Es war stets eine Freude „Chanti“ um den Weg zu haben. Danke für die vielen schönen Gespräche und dein Lachen. Ich schulde dir noch einen Knotenknut, das habe ich nicht vergessen und ich hoffe, dass ich dir diesen bald persönlich aushändigen kann.

Dr. Krisana Peewasan und Dr. Marcel Merkel. Es war eine große Freude euch kennengelernt zu haben. Danke euch beiden für eure permanente Unterstützung, eure harte Arbeit im Labor und die Begeisterung an der Chemie. Unvergessen ist selbstverständlich auch das hervorragende Essen, das Jack so oft für uns bereitet hat und die schönen gemeinsamen Abende mit euch beiden.

Dr. Christian Schwechheimer für die vielen Abende in Labor oder im Oxford sowie die Gespräche, den wissenschaftlichen Austausch und die gemeinsame Zeit.

Christoph Bickmann, Daniel Sack und Manuel Schupp. Danke für unsere vielen wissenschaftlichen Diskussionen und eure akribische und von wissenschaftlichem Geist geprägte, kritische Interpretation von Ergebnissen. Auch wenn wir erst am Ende dieser Zeit am KIT die Gelegenheit hatten uns im Erdgeschoss ein wenig intensiver kennenzulernen, die Skatabende und Carrolsausflüge sprechen für sich.

Dr. Rouven Müller. Danke für die unvergessene gemeinsame Zeit die wir im Studium und in der Promotion gemeinsam verbringen konnten sowie die vielen Gespräche und Ideen, die wir gewälzt haben. Ich wünsche dir alles Liebe für deine neue Rolle als Vater.

Dr. Patrick Dannecker, Dr. Rebecca Seim, Dr. Rebekka Schneider sowie Philipp Bohn möchte ich ebenfalls für die gemeinsame Zeit am KIT danken. Es war stets eine Freude mit den Meiers Zeit zu verbringen. Leider haben unsere Grillaktivitäten in jüngster Zeit etwas gelitten, aber die gemeinsamen Praktika, die wir zusammen betreut haben oder die vermeintliche Macke in der Autotür haben dennoch stets zu einer Vielzahl an schönen Berührungspunkten geführt. Danke Philipp für deine bedingungslose Hilfe auch in den letzten Wochen.

Besonders möchte ich mich auch bei meinem Chemielehrer am Bismarck-Gymnasium, Martin Steinbrenner, bedanken ohne dessen Begeisterung für die Chemie und seine Unterstützung ich vielleicht niemals das Chemiestudium begonnen hätte. Danke Martin für die tollen Stunden mit unserem Freund Depp Jones und die vielen tollen Abenteuer im Chemieunterricht. Danke aber auch für unsere Freundschaft, auch wenn wir uns nicht zu häufig sehen können. Danke auch für deinen Rat und deine Unterstützung auch am Ende dieser Arbeit, die mir sehr weitergeholfen haben in den Entscheidungen, die nun anstehen.

In besonderer Weise danke ich aber meinen Eltern Susanne und Hartmut Rombach, die mich in den zurückliegenden Jahrzehnten in jeglicher Hinsicht stets unterstützt haben und mich durch so manche schwierige Zeit getragen haben. Danke, dass ihr mir auch in den schwersten Zeiten stets zur Seite gestanden habt und in einer unendlichen Geduld unermüdlich mit mir weitergekämpft habt. Auch wenn insbesondere die letzten Jahre im Rahmen dieser Dissertation oft nicht einfach waren, bin ich zuversichtlich, dass uns die kommenden Jahre mehr Ruhe bescheren. Es ist wunderbar zu wissen, dass ihr für uns da sein werdet, egal was passiert und ich hoffe eines Tages auch für euch da sein zu können. Mein besonderer Dank gilt aber auch meinen Großeltern Ruth und Rolf Köhler, die mir bis heute ein großes Vorbild sind. Ihr wart mir stets eine Anlaufstelle, wenn Unterstützung oder Rat Not tat. Danke liebe Oma für alles was du in den vergangenen Jahren für mich getan hast! Meinen Geschwister Katharina Lehnkering, Jana Spindler und Jule Rombach sowie meinen Schwagern Jens Spindler und Jascha Lehnkering möchte ich ebenfalls in besonderer Weise danken. Es war insbesondere während der Anfertigung dieser Arbeit oft nicht einfach und ihr habt mich alle wo immer möglich unterstützt und, wo ich selbst nicht mehr weitergehen konnte, getragen. Danke für die konzertierte Nachtschicht zur Korrektur dieser Arbeit und eure stetige Rücksicht. Ich hoffe, dass wir in den kommenden Jahren mehr Zeit finden, um gemeinsame Abenteuer zu erleben und endlich unser Ukulelenorchester gründen können.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Themenstellung	4
3	Theoretischer Hintergrund	8
3.1	Das Element Fluor.....	8
3.2	Chemie der Schwefelfluoride	11
3.2.1	Eigenschaften des Schwefelhexafluorids.....	12
3.2.2	Schwefel(VI)-halogenide - SF ₅ Cl und SF ₅ Br	16
3.2.3	Chemie des Schwefel-(VI)-fluorids.....	18
3.3	Herstellung und Eigenschaften von SF ₅ -Verbindungen	21
3.3.1	Pentafluorsulfanylierungsmethoden.....	21
3.3.2	Pharmakologisches Profil	23
3.4	Trichlorfluormethan und Eigenschaften der Dichlorfluormethylgruppe	28
3.5	Photochemie und Photoredoxkatalyse	30
4	Hauptteil.....	46
4.1	Addition von SF ₆ an Styrole.....	46
4.1.1	Metallocenbasierter Zugang.....	46
4.1.2	Organische Photoredoxkatalyse	53
4.1.3	Theoretische Untersuchungen	65
4.1.4	Mechanistische Untersuchungen	67
4.1.5	Transiente Absorption.....	90
4.1.6	Optimierung des Systems	92
4.1.7	Dehydrofluorierung der vicinalen SF ₅ -Fluoride	106
4.1.8	α-Alkoxy-pentafluorsulfanylierung von Styrolen	109
4.1.9	Komplexere Pentafluorsulfanylierungstransformationen	119
4.2	Photoredoxkatalytische Addition von CCl ₃ F an Alkene	124
4.2.1	Mechanistische Untersuchungen	129
4.2.2	Optimierung der Reaktionsbedingungen.....	132
4.2.3	Substratscreening	134
4.2.4	Untersuchungen unter Verwendung von Tribromfluormethan	137
4.2.5	Folgechemie der Verbindungen	137

4.3	Halogenierung durch NO-Arenkomplexe.....	152
4.3.1	Experimente zur Nitrierungsreaktion.....	153
4.3.2	Chlorierung aromatischer Systeme.....	157
4.3.3	Einfluss der Einzelparameter auf die Halogenierungsreaktion.....	161
4.3.4	Abschließende Optimierung der Reaktionsbedingungen	165
5	Ausblick	168
6	Zusammenfassung	172
7	Experimenteller Teil	175
7.1	Verbrauchsmaterialien und Geräte.....	175
7.2	Methoden	182
7.3	UV-VIS-Absorptionsspektren der N-Phenylphenothiazine	187
7.4	Fluoreszenzspektren der N-Phenylphenothiazine	188
7.5	Cyclovoltammetrie der N-Phenylphenothiazine.....	190
7.6	Spektroelektrochemische Charakterisierungen	191
7.7	Pump-probe-Experimente	192
7.8	Synthesen	194
8	Appendix.....	232
8.1	Publikationsliste.....	232
8.2	Patentanträge.....	232
8.3	Konferenz- und Posterbeiträge	232
8.5	Lehre	234
9	Bildquellenverzeichnis.....	236
10	Literaturverzeichnis.....	237

Abkürzungsverzeichnis

ADEQUATE	Adequate Sensitivity Double-Quantum Spectroscopy
2D	zweidimensional
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
abs.	absolut
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
CT	Ladungstransfer (<i>charge transfer</i>)
CV	Cyclovoltammetrie
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett, Tag
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	Di- <i>iso</i> -propylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d. Th.	der Theorie
E_{00}	Singulett-Energie des HOMO-LUMO-Übergangs
EI	Elektronenstoßionisation
eq.	Äquivalent
E_{red}	Reduktionspotential
E_{red}^*	Reduktionspotential des angeregten Zustands
ESI	Elektrosprayionisation
EPR	Elektronenparamagnetische Resonanz
ET	Elektronentransfer
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
fs	Femtosekunde
h	Stunde

HAT	hydrogen atom transfer (Wasserstoffatomtransfer)
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HSQC	<i>heteronuclear single quantum coherence</i>
HSQCed	<i>phaseneditiertes HSQC</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HR-EI	hochaufgelöste Elektronenstoßionisation
Hz	Hertz
IC	<i>Internal conversion</i>
ISC	<i>intersystem crossing</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
λ	Wellenlänge
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
M	molar, mol/L
m	Multipllett
mbar	Millibar
m/z	Verhältnis Masse zu Ladung
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MHz	Megahertz
min.	Minute
mL	Milliliter
μ L	Mikroliter
MLCT	<i>metal to ligand charge transfer</i>
mM	millimolar
μ M	mikromolar
MS	Massenspektrometrie
nm	Nanometer
NMR	Kernspinmagnetresonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
ns	Nanosekunde
p	Pentett
ppm	<i>parts per million</i> (Frequenzdifferenz)
ps	Pikosekunde

Abkürzungsverzeichnis

PTA	10-Phenyl-10 <i>H</i> -phenothiazin
q	Quartett
RP	<i>Reversed Phase</i>
RT	Raumtemperatur
s	Singulett, Sekunde
SCE	<i>Saturated Calomel Electrode</i>
sog.	sogenannt
t	Triplett
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBAHFP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TEB	Triethylboran
TFT	Trifluortoluol
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
UV/Vis	Ultraviolettes und sichtbares Spektrum (190 – 800 nm)
V	Volt
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel
z. T.	zum Teil

Die im Rahmen der Arbeit verwendete Nomenklatur leitet sich von den Empfehlungen der *IUPAC-IUB-Kommission*¹ und *Chemical Abstracts*² ab. Die Hervorhebung von Fachausdrücken der englischen Sprache sowie von Eigennamen erfolgt in kursiver Schrift. Photochemische Definitionen und Konzepte werden nach der IUPAC-Kommission empfohlenen Nomenklatur verwendet.³

- ¹ a) IUPAC Commission on Nomenclature of Organic Chemistry (CNOOC) und IUPAC IUB Joint Commission on Biochemical Nomenclature (JCBN), *Biochemistry* **1971**, *10*, 3983-4004.
- b) IUPAC-IUB (CBN); Tentative Rules for Carbohydrate Nomenclature, *Eur. J. Biochem.* **1971**, *21*, 455-477.
- ² Chemical Abstracts, Index Guide, 77.
- ³ Braslavsky, S. E., Glossary of Terms used in Photochemistry, *3. Auflage, Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293-465.

1 Einleitung

Die Entwicklung moderner theoretischer Methoden als auch die Verfügbarkeit hoher Rechenleistungen moderner Hochleistungscomputer hat das Verständnis von Reaktivität und Inertheit in der modernen Chemie der vergangenen 50 Jahre stark verändert. Die Einführung des Hypervalenzbegriffs durch *Musher* im Jahre 1969 machte deutlich, dass die klassische *Lewis-Langmuir-Theorie* als Konzept zur Vorhersage möglicher chemischer Verbindungen und Sättigung im Kontext moderner chemischer Bindungstheorien intensiver beleuchtet werden muss.^[1] Die überraschende Reaktivität und die moderne Chemie lange als inert geltender Verbindungen und Elemente führte zur Entwicklung vollständig neuer präparativer Methoden und zur Darstellung über Jahrzehnte nicht darstellbar geglaubter Moleküle.^[2–4] Die Nutzung elektromagnetischer Strahlung erweiterte den Raum möglicher chemischer Transformationen, indem sie die Chemie angeregter Zustände zugänglich machte. Die oft abweichende Reaktivität elektronisch angeregter Zustände erlaubt nicht nur, den Bruch chemischer Bindungen zu induzieren, sondern trug in vielen Fällen einen wesentlichen Teil zum Gelingen unkonventioneller Transformationen bei, wie beispielsweise der Darstellung von Xenon-(II)-fluorid durch *Hoppe*.^[5] Die transferierte Energie eines Mols Photonen der Wellenlänge von 300 nm entspricht ungefähr einem Energiebetrag von 400 kJ/mol. Dies entspricht der aufgenommenen Energie bei Aufheizen von Naphthalin ($C_{p,g} = 136 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}$) auf eine Temperatur in der Größenordnung von 3000 K.^[6]

Das bis in das Jahr 1962 hinein gültige Paradigma der Inertheit und der Ausschluss chemischer Reaktivität der Edelgase wurde durch die erste Darstellung des XePtF_6 durch *Neil Bartlett* kritisch in Frage gestellt.^[7] *Bartletts* revolutionärer Ansatz des Vergleichs der Ionisierungsenergien der beiden Moleküle O_2 und Xe und sein Mut zum Bruch mit allgemein anerkannten Konzepten der Chemie revolutionierte das chemische Verständnis der Chemie der Edelgase vollständig, erlaubte die Nutzung von Xenon-(II)-fluorid als Fluorierungsreagenz und führte schließlich im Jahre 2017 gar zum Nachweis des Dinatriumhelids.^[8] An diesem Punkt stellt sich die Frage, wie sich solche dramatischen Änderungen im wissenschaftlichen Verständnis Bahn brachen. Der berühmte Wissenschaftstheoretiker *Thomas Kuhn* beschäftigte sich

mit der Natur solcher „wissenschaftlicher Revolutionen“.^[9] Im Verständnis *Kuhns* steht Normalwissenschaft der außerordentlichen oder revolutionären Wissenschaft entgegen. Die Normalwissenschaft versteht *Kuhn* als das Ergebnis einer hohen Entwicklungsstufe eines Wissenschaftsgebietes, das sich innerhalb eines Satzes von Annahmen und wissenschaftlicher Leistungen bewegt, die bereits in der Vergangenheit erbracht wurden und die Basis für weitere Arbeiten schaffen. Ein wichtiges Charakteristikum der Normalwissenschaft ist das Fehlen eines Strebens nach der Beschreibung neuer, unbekannter Phänomene. Sie ruht vollständig auf den Ihrem Kenntnisstand zugrundeliegenden Paradigmen und wird daher von *Kuhn* als Zeichen wissenschaftlicher Reife erkannt. Diese Reife wurde während einer vorparadigmatischen Phase erlangt, in welcher dem Wissenschaftler in Abwesenheit gültiger Paradigmen eine außergewöhnliche Freiheit in der Wahl von Fragestellungen und Prinzipien zukommt. *Kuhn* kommt zur Überzeugung, dass einem Satz von Paradigmen auch eine wichtige Rolle bei der Normierung von Forschung zukommt. Sie stellt für den Wissenschaftler gewissermaßen nicht nur eine Landkarte zur Orientierung dar, sondern legt auch wesentliche Richtlinien bei der Exploration unbekannter Gebiete der Landkarte fest. Die Erkenntnisse aus Forschung werden jedoch stets der Bemühung unterworfen, sie in den Kontext existierender Erkenntnisse einzufügen.^[9] Im Umkehrschluss führt die Abwesenheit von Paradigmen zum Fehlen von Orientierung, an welcher der Wissenschaftler die Sinnhaftigkeit eines Experiments messen und ein Ergebnis in eine akzeptierte Theorie einarbeiten kann. „Politische Revolutionen werden durch ein wachsendes, doch oft auf einen Teil der politischen Gemeinschaft beschränktes Gefühl eingeleitet, daß die existierenden Institutionen aufgehört haben, den Problemen, die eine teilweise von ihnen selbst geschaffene Umwelt stellt, gerecht zu werden“, so die Überzeugung *Kuhns*.^[9] Dieses Verständnis lässt sich im Analogieschluss auch auf das Streben nach wissenschaftlicher Revolution übertragen. Der Spannungsbogen zwischen Normalwissenschaft und revolutionärer Wissenschaft existiert auch, oder vielleicht gerade in der Chemie. Die erfolgreiche Aktivierung bisher inert geglaubter Moleküle stellt gewissermaßen einen solchen Paradigmenwechsel dar. Eine der wesentlichen Bestrebungen in der modernen metallorganischen Chemie und Katalyse besteht in der Aktivierung der extrem

Einleitung

stabilen Dreifachbindung molekularen Stickstoffs. Nur wenige Reaktionen zur selektiven Aktivierung des Inertgases sind bis heute bekannt.



Abbildung 1: Zeichnung des Wissenschaftstheoretiker Thomas S. Kuhn (1922 – 1996).

Das hochfluorierte, ähnlich indifferente Schwefelhexafluorid genießt eine ähnliche Rezeption. Jüngere Ergebnisse werden diesem weitgehend akzeptierten Paradigma nicht mehr gerecht und fordern eine erneute Betrachtung der Reaktivität. Die folgende Arbeit beschäftigt sich daher mit der Untersuchung neuer Ansätze zur selektiven Aktivierung des Gases. Neben der grundlegenden Frage der Aktivierbarkeit des Moleküls stellt der in Aussicht gestellte chemische Nutzen möglicher Reaktionsprodukte die Triebfeder und Motivation zur Untersuchung des Systems dar. Die bis heute stark unterentwickelte Chemie der homologen Pentafluorsulfanylgruppe steht in starkem Kontrast zum durch zahlreiche Studien belegten herausragenden pharmakologischen Nutzen. Der gelungene Transfer eines SF₅-Substituenten ausgehend von Schwefelhexafluorid könnte einen ersten schmalen Pfad zur breiteren Nutzbarkeit der funktionellen Gruppe ebnen.

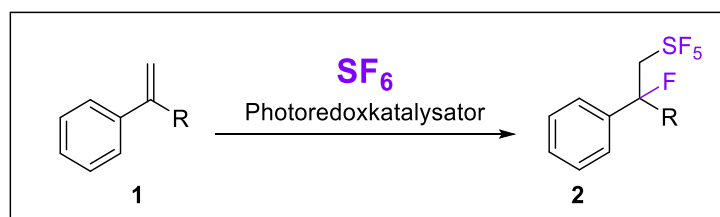
2 Themenstellung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der radikalischen Addition fluorhaltiger und stark oxidierender Radikale an ungesättigte organische Substrate. Die von *David W. C. MacMillan* im Jahre 2011 entwickelte Trifluormethylierungsmethode zur Trifluormethylierung von aromatischen Verbindungen zeigt auf eindrucksvolle Weise den hohen Nutzen moderner Radikalchemie und erlaubt die präparative Darstellung der korrespondierenden CF₃-Aromaten in sehr guten Ausbeuten.^[10]

Teil I: **Selektive Aktivierung von Schwefelhexafluorid –**

Photoredoxkatalytische Pentafluorsulfanylierungsreaktionen

Die chalkogenhomologe Pentafluorsulfanylgruppe übertrifft die im pharmakologischen Kontext breit genutzte Trifluormethylgruppe in zentralen Eigenschaften wie Lipophilie, Inertheit und Polarität. Bedingt durch seine Größe und elektronische Struktur zeichnet sich die funktionelle Gruppe jedoch durch ein individuelles pharmakologisches Profil aus. Schwefelhexafluorid kann bisher nicht als Pentafluorsulfanylierungsreagenz genutzt werden, da Methoden zur selektiven Aktivierung des Moleküls unter Bildung eines geeigneten reaktiven Intermediats unbekannt sind. Die Bildung des nachweislich zu einer solchen Transformation befähigten SF₅-Radikals wurde bisher nur unter Verwendung harscher Methoden wie γ -Radiolyse oder durch Einwirkung eines Elektronenstrahls zu analytischen Zwecken aus Schwefelhexafluorid dargestellt.^[11] Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer photoredoxkatalytischen Additionsmethode von Schwefelhexafluorid an ungesättigte Substrate, um erstmals die präparative Nutzbarkeit des Gases zur Einführung des SF₅-Substituenten zu zeigen (vgl. Abb. 2).



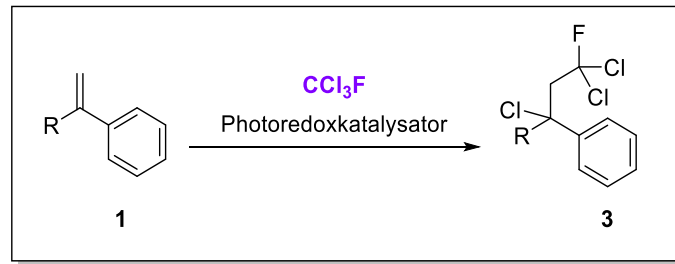
1-a bzw. 2-a - R = Ph
1-b bzw. 2-b - R = Me

Abbildung 2: Addition von Schwefelhexafluorid an ungesättigte Substrate.

Anschließend soll das entwickelte Modellsystem mechanistisch untersucht werden, um weitere Einblicke in die zentralen Eigenschaften dieser Photoredoxkatalyse zu erhalten. Das Spannungsfeld zwischen hoher Inertheit des Schwefelhexafluorid und der hohen Reaktivität der aktivierten Schwefelspezies stellt hier eine zentrale Herausforderung dar. Die selektive Einelektronenreduktion ist durch die möglichen Zerfallswege des SF_6^- -Radikalanions kompliziert. Die Bindungsenergien folgen einem alternierenden Muster zwischen starken Bindungen geschlossenschaliger Intermediate und schwachen Bindungen der Radikalintermediate, weswegen das Schlüsselradikal leicht durch Folgeelektronentransferprozesse zerstört wird.^[12] Aufgrund der hohen Reaktivität des SF_5 -Radikals ist mit einer geringen Lebensdauer und mit Herausforderungen beim Transfer des Radikals im Rahmen einer bimolekularen Reaktion zu rechnen.

Teil II: Photoredoxkatalytische Addition von Trichlorfluormethan – Darstellung von Dichlorfluormethylverbindungen

Der Fluorchlorkohlenwasserstoff Trichlorfluormethan (Freon-11) stellt ein weiteres hochhalogeniertes Molekül dar, das unter reduzierenden Bedingungen aktiviert werden kann. Im Kontrast zur Vielzahl an Fragmentierungskanälen des O_h -symmetrischen Schwefelhexafluorid ist nach Einelektronenreduktion im Falle von CCl_3F mit dominanter Fragmentierung in das CCl_2F -Radikal sowie ein Chloridanion zu rechnen. Die Eigenschaften der Dichlorfluormethylgruppe sind bis heute nur wenig untersucht, was auf die geringe Stabilität der Reaktionsprodukte zurückzuführen ist. Die Gruppe stellt aufgrund des elektronenziehenden Effekts der Halogene eine äußerst empfindliche funktionelle Gruppe dar, deren Folgechemie jedoch den Zugang zu großer organischer Strukturvielfalt in Aussicht stellt. Als Modellreaktion soll zunächst eine Methode zur Addition des Fluorchlorkohlenwasserstoffs an ungesättigte Verbindungen entwickelt werden (vgl. Abb. 3). Im weiteren Verlauf soll die Reaktivität der erhaltenen Moleküle im Kontext weiterer Transformationen untersucht werden.



1-a bzw. 3-a - R = Ph
1-b bzw. 3-b - R = Me

Abbildung 3: Addition von Trichlorfluormethan an ungesättigte Substrate.

Teil III: Photochemische Chlorierungsmethoden –

Photochemische Chlorierung von NO^+ -Arenkomplexen mit NaCl

Im dritten Teil der Arbeit wurden erste Untersuchungen der Wirkung von Halogeniden auf kationische Nitrosyl-Charge-Transfer-Komplexe durchgeführt (vgl. Abb. 4).

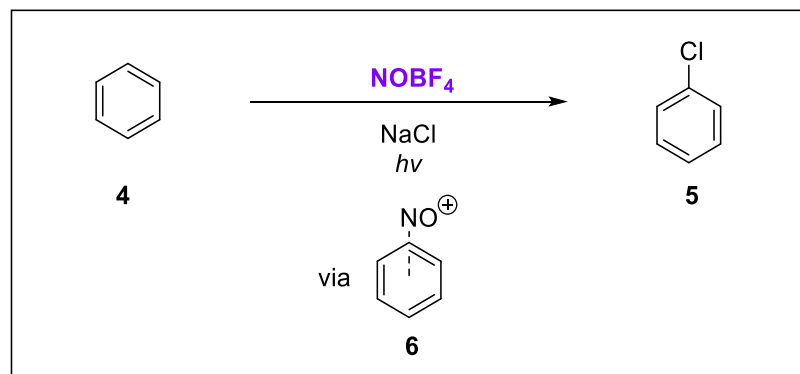


Abbildung 4: Chlorierung von Benzol (4) unter Verwendung des Nitrosylkations und Natriumchlorid zu 5.

Die Grundlage der Untersuchungen bildet das Konzept der elektrophilen Nitrierung von Aromaten mittels Nitrosylkationen, das von *Kim* und *Kochi* eingehend untersucht wurde.^[13] Hierbei erfolgt sauerstoffabhängig die Oxidation der Arene zu den Nitroverbindungen. Die Zugabe von Nitrosylkationen zu einer Lösung elektronenreicher Aromaten führte zu intensiv gefärbten Lösungen der NO -Arenkomplexe. *Kochi* untersuchte die Wechselwirkung des Nitrosylkations mit aromatischen Systemen und charakterisierte die CT-Komplexe durch

Themenstellung

Röntgenstrukturanalyse.^[14] In der vorliegenden Arbeit sollen die Erkenntnisse genutzt werden, um den intermediär entstehenden CT-Komplex durch externe Nucleophile abzufangen und die Wirkung des Oxidationsmittels auf diese Weise vom nucleophilen Angriff eines externen Nucleophils zu separieren. Hierzu sollten zunächst die Thionylhalogenide und schließlich die freien Alkalimetallhalogenide auf ihre Eignung als Halogenquellen untersucht werden. Oxidative Chlorierungsmethoden unter Verwendung des Chloridanions sind bisher nur selten in der Photokatalyse beschrieben, obwohl Halogenverbindungen eine wichtige Schlüsselrolle im Bereich der organischen Synthesechemie einnehmen.^[15] Durch die hohe Bindungspolarität bilden sie die Basis für viele weitere Transformationen wie Substitutionsreaktionen, Eliminierungsreaktionen oder Kreuzkupplungsreaktionen.

3 Theoretischer Hintergrund

3.1 Das Element Fluor

Das neunte Element des Periodensystems weist aufgrund seiner geringen Polarisierbarkeit und Größe bemerkenswerte physikochemische Eigenschaften auf und genießt eine exponierte Stellung im Periodensystem. Es vermag wie kaum ein anderes Element zu faszinieren und zieht durch seinen in vielerlei Hinsicht extremen Charakter die Aufmerksamkeit der Chemiker vieler Generationen in seinen Bann. Das Spannungsfeld zwischen extremer Inertheit seines Fluoridanions und der extremen Reaktivität von Fluorgas sowie vieler seiner Verbindungen stellt ein einmaliges Feld der Forschung dar.

Agricola beschrieb bereits im Jahre 1556 die Nutzung von Flussspat als Flussmittel beim Schmelzen von Metallen und als Eutektikum.^[16] Dieses herausragende Werk wurde in viele Sprachen übersetzt, fand durch den niederländischen Jesuiten Niklaas Trigault (1577-1628) sogar seinen Weg nach China und wurde zwischen 1638-1640 gar in die chinesische Sprache übersetzt. Die ersten systematischen Untersuchungen des Fluorwasserstoffs wurden von *Andreas Markgraf* (1768) sowie *Carl Wilhelm Scheele* (1771) durchgeführt. Nachdem zuvor viele Versuche das reine Halogen darzustellen, gescheitert waren, glaubten viele Chemiker nicht mehr an die Darstellbarkeit des Elements. Die Darstellung elementaren Fluors gelang schließlich am 26. Juni des Jahres 1886 *Henry Moissan* durch Elektrolyse wasserfreien Fluorwasserstoffs und Kaliumhydrogendifluorid, wofür er im Jahre 1906 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde.

Die geringe Größe des Elements bedingt eine starke Repulsion der freien Elektronenpaare im F_2 -Molekül. Dieser Sachverhalt führt zu einer drastischen Verminderung der Bindungsdissoziationsenthalpie der F-F-Bindung und damit zu einem Bruch des zu erwartenden Trends der Bindungsdissoziationsenergien. Während die Bindungsdissoziationsenergien von I_2 zu Cl_2 von 151 kJ/mol auf 240 kJ/mol zunehmen, fällt der Wert im Falle des Fluormoleküls auf 150 kJ/mol ab. Diese Eigenschaft zeigt sich auch im thermischen Dissoziationsgrad der bei ca. 4 % im Vergleich zu Chlor mit 0,03 % (bei 1000 K, 0,1 MPa) bereits unter milden

Theoretischer Hintergrund

Bedingungen starke Dissoziation zeigt.^[17] Die hohe Reaktivität des Elements folgt daher einerseits aus dem Bruch der schwachen F-F-Bindung, andererseits aus der Bildung der sehr viel stärkeren F-R-Bindung. Die stark exotherme Reaktion bedingt den oft explosionsartigen Verlauf direkter Fluorierungsreaktionen. Das hohe elektrochemische Potenzial von $E^0(\text{F}_2/2\text{F}^-) = 2,89\text{ V}$ lässt sich daher im Wesentlichen unter Berücksichtigung der hohen Elektronenaffinität des Elements, der niedrigen Bindungsdissoziationsenergie sowie der hohen Solvatationsenergie des Fluoridanions verstehen. Die Nutzung reinen Fluorgases als Reagenz weist im Kontext organischer Synthese aus den oben beschriebenen Gründen keinen großen Nutzen auf, da sich Reaktivität und Selektivität bei der Betrachtung schneller Reaktionen nahe des Diffusionslimits reziprok bedingen (*Bell-Evans-Polanyi-Prinzip*).^[18] Aus diesem Grund wurde in den vergangenen 130 Jahren eine Vielzahl von Methoden und Reagenzien entwickelt, die die Reaktivität von Fluorgas auf ein kontrollierbares Maß reduzieren. Als einfachste und naheliegendste Methode sei die Phlegmatisierung des Gases mit Stickstoff genannt. Die Direktfluorierung organischer Moleküle wird industriell hauptsächlich im Kontext der Darstellung von Grundstoffen genutzt. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, wurden in den vergangenen Jahren moderne Fluorierungsreagenzien wie Selectfluor®, Diethylaminoschwefeltrifluorid (DAST) oder *N*-Fluorobis(phenylsulfonyl)imid (NFSI) entwickelt, die die milde Fluorierung organischer Verbindungen außerhalb spezialisierter Laboratorien erlauben.^[19,20] Die besonderen physikalisch-chemischen Eigenschaften des Elements übertragen sich auch auf fluorierte organische Verbindungen. So nehmen fluorierte Materialien eine wichtige Schlüsselrolle im Kontext funktioneller Moleküle im Bereich optoelektronischer Materialien,^[21] Pharmaka,^[22–24] Herbizide und Fungizide^[25,26] ein. Fluorierte Verbindungen weisen eine einzigartige Komposition von Eigenschaften auf, wie beispielsweise die Verknüpfung von Lipophilie und Polarität. Sie prägen unseren Alltag in oft unerkannter Gestalt in Form moderner Hochleistungsmaterialien. Die Nutzung von Teflon, Goretex-Membranen, fluorierte Kraftstofftanks oder perfluorierter Alkane in der Intensivmedizin zur Stabilisierung schwerer Lungenschäden stellen nur einige herausragende Beispiele dar. Lange wurde Fluor als Element für militärische und spezielle Zwecke betrachtet. Erst die Zufallsentdeckung des Fludrocortisons im Rahmen der Untersuchung halogenerter

Cortisolderivate in den 1950er Jahren zeigte erstmals den Einfluss des Substituenten auf pharmakologische Eigenschaften.^[27] Im Jahre 1970 enthielten lediglich 2 % der auf dem Markt zugelassenen Wirkstoffe mindestens einen Fluorsubstituenten.^[28] 2007 hingegen wurde die Zahl der zugelassenen, fluorierten Wirkstoffe auf ca. 20 % geschätzt.^[29] Beispielhaft sollen nur das Antidepressivum Fluoxetin (*Prozac*[®], *Pfizer*) sowie der Gyrasehemmer Ciprofloxacin (*Ciloxan*[®], *Bayer*) erwähnt werden (vgl. Abb. 5). Der pharmakologische Wert fluoriertes Verbindungen wurde in einer Vielzahl von Übersichtsartikeln beleuchtet.^[22,30–32]

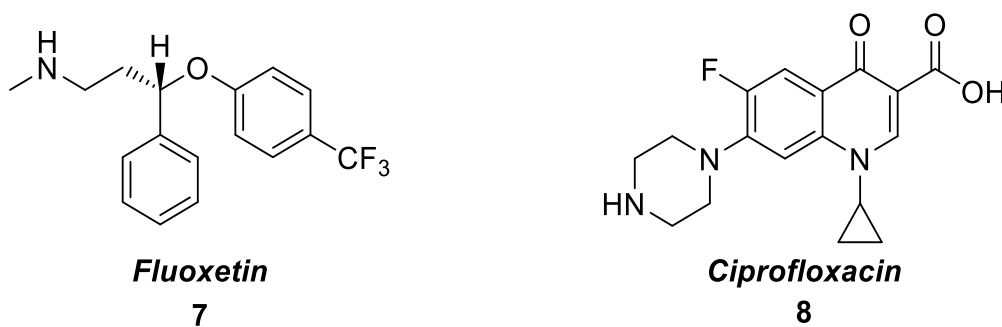


Abbildung 5: Beispiele pharmakologisch wichtiger fluoriertes Verbindungen.

Der Einfluss von Fluor auf die pharmakologischen Eigenschaften eines Wirkstoffs kann unter Diskussion einiger wesentlicher Effekte zusammengefasst werden. Einerseits weisen fluorierte Verbindungen in vielen Fällen eine höhere Polarität der Bindung bei gleichzeitiger Erhöhung der Lipophilie auf. Diese Kombination bleibt einzigartig und nur auf fluorierte funktionelle Gruppen beschränkt, da die Einführung einer polaren Bindung gewöhnlich eine Erhöhung der Hydrophilie bedingt. Pharmakologisch ist diese Eigenschaft von großem Nutzen, da eine Verbindung zunächst verschiedene Membranbarrieren passieren muss, um schließlich resorbiert zu werden. Die teils drastische Erhöhung der metabolischen Halbwertszeit durch Fluorierung nimmt eine wesentliche Rolle im Kontext von kooperativem Verhalten von Patienten ein und vermindert die Belastung des Stoffwechsels. Die inverse Polarität der C-F-Bindung (1,35 Å)^[33] bei ähnlicher Bindungslänge der C-H-Bindung (1,09 Å) erlaubt die Adressierung von neuem pharmakologischem Raum, der nicht durch Kohlenwasserstoffe adressiert werden kann. Weiterhin zieht die Einführung fluoriertes funktioneller Gruppen eine teils drastische Erhöhung der Azidität benachbarter Protonen nach sich. In den

vergangenen Jahren wurde eine Vielzahl von fluorierten Substituenten entwickelt, die sich teilweise deutlich in ihren Eigenschaften unterscheiden. Die Zahl verfügbarer, stabiler, funktioneller fluorierte Gruppen lässt sich im Wesentlichen auf Trifluormethyl-, Difluormethyl-, Fluormethyl-, Thiotrifluormethyl- und Thiodifluormethylsubstituenten reduzieren. Die wichtigsten fluorierten funktionellen Gruppen stellen Aryl- und Alkylfluoride sowie Trifluormethylverbindungen dar. Die physikochemischen Eigenschaften werden durch die Klasse fluorierte Substituenten hinweg nicht homogen beeinflusst, weshalb sich die funktionellen Gruppen nicht als eine Klasse analog wirkender Substituenten zusammenfassen lassen. Teils vollständig unterschiedliche Reaktivitätsprofile, Elektronendichteverteilungen sowie Lipophilieeigenschaften und sterischer Anspruch charakterisieren das Profil der einzelnen funktionellen Gruppen.

Die Chemie der Pentafluorsulfanylgruppe ist trotz einer Vielzahl an Studien, die ihre pharmakologisch wertvollen Eigenschaften in zahlreichen Arbeiten belegen bis heute nur bedingt im Kontext wissenschaftlicher Forschung nutzbar.^[34,35] Als Vorläufermoleküle zur geschlossenen Übertragung des Substituenten kommen naturgemäß nur die höheren Schwefelfluoride der Oxidationsstufen V und VI als Reagenzien in Frage. Die ungünstige Symbiose außerordentlicher Giftigkeit der Schwefel(V)-fluoride mit dem fast vollständig inerten und damit chemisch nur sehr eingeschränkt nutzbaren Schwefel(VI)-fluorid bietet bisher keine Möglichkeit zu einer industriellen Nutzbarkeit des Substituenten.^[36]

3.2 Chemie der Schwefelfluoride

Die Gruppe der Schwefelfluoride umfasst das Schwefel(II)-, (IV)-, (V)- sowie (VI)-fluorid sowie die gemischten Schwefel(VI)-halogenide.^[37] Die Eigenschaften der im Rahmen dieser Arbeit relevanten höheren Schwefel(V)- und Schwefel(VI)-fluoride werden im folgenden Abschnitt diskutiert (vgl. Abb. 6).

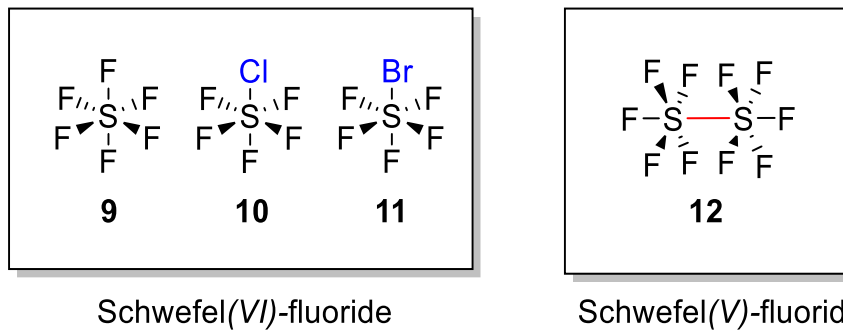


Abbildung 6: Schwefel(VI)-fluoride und Dischwefeldecafluorid.

3.2.1 Eigenschaften des Schwefelhexafluorids

Schwefelhexafluorid (**9**) wurde im Jahre 1901 erstmals von *Henri Moissan* und *Paul Lebeau* durch direkte Fluorierung von Schwefel dargestellt.^[38] Dieses Verfahren ist auch heute noch das industriell überwiegend angewandte Verfahren zur Darstellung. Interessanterweise beobachtete *Moissan* auch die erste Reaktion zur Aktivierung des Moleküls in der Komproportionierungsreaktion von Schwefelwasserstoff und **9** unter Bildung elementaren Schwefels und Fluorwasserstoffs.^[39] SF₆ ist ein ungiftiges, farbloses und geruchloses Gas, das eine Dichte von 6,17 kg/m³ und kein permanentes Dipolmoment aufweist. Unter Normalbedingungen ist Schwefelhexafluorid äußerst inert und wird nur von heißen Metallschmelzen angegriffen. Es widersteht bei Raumtemperatur einer elektrischen Entladung in Sauerstoffatmosphäre und wird erst bei erhöhter Temperatur durch Entladung zersetzt.^[40] Das Molekül wird auch durch heiße Alkalischmelze nicht hydrolysiert. Dieser Sachverhalt ist nicht primär auf thermodynamische Stabilität des Moleküls zurückzuführen, sondern wird durch die kompakte Anordnung von Fluoratomen um das Schwefelzentrum sowie die Besetzung aller verfügbaren Valenzorbitale begründet.^[41] Die Reaktionsträgheit ist daher vielmehr ein kinetischer Effekt. Die mittlere Bindungsenthalpie der sechs (im intakten Molekül) äquivalenten S-F Bindungen einer Länge von 1,56 Å beträgt 328 kJ/mol und liefert damit eine hohe Triebkraft für die Bildung des stabilen Moleküls aus den Elementen. Die technische Darstellung von **9** erfolgt durch direkte Fluorierung von Schwefel unter starker Wärmetönung. Das rohe Reaktionsprodukt wird anschließend zunächst durch Erhitzen auf 400°C von als Nebenprodukt auftretendem, nicht

Theoretischer Hintergrund

hydrolysierbarem, jedoch hochgiftigem Dischwefeldecafluorid **12** gereinigt, welches unter diesen Bedingungen zu Schwefel(IV)-fluorid sowie **9** disproportioniert. Die in der Reaktionsmischung enthaltenen niederen Schwefelfluoride werden anschließend durch Hydrolyse mittels wässriger Natronlauge entfernt und das Produkt unter Druck destilliert. Es erfolgt keine Reaktion mit elementarem Natrium bei Raumtemperatur, jedoch bei seinem Siedepunkt.^[37] Eine wesentliche physikalisch-chemische Eigenschaft des Schwefelhexafluorids ist seine intensive Infrarotabsorption im Bereich von 500 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1} .^[42] Diese bedingt das hohe Treibhauspotenzial des Moleküls, das mit einem CO_2 -Äquivalent von 23 500 bis 22 900 das stärkste bekannte Treibhausgas darstellt.^[43] Seine mittlere Verweilzeit in der Atmosphäre beträgt ca. 3200 Jahre. Während SF_6 bis in die frühen 2000-er Jahre noch breite Anwendung in Turnschuhen, Isolierglasscheiben und als Kältemedium fand, wurde seine Nutzung seit 2006 im Rahmen der Bemühungen zur Reduktion seiner Emission stark eingeschränkt und auf die nicht substituierbaren Eigenschaften des Gases beschränkt. Schwefelhexafluorid leistet zwar aufgrund seiner verhältnismäßig geringen Emission nur einen geringen Beitrag zum weltweiten Treibhauseffekt, die Freisetzung in die Atmosphäre muss jedoch kontrolliert und minimiert werden.

Die heutige Nutzung des Gases basiert im Wesentlichen auf der kinetischen Inertheit des Moleküls sowie seinem großen Elektroneneinfangquerschnitt. So wird es im Bereich der Aluminiumproduktion sowie als Isoliergas von Hochspannungsanlagen eingesetzt. Die mittlere Bindungsdissoziationsenthalpie liegt mit 328 kJ/mol verhältnismäßig hoch. Die einzelnen jeweils homolytischen Bindungsdissoziationsenthalpien des Schwefelhexafluorids weisen jedoch einen alternierenden Verlauf auf. Hierbei weist die erste Bindungsdissoziation einen Wert von 381 kJ/mol auf, während die Bindungsdissoziationsenergie der zweiten S-F-Bindung mit 213 kJ/mol einen sehr viel niedrigeren Wert aufweist. Dieser alternierende Verlauf setzt sich für den konsekutiven Bruch weiterer Bindungen fort (vgl. Abb. 7).^[12] Diese Eigenschaft bestimmt die Reaktivität des Moleküls bezüglich seiner chemischen Modifikation grundlegend und steht im Einklang mit der schnellen Reduktion des Schwefelhexafluorid durch ammoniakalische Lösungen von Alkalimetallen und Radikalanionen über niedrige Schwefelfluoride hin zu den Metallsulfiden.

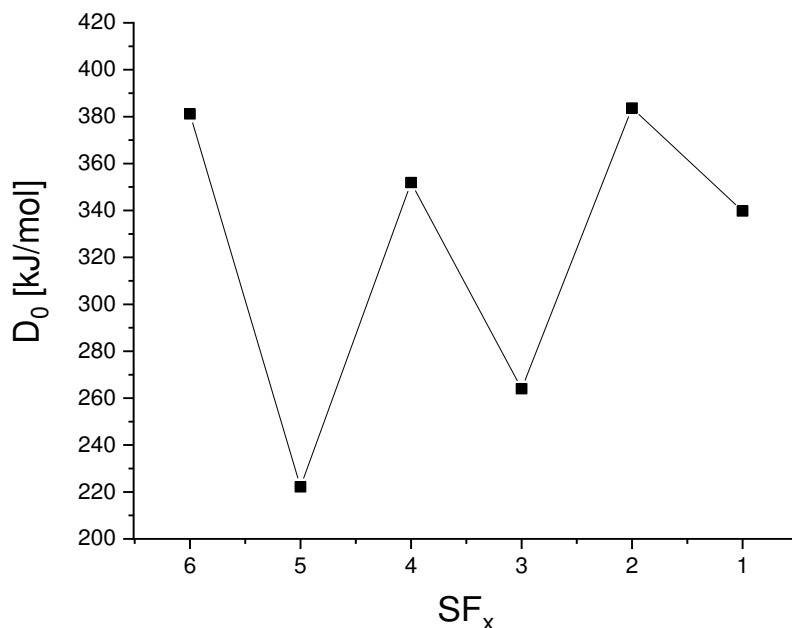


Abbildung 7: Bindungsdissoziationsenthalpien der einzelnen Bindungen von **9** nach konsekutivem Bindungsbruch.^[44]

Die elektronische Struktur im O_h -symmetrischen SF_6 Molekül kann nur unzureichend durch 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen beschrieben werden. Eine klassische Betrachtung der topologischen Formel unter Verwendung der Lewisschreibweise fordert eine Beteiligung der schwefelzentrierten d-Orbitale. Theoretische Rechnungen zeigen, dass die auf der Beteiligung von d-Orbitalen basierenden Beiträge zwar nicht dominant, aber mit einem Beitrag von ca. 20 % nicht vernachlässigbar sind.^[45,46] Zutreffender wird das Molekül daher auf Basis molekularorbitaltheoretischer Betrachtung beschrieben. Es zeigt sich, dass die sechs S-F-Bindungen durch vier delokalisierte Bindungen über alle sieben beteiligten Zentren beschrieben werden müssen, während sich die restlichen 40 Elektronen in nicht-bindenden Zuständen befinden. Diese können in zwei Gruppen unterteilt werden. Die energetisch tiefliegenden und im Wesentlichen 2s-Charakter aufweisenden sechs Molekülorbitale, die nach a_{1g} , e_g sowie t_{1u} transformieren, umschließen die bindenden MOs mit dem zweiten Satz nicht-bindender MOs (e_g , t_{1g} , t_{2g} , t_{1u} sowie t_{2u}), die im Wesentlichen 2p-F-Charakter aufweisen. Die S-F-Bindung weist dementsprechend eine Bindungsordnung von 0,67 auf.

Seine chemische Reaktivität ist primär auf die Reduzierbarkeit unter Bildung des Schwefelhexafluoridanions begründet. Der Schwellenwert des Elektroneneinfangs liegt bei ca. 0 eV. Bei sehr niedrigen Elektronenüberschussenergien $< \sim 0,2$ eV erfolgt im Wesentlichen die Bildung des langlebigen Radikalanions **13**.^[47,48] Die Dynamik des Zerfalls des Radikalanions hängt stark von der aufgenommenen Elektronenüberschussenergie ab. Elektronenüberschussenergien von $\sim 0,3 - 1,5$ eV bedingen einen Hauptfragmentierungskanal von **13** unter Bildung eines Fluorradikals sowie eines Pentafluorsulfanyl-Anions **15** (vgl. Abb. 8).^[48-50] **15** wurde in verschiedenen Arbeiten beschrieben und kann als Salz komplexer Kationen oder als Caesiumsalz isoliert und charakterisiert werden.^[51,52] Die Reaktivität des Anions kann verstanden werden, wenn man berücksichtigt, dass der entropisch getriebene Zerfall in die stabilen Produkte Fluorid und Schwefeltetrafluorid thermodynamisch günstig ist. Wie zu erwarten, ist das Anion daher thermisch labil, kann jedoch durch sterisch anspruchsvolle und schwach koordinierende Kationen stabilisiert werden und weist dem Schwefeltetrafluorid ähnelnde chemische Reaktivität auf.^[48,51,53] Der nucleophile Angriff von **15** an das Bromoniumion verschiedener Alkene gelingt nicht, sondern führt zur Fluorierung des Substrats unter Extrusion von Schwefeltetrafluorid.^[54]

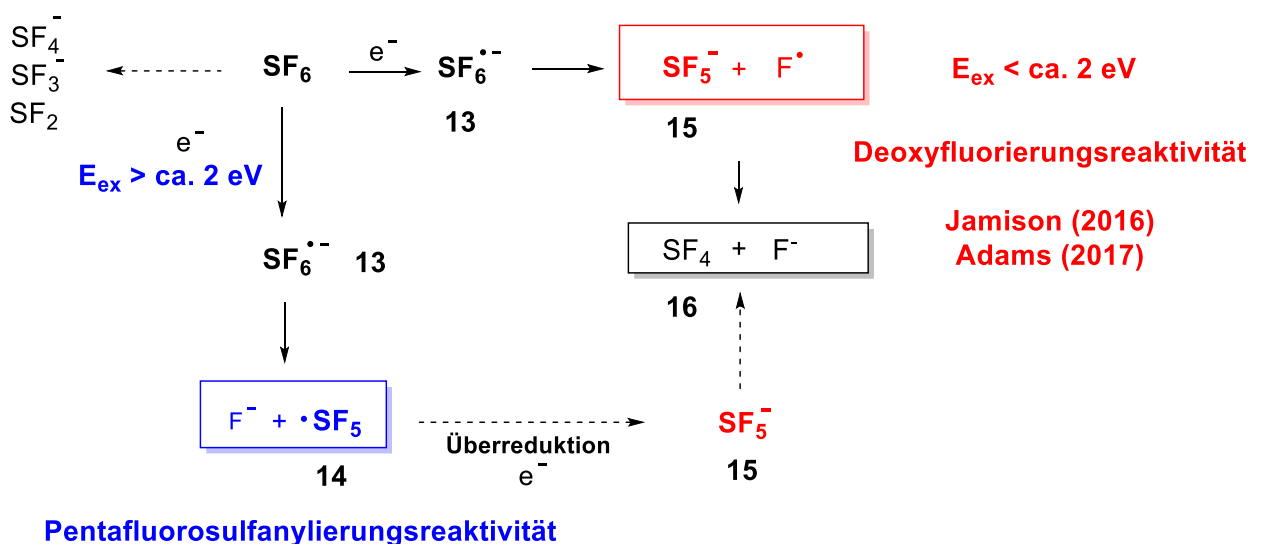


Abbildung 8: Fragmentierungskanäle des Schwefelhexafluoridradikalanions.

Interessanterweise erfolgt bei Erhöhung der Elektronenüberschussenergie des eingefangenen Elektrons auf ca. 1,5 eV - 2 eV primär die Fragmentierung unter Bildung des SF₅-Radikals **14** und anorganischen Fluorids. Dieser Fragmentierungskanal wurde in Lösung bisher nur in nanokalorimetrischen Studien gezeigt. Die Bildung von **14** aus Schwefelhexafluorid wurde im Rahmen präparativer Chemie bisher nicht nachgewiesen, könnte jedoch als potentiell Pentafluorsulfanylierungsreagenz eine wesentliche Rolle bei der Entwicklung geeigneter Methodik einnehmen. Das Pentafluorsulfanylradikal weist ein hohes Reduktionspotenzial auf und ist daher ein starkes Oxidationsmittel. Weiterhin kann das Schwefelhexafluoridradikalanion bei sehr niedrigen Überschussenergien unter Emission eines Elektrons zu SF₆ relaxieren^[55] sowie bei sehr viel höheren Energien weitere Fragmentierungskanäle begünstigen, die die Bildung von niedrigen SF_x-Spezies begünstigen.^[48]

3.2.2 Schwefel(VI)-halogenide - SF₅Cl und SF₅Br

Das niedere homologe Schwefel-(IV)-fluorid kann durch die Umsetzung von Schwefeldichlorid mit Natriumfluorid unter Chloratmosphäre in Acetonitril bei Temperaturen von 70 – 80°C sowie durch Direktfluorierung von Schwefel hergestellt werden.^[56] Die wippenförmige Verbindung ist ein farbloses, äußerst hydrolyseempfindliches Gas, das bei – 40,4°C siedet und bei -121°C erstarrt.^[37] Es bildet Addukte mit Lewis-Basen und Metallfluoriden und unterliegt bei Raumtemperatur einem schnellen Austausch zwischen äquatorialen und axialen Fluoratomen.^[57] Es stellt eine wichtige Zwischenverbindung zur Herstellung des Dischwefeldecafluorids (**12**) sowie der gemischten Schwefelhalogenide Schwefelchloridpentafluorid (**10**) sowie Schwefelbromidpentafluorid SF₅Br (**11**) dar. Das Schwefelfluorid **10** wurde im Jahre 1959 erstmals durch Reaktion von Dischwefeldecafluorid mit elementarem Chlor hergestellt.^[58] Alternativ kann das Molekül aus SF₄ durch caesiumkatalysierte Addition von ClF hergestellt werden. Die Darstellung des bromhomologen SF₅Br basiert im Wesentlichen auf der reversiblen Addition von Brom an Dischwefeldecafluorid, die bei hohen Temperaturen die Bildung des gemischten Halogenids begünstigt, unterhalb von ca. 150°C jedoch wieder in nennenswertem Maße in die Edukte zerfällt. Alternativ kann

Theoretischer Hintergrund

Schwefeltetrafluorid (**16**) mit Brompentafluorid und Brom zu **11** umgesetzt werden. Schließlich wurde auch die analoge Addition von BrF an **16** berichtet.

Die Herstellung des Dischwefeldecafluorids erfolgt durch Photolyse der gemischten Schwefelhalogenide **10** oder **11**. Wird SF₅Cl in einer Wasserstoffatmosphäre kurzwelliger UV-Strahlung ausgesetzt, so beobachtet man die Bildung des gewünschten Produkts sowie Chlorwasserstoff.^[59] Nach Entfernung des Nebenprodukts durch Gaswäsche erhält man das Reaktionsprodukt in guten Ausbeuten.^[60] Eine alternative Darstellungsmethode basiert auf der direkten Bestrahlung des gemischten Schwefelbromids **11** und anschließender Entfernung des entstandenen Broms mittels Quecksilber in quantitativer Ausbeute. *Naulin* und *Bougon* berichteten über die Umsetzung von **16** mit Chlorfluorid unter Lasereinstrahlung mittels Argonlaser. Der Reaktionsmechanismus verläuft über die radikalische Addition eines Fluorradikals an **16** und die anschließende Dimerisierung des Radikals.^[61]

Dischwefeldecafluorid (**12**) ist ein außerordentlich giftiges Gas, das bei 26,7°C verdampft und bei -52,7°C erstarrt, jedoch hydrolyse- aber nicht photostabil ist.^[37] Die chemische Reaktivität des Moleküls basiert auf der schwachen S-S-Bindung und der Bildung von Pentafluorsulfanylradikalen. Die Toxikodynamik und -kinetik der Verbindung ist nicht abschließend geklärt. Toxikologisch steht die stark lungenschädigende Wirkung im Vordergrund. Möglicherweise basiert die Aktivierung auf der Bildung von SF₅-Radikalen in tieferen Lungenabschnitten, weshalb eine Hydrolyse in den oberen Atemwegen ausbleibt.^[36] Andere Arbeiten vermuten eine hydrolytische Aktivierung des Gases unter Bildung von Fluorwasserstoff.^[62,63]

Die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Radikals **14** sind bis heute nur Gegenstand weniger Arbeiten. Der erste Hinweis auf die Existenz des Radikals wurde im Jahre 1966 durch *Fessenden* und *Schuler* erbracht.^[64] Nach Einwirkung von γ -Strahlung einer Energie von 2,8 MeV auf festes Schwefelhexafluorid bei tiefen Temperaturen wiesen sie die isotrope Signatur eines Radikals nach, das sie als SF₄⁺-Kation identifizierten. Eine eingehendere Analyse von *Morton* und *Preston*, gestützt von INDO-Rechnungen, zeigte, dass die beobachtete Signatur dem SF₅-

Radikal zuzuordnen ist mit der Besonderheit einer ungewöhnlich schwachen Kopplung des axialen Fluoratoms.^[65] *Hasegawa* und *Williams* charakterisierten schließlich das anisotrope Tieftemperaturspektrum der Verbindung bei -196°C , indem sie Einkristalle von Schwefelhexafluorid unter γ -Strahlung analysierten.^[66] Hierbei konnte die Bildung des Radikals sowie des thermodynamisch wenig stabilen Schwefelhexafluorid-Anions nachgewiesen werden, das sich bei -137°C zersetzte. *Smardzewski* und *Fox* untersuchten im Jahre 1976 die Infrarotabsorption des Radikals.^[67] Radikal **14** wurde hierbei durch Vakuum-UV-Photolyse von Schwefelpentafluoridchlorid sowie durch Fluorierung von Schwefel(IV)-fluorid dargestellt. Das SF_5 -Radikal **14** weist charakteristische Resonanzfrequenzen bei 812 cm^{-1} sowie 552 cm^{-1} auf und unterscheidet sich hier deutlich von der Schwingungssignatur des Schwefelhexafluorids ($348, 524, 615, 643, 775, 948\text{ cm}^{-1}$) und des SF_5 -Radikalanions **15** ($237, 336, 306, 447, 626, 722\text{ cm}^{-1}$).^[68]

3.2.3 Chemie des Schwefel-(VI)-fluorids

Eine präparative Chemie basierend auf Schwefelhexafluorid ist praktisch nicht existent. Die bis heute beschriebenen Aktivierungsmethoden des Schwefelhexafluorids lassen sich auf wenige einschlägige Arbeiten zusammenfassen, die in jüngster Zeit durch einige interessante Ansätze ergänzt wurden. Die bekannten Arbeiten basieren im Wesentlichen auf drei Strategien zur Aktivierung des Moleküls (vgl. Abb. 9).

Im Folgenden soll der aktuelle Stand der Wissenschaft im Bereich der drei Zugänge kurz dargelegt werden: Starke Lewis-säuren wie Aluminiumchlorid vermögen bei hohen Temperaturen eine Aktivierung von **9** unter Bildung von Aluminiumfluorid, elementarem Chlor sowie niedriger Schwefelfluoride.^[69] Die Reaktivität basiert hier einerseits auf dem stark Lewis-sauren Effekt des Aluminiums, welches das inerte Gas zu polarisieren vermag und damit einem chemischen Angriff zugänglich macht. Die thermodynamische Triebkraft liefert hierbei die mit einer mittleren Bindungsdissoziationsenthalpie von 675 kJ/mol außergewöhnlich starke Al-F-Bindung.^[70]

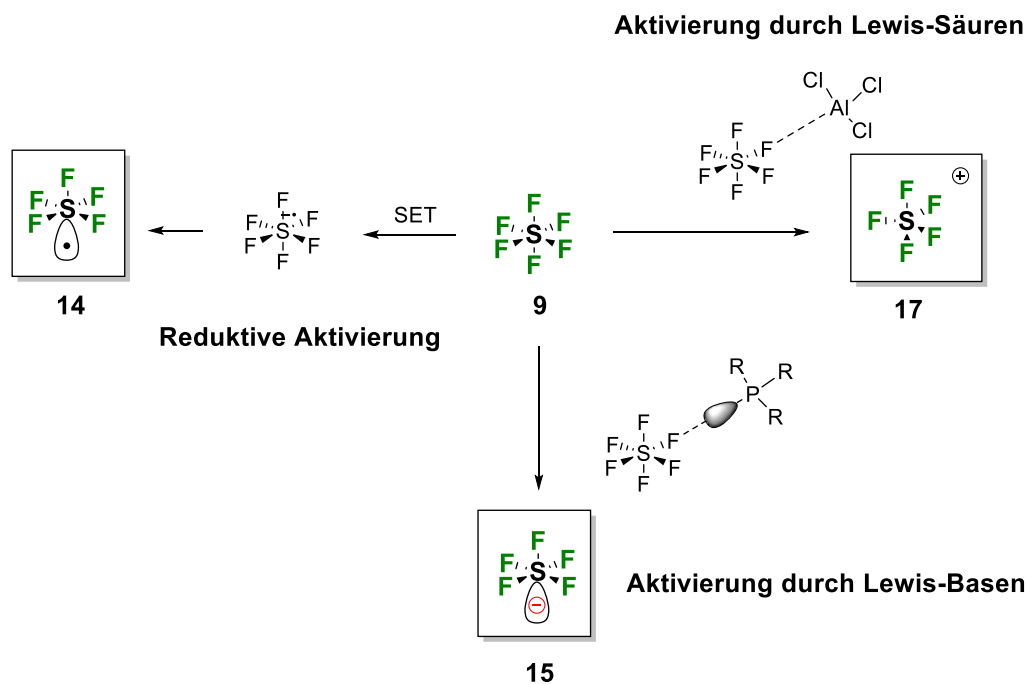


Abbildung 9: Aktivierungsstrategien von Schwefelhexafluorid.

Die reduktive Aktivierung von SF₆ mittels Alkalimetallen fand in der Vergangenheit Einzug in die Technik. So wurde ein Antriebssystem für das *Mark50*-Torpedo entwickelt, das auf der Reduktion von Schwefelhexafluorid durch Lithium basiert. Während **9** bei Raumtemperatur keine Reaktion mit Natrium eingeht, kann dieses bei 200°C mit dem Gas zur Reaktion gebracht werden.^[71] *Demitras et al.* zeigten, dass die Aktivierungsbarriere dramatisch herabgesetzt werden kann, indem das Alkalimetall in flüssigem Ammoniak gelöst und das Substrat durch solvatisierte Elektronen reduziert wird.^[72] In weiteren Experimenten wurden organische Elektronenshuttle wie Biphenyl in Ethylenglykoldimethylether zur Reduktion des Schwefelhexafluorids verwendet. Hierbei erfolgt vermutlich zunächst die Bildung des organischen Radikalanions, welches das Substrat bereits bei -64°C zu Natriumfluorid und Natriumsulfid zu reduzieren vermag.

Die Nutzung von **9** als Fluorierungsreagenz zur Fluorierung niedervalenter Metallocene wurde von *Ernst* im Jahr 2007 untersucht.^[73] *Ernst* beobachtete die Fluorierung des Vanadocens unter Bildung des Vanadocen(III)-fluorids. Experimente mit verwandten Verbindungen zeigten ebenfalls Reaktivität, jedoch unter Bildung deutlich weniger definierter Reaktionsprodukte. Die Atomökonomie konnte im Rahmen der Untersuchungen aufgrund der komplexen Reaktivität nicht

geklärt werden, weshalb in einer ersten Arbeit das Schicksal der verbleibenden Fragmente unklar blieb.^[73] *T. Braun* erweiterte das Konzept der metallbasierten Aktivierung durch die Nutzung phosphinbasierter Rhodium- und Platinkomplexe. Hierbei konnte eine exzellente und selektive Umsetzung des Moleküls in Fluorosilane und $S(\text{SiEt}_3)_2$ erreicht werden. Weiterhin wurden einige Konzepte entwickelt, die die Aktivierung von Schwefelhexafluorid durch Nickel und Rhodiumkomplexe belegen.^[74,75]

Neuere Arbeiten erweitern den Ansatz der Reduktion unter Verwendung organischer Elektronendonoren. So berichtete *Rueping* im Jahr 2017 über neue Ansätze zu einem von *Roesenthaler* im Jahre 2004 entwickelten Konzept, das organische Superreduktionsmittel wie Tetrakisdimethylaminoethylen zur reduktiven Aktivierung des Gases nutzt. Hierbei entstehen die zweifach geladenen Kationen des Reduktionsmittels sowie die gemischten Pentafluorsulfanidsalze als Reaktionsprodukte, die bei Raumtemperatur jedoch bereits zu Schwefeltetrafluorid **16** zerfallen und daher nur eingeschränkte thermische Stabilität aufweisen.^[51,76] Die erhaltenen Pentafluorsulfanid-Salze lassen sich jedoch zur Deoxyfluorierung von aktivierten Alkoholen nutzen und können hierdurch als wertvolle alternative Reagenzien verwendet werden, um die Nutzung des gasförmigen, sehr giftigen Schwefelfluorids **16** zu vermeiden.^[51] *Dielmann* zeigte im Jahre 2018 erstmals die Aktivierung von **9** durch die Reaktion mit *superbasischen Phosphinen*. Starke π -Donoren wie Tris-imidazolin-2-iminylphosphin sind in der Lage das Molekül zu aktivieren. Im Rahmen der Reaktion fungiert das Phosphin als Lewis-Base und abstrahiert formal F^+ unter Bildung der Pentafluorsulfanyl-Anionen **15** oder dem vollständigen Abbau des Moleküls in Phosphinsulfide und Difluorphosphorane.^[53] In jüngster Zeit berichteten *Kemnitz* und *Braun* über die Reduktion von **9** unter Verwendung direkter Photoanregung elektronenreicher N-heterocyclischer Carbene und zeigten die Nutzbarkeit der Methode in Deoxyfluorierungsreaktionen.^[77]

Die photosensibilisierte Aktivierung des Hexafluorids **9** durch Styrol unter Verwendung harter UV-Strahlung wurde erstmals durch *Huang* im Jahre 2008 beschrieben.^[78] GC/MS sowie FT-IR Analytik zeigen die praktisch ausschließliche

Zersetzung des Gases unter Bildung von Tetrafluorsilan und elementarem Schwefel. Im Jahre 2016, zeitgleich mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit, berichtete *Jamison* erstmals über die Aktivierung von Schwefelhexafluorid durch Photoredoxkatalyse.^[79] Die Verwendung des iridiumbasierten Photoredoxkatalysators $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbbpy})\text{PF}_6$ in Kombination mit dem Opferreduktionsmittel DIPEA erlaubte die Entwicklung einer Deoxyfluorierungsmethode unter kontinuierlichen Flussbedingungen. Unter diesen Bedingungen wirkt Schwefelhexafluorid als mildes Deoxyfluorierungsreagenz, welches die Fluorierung aktivierter Alkohole in guten Ausbeuten erlaubt.

3.3 Herstellung und Eigenschaften von SF_5 -Verbindungen

3.3.1 Pentafluorsulfanylierungsmethoden

Die klassische Pentafluorsulfanylierungsschemie basiert im Wesentlichen auf zwei Kernzugängen. Einerseits besteht die Möglichkeit der direkten Fluorierung von schwefelmodifizierten Vorläufermolekülen zur Darstellung der Dialkyltetrafluorsulfanen sowie der Pentafluorsulfanylverbindungen. Diese Klasse von Methoden ermöglichte die erstmalige Darstellung von SF_5 -Verbindungen, erlaubte jedoch nur einen verhältnismäßig unselektiven Zugang zu perfluorierten organischen Molekülen unter erschöpfender Fluorierung des Moleküls. Die Verwendung von milderem Chlorfluorierungsbedingungen unter Verwendung von ClF oder Cl_2 in Anwesenheit von Metallfluoriden erlaubt die selektive Fluorierung des Schwefelzentrums unter Darstellung von Dialkyltetrafluorsulfanen in moderaten Ausbeuten.^[80] Die Darstellung des kleinsten organischen Moleküls Trifluormethylschwefelpentafluorid erfolgte im Jahre 1950 erstmals durch *Cady* durch direkte Fluorierung von Kohlenstoffdisulfid bei 48°C . *Cady* berichtete bereits über dem Schwefelhexafluorid ähnliches inertes Verhalten der Verbindung. Die Methode erlaubte erstmals den Zugang zu Schwefelpentafluoriden in niedrigen Ausbeuten (25%).^[81] Längerkettige pentafluorsulfanylierte Verbindungen konnten im Jahre 1991 erstmals durch *H. Roesky* durch direkte Tieftemperaturfluorierung gewonnen werden, wobei auch unter Einsatz verzweigter Substrate die primären SF_5 -Verbindungen erhalten wurden.^[82] Die Probleme der direkten Fluorierung von organischen Schwefelverbindungen sind im Wesentlichen durch die niedrige

Selektivität der stark exothermen direkten Fluorierungschemie bedingt. Das häufige Auftreten komplexer Reaktionsgemische bedingt eine schwierige Abtrennung der gewünschten Verbindung von Nebenprodukten und wurde daher bald durch einen alternativen Zugang unter Verwendung der hochgiftigen, gemischten Schwefelfluoride ergänzt.

Die Nutzung der alternativen Route über den Einsatz der gemischten Schwefelhalogenide SF₅Cl (**10**) und SF₅Br (**11**) sowie Schwefel-(V)-fluorid bot erstmals den Vorteil, dass die funktionelle Gruppe vollständig in das Molekül übertragen werden konnte, ohne zuvor eine Schwefelmodifikation vorzusehen. Die Triebkraft für die radikalische Aktivität der Verbindung lässt sich auf die Spaltung der schwachen S-X- bzw. S-S-Bindung zurückführen. Der Nachteil der im Folgenden beschriebenen Methoden ist klar in der extremen Toxizität der Verbindungen sowie der geringen kommerziellen Verfügbarkeit zu sehen.

Die Addition des hochreaktiven **11** lieferte in frühen Experimenten lediglich 9% des pentafluorsulfanylierten Additionsprodukts sowie 93% des α -fluorierten Bromids. Erst die Optimierung der Reaktionsbedingungen durch *Welsh* erlaubte erstmals die Nutzung der Reaktion in sinnvollen Ausbeuten. Die direkte Addition von **10** an Alkene wurde im Jahre 1961 erstmals von *Case* berichtet.^[83] Die Additionsprodukte wurden in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten. Stabilisierte Alkene konnten in dieser Reaktion nicht umgesetzt werden, da diese ausschließlich das Polymerisationsprodukt lieferten. Die Reaktionsbedingungen basieren auf der Aktivierung durch Licht oder auf der Nutzung eines Radikalkettenmechanismus, der durch Licht oder Triethylboran vermittelt wurde.

Die Darstellung komplexer SF₅-haltiger Bausteine folgt einem gemeinsamen Prinzip, das auf der Addition der Verbindungen und anschließender Eliminierung unter Darstellung ungesättigter SF₅-Verbindungen beruht. Diese können im Folgenden wiederum in Cycloadditionsreaktionen zu cyclischen und längerkettigen Verbindungen umgesetzt werden. Die Gemeinsamkeit aller drei Ausgangsverbindungen ist eine schwache S-S- bzw. S-X-Bindung, die durch Radikalbildner sowie durch Bestrahlung homolytisch gespalten werden kann und auf diese Weise das SF₅-Radikal freisetzt.

Die oben beschriebenen beiden Hauptzugänge zu pentafluorsulfanylierten Verbindungen wurden im Jahre 2012 durch *Umemoto* und *Saito* durch eine moderne Methode ergänzt, die auf der oben beschriebenen Chlorfluorierungschemie basiert. Hierbei werden Diaryldisulfide zunächst in Anwesenheit von elementarem Chlor und Kalium- bzw. Cäsiumfluorid zu den entsprechenden Chlortetrafluorsulfanen umgesetzt. In einem zweiten Schritt wurden die Verbindungen schließlich durch Behandlung mit wasserfreiem Fluorwasserstoff oder Zinkfluorid zu den korrespondierenden Pentafluorsulfanylverbindungen umgesetzt.^[84] Die direkte Übertragung einer SF₅-Gruppe unter Verwendung des ungiftigen, inerten Schwefelhexafluorids war unbekannt. Einer industriellen Nutzung steht neben den harschen Bedingungen aller beschriebenen Methoden die fehlende Verfügbarkeit der gemischten Schwefelfluoride auf dem europäischen Markt entgegen.

3.3.2 Pharmakologisches Profil

Die pharmakologischen Eigenschaften des Pentafluorsulfanylsubstituenten wurden in den vergangenen Jahren erstmals näher untersucht und jüngst in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[85] An dieser Stelle sollen zunächst die Eigenschaften des Substituenten besprochen und schließlich einige Beispiele diskutiert werden, die das Profil der Pentafluorsulfanylgruppe verdeutlichen. Eine wesentliche Eigenschaft der Pentafluorsulfanylgruppe ist ihre quadratisch-pyramidale Morphologie. Während die Trifluormethylgruppe eine tetraedrische Geometrie aufweist, wird die Rotationsbarriere des quadratisch-pyramidalen Substituenten deutlich vermindert, was eine verstärkte Wechselwirkung mit der Bindungstasche ermöglicht.^[86] Vergleicht man die Gruppenelektro negativitäten der Substituenten, berechnet nach der Methode von *Bergmann* und *Hintze*, so spiegelt sich hier die höhere Gruppenelektro negativität von 3,65 des SF₅ Substituenten gegen einen Wert von 3,36 im Falle der CF₃-Gruppe wieder.^[87,88] Denselben Trend findet man in den *Hantsch*-Parametern der beiden Substituenten wieder, die auf Werte von 0,68 bzw. 0,54 im Falle der Trifluormethylgruppe bestimmt wurden. Interessant ist hierbei der dominante induktive Effekt des Pentafluorsulfanylsubstituenten. Die räumlichen Dimensionen der beiden Substituenten unterscheiden sich ebenfalls drastisch. Während das *van der Waals*-

Volumen der SF₅-Gruppe mit 49,2 cm³ mol⁻¹ nur wenig kleiner als das einer tert-Butyl-Gruppe ist, weist die CF₃-Gruppe nur ein *van-der-Waals*-Volumen von 20,49 cm³ mol⁻¹ auf und ist damit wesentlich kleiner.^[89–91] Die quadratisch-pyramidale Geometrie des Substituenten vermindert die Rotationsbarriere und ermöglicht auf diese Weise eine intensivere Wechselwirkung mit enzymatischen Zentren. Weitere Unterschiede werden beim Vergleich des *Hansch*-Lipophilieparameters der homologen Aromaten **18** deutlich. Der SF₅-Substituent weist mit einem Wert von 1,51 eine deutlich höhere Lipophilie auf als die Trifluormethylgruppe mit einem Wert von 1,09.^[85]

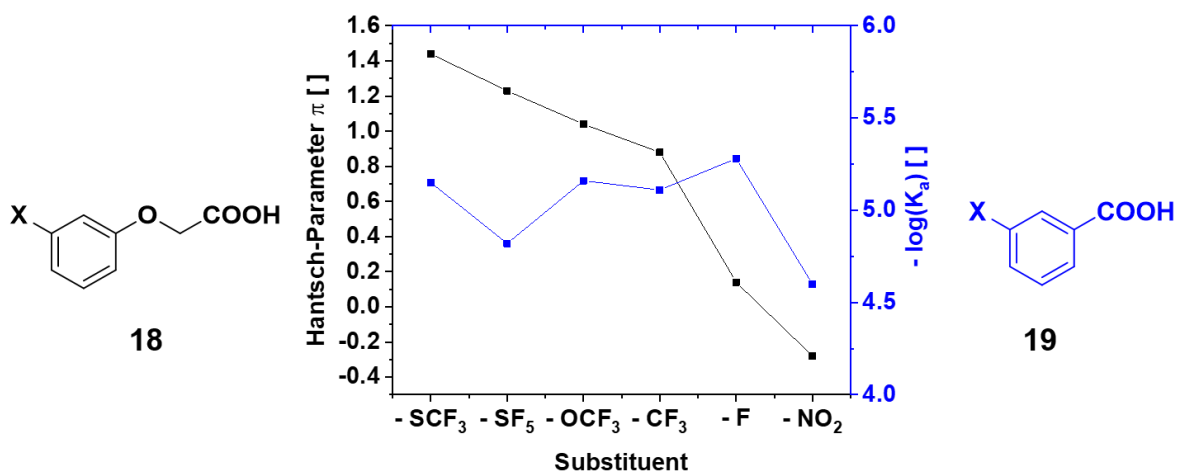


Abbildung 10: Vergleich der Lipophilie und des pKs-Werts homologer fluorierter Verbindungen **18** und **19**.

Diese hohe Gruppenelektro negativität schlägt sich auch auf die pKs-Werte der Benzoesäurederivate **19** und damit auf die Acidität der Verbindungen nieder, die den Ladungsgrad eines Moleküls bei gegebenem pH-Wert bestimmt und damit eine wesentliche Rolle bei der Membranpassage von Molekülen spielt. Die Pentafluorsulfanylgruppe wird in der Literatur im Wesentlichen als Bioisoster der Nitrogruppe, der tert-Butylgruppe sowie der Trifluormethylgruppe diskutiert. Der Begriff der Bioisosterie bezeichnet Verbindungen, die isoster zueinander sind und eine vergleichbare biologische Wirkung *in vivo* aufweisen. Als klassisch isoster werden im engsten Sinne Moleküle bezeichnet, die eine identische Anzahl und Anordnung von Substituenten und somit eine ähnliche Geometrie aufweisen, wobei die Elektronenkonfiguration nicht zwingend identisch sein muss. Im biologischen Kontext wurde der Begriff der nicht-klassisch bioisosteren Verbindung geprägt,

welcher auch Verbindungen einschließt, die eine abweichende Konfiguration von Substituenten aufweisen aber im Sinne ihrer räumlichen Ausdehnung eine vergleichbare Struktur und biologische Wirkung in lebenden Systemen aufweisen. Im Rahmen der Wirkstoffforschung spielen Bioisostere eine wichtige Rolle, um das pharmakologische Profil einer Leitstruktur zu verbessern. Hierbei haben die folgenden klassischen bioisosteren Paare besondere Aufmerksamkeit erhalten: Benzol/Thiophen, Benzol/Pyridin sowie Thiophen/Furan.^[92] Die Auswirkungen einer Substitution eines Benzols durch eine Thiopheneinheit sind drastisch und können sich stark auf das toxikologische Profil des Wirkstoffs auswirken. Einen klassischen Stoffwechselweg nicht aktivierter aromatischer Systeme stellt die Epoxidierung des aromatischen Kerns dar, der für die karzinogene Wirkung des Aromaten verantwortlich gemacht wird. Die Substitution eines Benzolrings durch das bioisostere Methylthiophen verhindert die metabolische Giftung des Substrats und erlaubt das Nebenwirkungsprofil zu verbessern. Im Folgenden soll daher das chemische Verhalten der Trifluormethylgruppe sowie der homologen SF₅-Gruppe diskutiert werden. Eine der wichtigsten Schwachpunkte der weitreichend eingesetzten Trifluormethylgruppe ist ihre Hydrolyseempfindlichkeit. Diese stellt gewissermaßen die Achillesferse der Gruppe dar und bedingt in vielen Fällen durch kovalente Enzyminhibition das Nebenwirkungsprofil der Wirkstoffe oder verhindert etwa gar ihre Marktzulassung. Die Pentafluorsulfanylgruppe zeichnet sich im Gegensatz hierzu durch hohe hydrolytische Stabilität aus.^[93] Die Trifluormethylgruppe wurde lange als äußerst stabiler Substituent wahrgenommen und bis in die 1960er Jahre waren nur zwei Aktivierungsmechanismen bekannt. Einerseits wurde die Hydrolyse der Verbindungen in konzentrierter Schwefelsäure beschrieben, andererseits die Defluorchlorierung der Verbindungen unter Verwendung starker Lewissäuren wie Aluminiumchlorid.^[94] Die Untersuchung des Mechanismus der inhibitorischen Wirkung von Trifluormethyluracils auf die Thymidylatsynthase durch *Santi* im Jahre 1987 zeigte, dass eine Aktivierung der CF₃-Gruppe durch Amine den zugrundeliegenden Wirkmechanismus darstellt.^[95] *Santi* postulierte das Auftreten eines hochreaktiven Difluormethylderivats, das eine Aktivierung der Gruppe einzuleiten vermag und den nucleophilen Angriff eines anwesenden Amins ermöglicht. In Abwesenheit von Nucleophilen erfolgte Hydrolyse zu den korrespondierenden Carbonsäurederivaten. Dieses Ergebnis

fürte zu einer detaillierteren Untersuchung der zugrundeliegenden Prozesse im Jahre 1978 durch *Kobayashi*. Die Ergebnisse zeigen verschiedene Mechanismen der Aktivierung abhängig von der Umgebung und den genauen Reaktionsbedingungen. Die Arbeit beschäftigt sich insbesondere mit der Reaktion mit Nucleophilen und zeigt eine deutlich ausgeprägte Reaktivität aromatischer CF₃-Verbindungen gegenüber Nucleophilen. Aktuelle Arbeiten von *Klumpp* zeigen eine weitreichende Chemie der Verbindungen unter supersauren Bedingungen und legen das Auftreten von Carbokationintermediaten nahe.^[96]

Im Gegensatz zur Aktivierbarkeit der Trifluormethylgruppe unter mäßig aggressiven Bedingungen, stellt die Pentafluorsulfanylgruppe eine weitgehend stabile funktionelle Gruppe dar, die sich durch hydrolytische Stabilität und Stabilität gegenüber Lewissäuren auszeichnet. So kann die Gruppe weder durch stark saure, noch durch stark alkalische Bedingungen hydrolysiert werden und ist kompatibel mit der Verwendung von starken Lewissäuren wie AlCl₃. Die Schwachstelle der Pentafluorsulfanylgruppe ist in ihrer Aktivierbarkeit durch *n*-Butyllithium zu finden. In den meisten Fällen, lässt sich dieses Problem jedoch durch den Einsatz von *t*-Butyllithium lösen.^[93]

Die pharmakologische Relevanz einer bioisosteren Substitution wird in Vergleichsstudien deutlich. In verschiedenen Fällen wurden deutliche Auswirkungen auf das pharmakologische Profil des untersuchten Liganden gezeigt. Beispielhaft zeigt das pharmakologische Profil des SF₅-Analogons des Appetitzüglers Norfenfluramin deutliche Unterschiede sowohl in Selektivität als auch in der Affinität zu verschiedenen Subtypen der Klasse der Serotonin-Rezeptoren (5-HT-Rezeptoren). Serotonin weist eine ausgeprägte pleiotrope Wirkung auf das zentrale Nervensystem auf.^[97,98] Hierbei stehen insbesondere die Modulation des Hungergefühls als auch der Stimmung im Vordergrund. Verschiedene Liganden der Rezeptorklasse weisen ein teils vernichtendes Nebenwirkungsprofil auf, das auf die fehlende Selektivität der Bindung an verschiedene Subtypen zurückzuführen ist. Während die Bindung an 5-HT_{2C} die appetithemmenden Eigenschaften bedingt, wurde die Wechselwirkung mit 5-HT_{2B} im Kontext der herzkloppenschädigenden Wirkung diskutiert.^[59,99] Die Studien

Theoretischer Hintergrund

zeigten eine höhere Affinität von **19** für die Subtypen 5-HT_{2b}, 5-HT_{2c} sowie 5-HT₆ verglichen mit der Trifluormethylverbindung **18** (vgl. Abb. 11).^[91] *Wipf* konnte eine deutlich verminderte Affinität des SF₅-Analogons (IC_{50,SF5} =21,5 µM vs. IC_{50,CF3} =4,7 µM) eines indolbasierten ATPase p97 Inhibitors auf den Rezeptor nachweisen.^[100] Qualitativ ähnliche Ergebnisse, die eine drastische Modulation des pharmakologischen Profils der isosteren SF₅-Analoga zeigen, wurden durch *Zanda* unter anderem für Agonisten des Cannabinoidrezeptors Typ 1 (CB₁) gezeigt.^[101] Weitere Arbeiten wurden jüngst von *Colby* in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[35] Die Arbeiten zeigen deutlich, dass die SF₅-Gruppe eine wertvolle Ergänzung im Repertoire pharmakologisch aktiver funktioneller Gruppen darstellt.

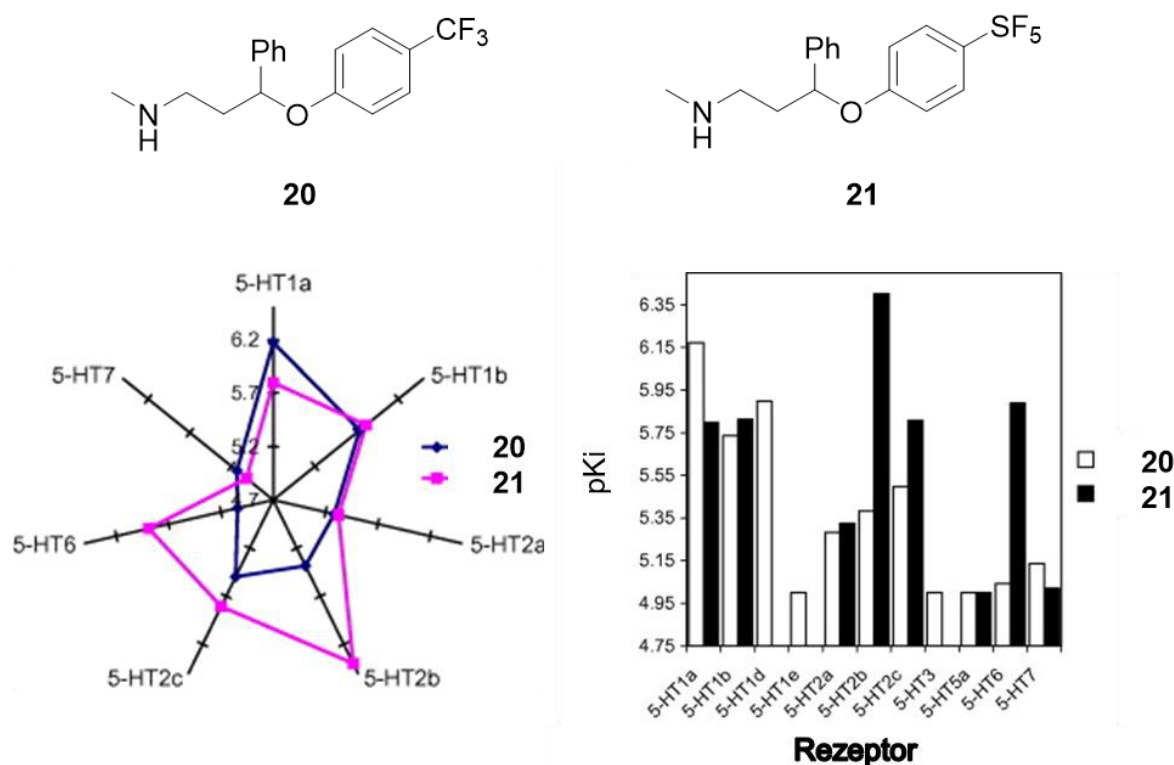


Abbildung 11: Vergleich der pharmakologischen Parameter von Norfenfluramin **20** sowie des Pentafluorsulfanyl-analogons **21**.^[91] Mit freundlicher Genehmigung der Reproduktion des Elsevier Verlags.

Es wird deutlich, dass die Pentafluorsulfanylgruppe nicht als teures CF₃-Analogon verstanden werden sollte, sondern durch sein Wirkprofil eine unabhängige Chemie aufweist. Die bisher bekannten Synthesemethoden beruhen allesamt auf der

thermischen oder photochemischen Aktivierung der sehr giftigen gemischten Schwefelfluoride. Neben der Toxizität stellt auch die geringe bzw. nicht vorhandene Verfügbarkeit der Verbindungen einen wesentlichen Nachteil dar.

3.4 Trichlorfluormethan und Eigenschaften der Dichlorfluormethylgruppe

Trichlorfluormethan (R-11) **22** ist eine farblose niedrigsiedende Flüssigkeit (Sdp: 23,8°C). Die Verbindung wurde in den 90er Jahren weit verbreitet als Kühlmedium verwendet. Aufgrund seiner ozonschädigenden Eigenschaften wurde die Nutzung des Fluorchlorkohlenwasserstoffs stark restringiert, um seine Freisetzung in die Umwelt zu vermeiden. Die Darstellung des Moleküls erfolgt durch Hochdruckfluorierung von Tetrachlormethan mit Fluorwasserstoff bei 70°C. Bis heute finden sich nur wenige Beispiele für die Nutzung von Dichlorfluormethylverbindungen. Eine der wenigen Anwendungen besteht in der Nutzung der Verbindungen als agrochemische Reagenzien. Insbesondere die Dichlorfluormethylthioether sowie Dichlorfluormethylether haben hier Bekanntheit gewonnen. Strukturen wie Dichlofluanid[®] (Bayer, 1965) oder Tolyfluanid zeigen ausgeprägte pharmakologische Aktivität. Dichlofluanid weist antimikrobielle Aktivität gegen quecksilberresistente Penicillin-Stämme sowie bläueverursachende Schimmelpilze auf und stellt damit ein wichtiges Fungizid dar.^[102] Das Analogon N-Methyl-N'-3,4-dichlorphenyl-N'-dichlorfluormethylharnstoff wurde im Jahre 1985 durch *Kühle* untersucht und weist herausragende Stabilität verknüpft mit starker algizider und fungizider Aktivität auf.

Die photoredoxkatalytische Aktivierung des Moleküls ist bis heute nicht bekannt. Die metallbasierte Aktivierung von **22** wurde erstmals von *Burton* im Jahre 1977 durch direkte Lithiierung beschrieben.^[103] Die erhaltenen α -halosubstituierten Carbenoide wurden zur Darstellung der Chlorfluorocyclopropane in guten Ausbeuten verwendet. Aufgrund der hohen Triebkraft der Bildung von Lithiumhalogeniden zersetzen sich diese jedoch bei Temperaturen oberhalb von -116°C zu den korrespondierenden Carbenen. Die Verwendung der analogen *Grignard*-Verbindung erlaubt die Nutzung des Dichlorfluormethylmagnesiums **27-Mg** sowie der korrespondierenden

Theoretischer Hintergrund

Chlorfluorcarbene bei Raumtemperatur.^[104] Mechanistische Studien zeigen die Bildung des Dichlorfluormethylanions als Vorläufer des Carbens.^[105] Diese Carbene sind wertvolle Vorläufer zur Synthese halogener Cyclopropane sowie der korrespondierenden Zink- und Cadmiumorganyle.^[105–107]

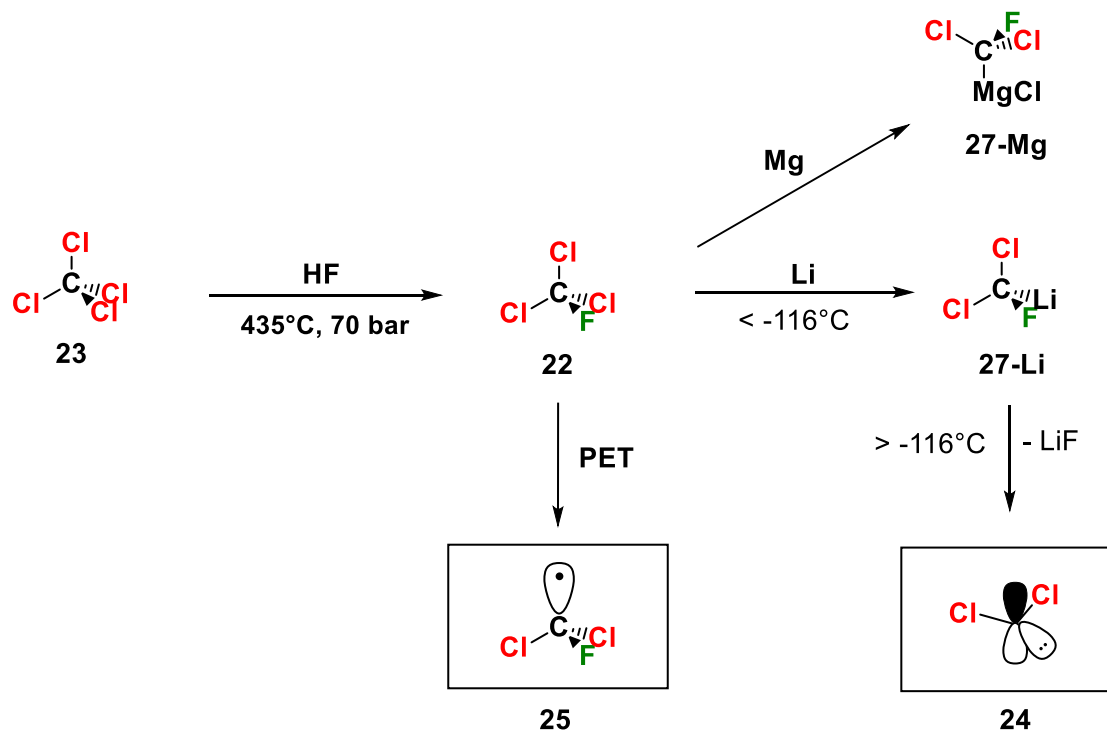


Abbildung 12: Herstellung und Aktivierung von Trichlorfluormethan **22** und Darstellung der Dichlorfluormethylmetallverbindungen sowie Zerfall zum Carben **24**.

Die Grignardreagenzien wurden weiter zur Darstellung der korrespondierenden Alkohole aus Carbonylverbindungen verwendet.^[108] Die Darstellung des CCl_2F -Radikals **25** wurde durch Radiolyse des Trichlorfluormethans beschrieben. Nach Bildung des CCl_3F -Anions durch *Compton*-Strahlung, kann nach Fragmentierung das CCl_2F -Radikal gebildet werden, das EPR-spektroskopisch charakterisiert wurde.^[109,110] Die Photoreduktion von Trichlorfluormethan unter Verwendung von TiO_2 wurde im Jahr 2006 erstmals durch *Mills* gezeigt.^[111] Die Bestrahlung einer wässrigen Suspension von Trichlorfluormethan und Formiat in Anwesenheit von Titandioxid, zeigte unter Ablauf einer Radikalkettenreaktion die Bildung von Dichlorfluormethan und Chloridionen an. In Anwesenheit von Sauerstoff wurde eine erhöhte Bildung von Kohlenstoffdioxid-Radikalanionen beobachtet. Wie im Verlauf der Arbeit gezeigt, erlaubt Photoredoxkatalyse die Entwicklung von Methoden, die über schwierig zu stabilisierende Intermediate verlaufen. Benzyliche

Dichlorfluormethyl-derivate sind direkt aus Trichlortoluol zugänglich. Unter Einwirkung von Lewis-säuren wie Antimon(III)fluorid und wasserfreiem Fluorwasserstoff werden die Dichlorfluormethyl-derivate erhalten.^[112] Die Methode kann auch zur Darstellung der ¹⁸F-markierten Verbindungen genutzt werden. Die Darstellung von α -hydroxymodifizierten Verbindungen gelingt durch Deprotonierung von Dichlorfluormethan mit Kalium-*tert*-butanolat bei tiefen Temperaturen und Addition an Carbonylverbindungen in guten Ausbeuten.^[113] Über die Nutzung von Trichlorfluormethan zur Einführung des Substituenten wurde nur zur Darstellung der korrespondierenden Dichlorfluormethylthioether berichtet.^[114] Dichlorfluormethansulfenylacetat sowie Dichlorfluormethyltrifluoracetat sind zur Addition an Doppelbindungen befähigt.^[115,116] Hierbei entstehen die korrespondierenden Additionsprodukte.

3.5 Photochemie und Photoredoxkatalyse

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Materie bildet nicht nur die Grundlage für elementare biologische Prozesse wie beispielsweise die der Photosynthese sowie der Farbwahrnehmung durch das menschliche Auge, sie stellt auch die Grundlage moderner Spektroskopiemethoden und der modernen Photochemie dar. Insbesondere die Pionierarbeiten von *Giacomo Ciamician*, der durch seine visionären Ansätze einer auf Lichtenergie basierenden Zukunft bereits im Jahre 1912 zu verstärkter Forschungstätigkeit im Bereich der Photochemie aufrief, führten zu verstärkten Bemühungen photochemische Prozesse zu verstehen und auf Basis dieses Verständnisses neue Methoden zu entwickeln.^[117] Die Grundlage der Wechselwirkung von Materie und Licht, stellt die Absorption von Licht dar. Die Wahrscheinlichkeit der Absorption eines Photons der Frequenz ω verschwindet mit zunehmendem Betrag der Frequenzdifferenz zwischen den beteiligten Zuständen. Elektromagnetische Strahlung vermag, je nach Frequenz, unterschiedliche physikalisch-chemische Anregungsprozesse zu induzieren. Die Wechselwirkung mit Photonen einer Wellenlänge des spektralen Bereichs zwischen ca. 200 nm bis 800 nm (UV-/VIS-Bereich) induziert Anregungsprozesse unter Beteiligung der Elektronen der Valenzschale. Die Anregung kernnaher Elektronen wird hingegen im Frequenzbereich hochenergetischer Röntgenstrahlung

beobachtet, während die Induktion von Kernspinübergängen durch Radiowellen ($\nu \sim 10^6$ Hz) und Elektronenspinübergängen durch Wechselwirkung mit Mikrowellen ($\nu \sim 10^9$ Hz) erfolgt. Quantenmechanisch wird die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen durch das folgende Skalarprodukt ausgedrückt (vgl. Gleichung 1).

$$P = \langle \psi_v' \psi_e' | \mu | \psi_v \psi_e \rangle \quad (1)$$

Gleichung 1: Ansatz zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen ψ' und ψ .

Hierbei wird die Kernwellenfunktion durch ψ_v , die elektronische Wellenfunktion durch ψ_e sowie der Dipoloperator durch μ beschrieben. Dieser kann als Summe eines Kern- und Elektronendipoloperators formuliert werden und erlaubt unter Annahme einer vertikalen Anregung im Rahmen der *Born-Oppenheimer*-Näherung eine Separation der Kern- und Elektronenkoordinaten. Während der Dauer einer elektronischen Anregung ($\sim 10^{-15}$ s) können die Kernkoordinaten als konstant betrachtet werden; die Elektronen bewegen sich daher in erster Näherung im Feld der parametrisierten Kernkoordinaten. Diese Separation führt zu den Gleichungen 2 – 4.

$$P = \langle \psi_v' \psi_e' | \mu_e + \mu_N | \psi_v \psi_e \rangle \quad (2)$$

$$= \langle \psi_v' \psi_e' | \mu_e | \psi_v \psi_e \rangle + \langle \psi_v' \psi_e' | \mu_N | \psi_v \psi_e \rangle \quad (3)$$

$$= \langle \psi_v' | \psi_v \rangle \langle \psi_e' | \mu_N | \psi_e \rangle + \langle \psi_e' | \psi_e \rangle \langle \psi_v' | \mu_N | \psi_v \rangle \quad (4)$$

Gleichungen 2 - 4: Separationsansatz zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen ψ_v' und ψ_v .

Das Integral über die beiden orthonormalen elektronischen Wellenfunktionen (rot) verschwindet, was zur Reduktion der Übergangswahrscheinlichkeit auf den Ausdruck (vgl. Gleichung 5)

$$P = \langle \psi'_v | \psi_v \rangle \langle \psi'_e | \mu_N | \psi_e \rangle \quad (5)$$

Gleichung 5: Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen ψ'_v und ψ_v .

führt. Das Produkt $\langle \psi'_v | \psi_v \rangle$ (blau) wird hierbei als *Frank-Condon-Faktor* bezeichnet während das Integral $\langle \psi'_e | \mu_N | \psi_e \rangle$ (grün) die Auswahlregel für den Übergang zwischen zwei elektronischen Zuständen beschreibt. Es wird deutlich, dass die Übergangswahrscheinlichkeit durch das Überlappungsintegral der vibronischen Wellenfunktionen ψ_v gegeben ist. Dieses Prinzip wird als *Frank-Condon-Prinzip* bezeichnet.

Das Schicksal eines elektronisch angeregten Moleküls wird durch eine Vielzahl photophysikalischer und -chemischer Prozesse bestimmt, die einen Bereich von fünfzehn Größenordnungen auf der Zeitskala überstreichen. Während Anregungsprozesse im Bereich von 10^{-15} s verlaufen, können ISC-Prozesse auf Zeitskalen mit bis zu 1 s^{-1} verlaufen. Zunächst sollen daher an dieser Stelle zum Verständnis wichtige photophysikalische Elementarprozesse diskutiert werden. Man unterscheidet strahlungslose von strahlungsbehafteten Prozessen. Die Deaktivierung eines angeregten Zustands wird allgemein als „Löschung“ bezeichnet. Der populierte Zielzustand einer elektronischen Anregung ist durch Schwingungsprogression bedingt in vielen Fällen nicht der Schwingungsgrundzustand $\nu = 0$ des elektronisch angeregten Zustands (*Frank-Condon-Prinzip*). Dieser Sachverhalt wird durch unterschiedliche Gleichgewichtsgeometrien im elektronisch angeregten und dem elektronischen Grundzustand bedingt. Aufgrund von Stößen mit dem umgebenden Medium erfolgt Abkühlung in den Schwingungsgrundzustand durch *vibronische Relaxation* ($\tau = 10^{-13}$ bis 10^{-12} s).^[6] Der Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch

Theoretischer Hintergrund

angeregten Zustands S_1 ist in starren Molekülen durch eingeschränkte Freiheitsgrade und verlangsamte innere Konversion (IC) oft langlebig genug, um in Konkurrenz mit strahlungsbehafteten Zuständen zu treten. Die Lebensdauer elektronisch höher angeregter Zustände ist aufgrund effizienter *innerer Konversion* (IC) oft zu kurz, um in effektive Konkurrenz zu strahlungsbehafteter Löschung durch *Fluoreszenz* ($\tau = 10^{-9} \text{ s} - 10^{-7} \text{ s}$) zu treten.^[6] Die durch den geringeren energetischen Abstand größere Überlappung der Zustandsdichten zwischen höheren elektronisch angeregten Zuständen im Vergleich zum energetisch tiefliegenden Grundzustand S_0 bedingt eine schnelle innere Konversion ($\tau = 10^{-12} \text{ s} - 10^{-9} \text{ s}$) in den niedrigsten angeregten Zustand S_1 (*energy gap law*). Fluoreszenzemission erfolgt daher im Regelfalle ausschließlich aus dem Schwingungsgrundzustand des ersten elektronisch angeregten Zustands S_1 (*Regel von Kasha*).^[118] Bei Molekülen mit großem S_2 - S_1 -Abstand werden in Einklang mit der elektronischen Struktur jedoch Ausnahmen von der Regel beobachtet wie im Beispiel des Azulens. Spinverbotene Übergänge unter Änderung der Multiplizität werden erst durch Spin-Bahn-Kopplung populierbar. Hierdurch wird ein *Intersystem Crossing* (ISC) ermöglicht, das die Population langlebiger Zustände höherer Multiplizität, in organischen Molekülen im Regelfalle Tripletzuständen, ermöglicht. Aufgrund des quantenmechanisch verbotenen Übergangs erfolgt die Löschung von Tripletzuständen sehr viel langsamer im Bereich von $10^{-6} \text{ s} - 10^{-3} \text{ s}$ als die Löschung von Singulettzuständen. Das Termschema nach *Jablonski* fasst die Summe verschiedener photophysikalischer und -chemischer Prozesse in übersichtlicher Form zusammen (vgl. Abb. 13).^[119]

Der überwiegende Teil organischer Moleküle weist jedoch aufgrund seiner elektronischen Struktur keine Befähigung zur Absorption elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren Spektralbereich bzw. im nahen UV-Bereich auf. Dieser Sachverhalt schließt die meisten organischen Substrate von einer direkten elektronischen Anregung im UV-VIS-Bereich aus. Um diese Moleküle dennoch einer Anregung durch sichtbares Licht zugänglich zu machen, kann eine indirekte Anregung durch einen sogenannten Photosensibilisator verwendet werden. Die Wirkungsweise eines Photosensibilisators beruht auf der Absorption der Energie

durch den Sensibilisator und anschließender indirekter Population des angeregten Zustands des Zielmoleküls durch Energie- oder Elektronentransfer.

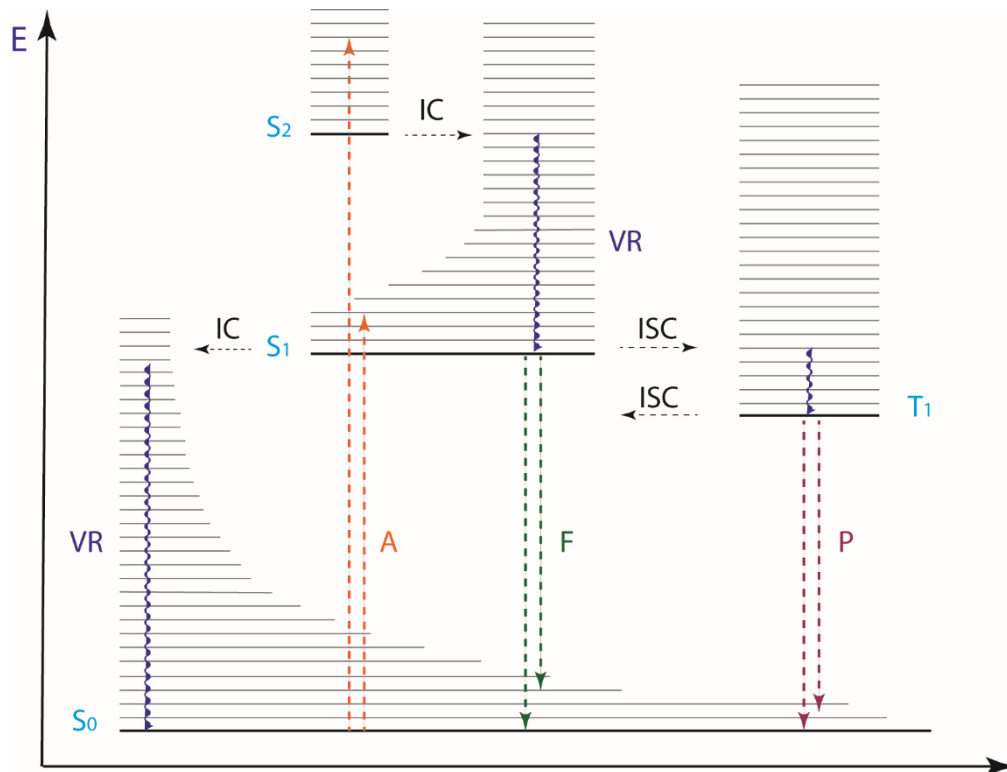


Abbildung 13: Jablonskidiagramm – Übersicht über photophysikalische Elementarprozesse.

Im Falle eines Energietransfers müssen zwei zentrale Voraussetzungen erfüllt sein. Einerseits muss der zu populierende Zustand eine niedrigere Energie als die Energie des Donors aufweisen, da ansonsten die freie Reaktionsenthalpie für den Prozess einen positiven Wert annimmt. Weiterhin muss die *Lebensdauer* des angeregten Zustands des Photosensibilisators ausreichend lange sein, um eine diffusionskontrollierte bimolekulare Reaktion zwischen Donor und Akzeptor innerhalb des Diffusionslimits zu erlauben. Diese Einschränkung kann durch die räumliche Fixierung von Donor und Akzeptor außer Kraft gesetzt werden.

Physikalisch werden zwei Mechanismen des Energietransfers unterschieden: Der Energietransfer nach *Dexter* beruht auf direkter Überlappung bzw. dem Austausch der beteiligten Elektronen, während der Energietransfer nach *Förster* (*Förster-*

Resonanz-Energietransfer, FRET) auf der dipolaren Wechselwirkung zweier Ladungsschwerpunkte basiert. Die beiden unterschiedlichen Mechanismen unterliegen daher unterschiedlichen Auswahlregeln und Distanzabhängigkeiten. Energietransfer nach *Dexter* verläuft unter Drehimpulserhaltung der Summe der beteiligten Einzelspins und weist aufgrund des zugrundeliegenden direkten Orbitalüberlapps eine exponentiell abfallende Distanzabhängigkeit auf. Aus diesem Grund wird der Prozess ausschließlich für Abstände unterhalb von $\sim 10 \text{ \AA}$ beobachtet. *Dexter*-artige Prozesse werden hauptsächlich im Kontext von Triplet-Triplet-Energietransfer beobachtet. Im Gegensatz hierzu unterliegt der *Energietransfer nach Förster* aufgrund der zugrundeliegenden dipolaren Wechselwirkung einer Abstandsabhängigkeit von $r \propto r^{-6}$. Weiterhin verläuft der Prozess unter Spinerhalt der beteiligten Einzelmoleküle, weshalb dieser Typ im Wesentlichen aus Singulett-Zuständen induziert wird. Neben den beiden beschriebenen elementaren Energietransferprozessen werden insbesondere im Kontext von Transferprozessen über lange Distanzen Hoppingprozesse von Superaustauschprozessen unterschieden, die auf der Verkettung mehrerer Einzeltransferprozesse basieren. Diese Prozesse spielen eine wesentliche Rolle bei der Dynamik der Energiedissipation in Biomolekülen wie DNA und Peptiden.^[120–124]

Die Änderung von Kernkonfigurationen unter Ausbildung neuer chemischer Bindungen in Folge der Relaxation elektronisch angeregter Zustände ist Gegenstand der Photochemie. Der Ablauf photochemischer Prozesse beruht auf einer elektronischen Konfigurationsänderung und einer damit verbundenen veränderten Ladungsverteilung in einem Molekül. Moleküle im elektronisch angeregten Zustand müssen daher durch einen den Grundzustand kontrastierenden Satz physikalischer Kenngrößen beschrieben werden und weisen sich unterscheidende chemische Reaktivität auf. Ein Beispiel stellt der antiaromatische Charakter des Tripletzustands von Benzol dar.^[125] Zentral ist weiterhin, dass nach dem Energie- und Impulserhaltungssatz die Gesamtenergie sowie der Gesamtdrehimpuls nach Absorption eines Photons erhalten bleiben muss. Dieses Verständnis muss mit einer Erhöhung der Energie des absorbierenden Teilchens einhergehen. Ein elektronisch angeregter Zustand kann bei Überlappung mit dem Produktzustand zu den Produkten relaxieren, auch wenn

die direkte Population des Produktzustands aus dem Grundzustand aufgrund einer hohen Aktivierungsbarriere nicht möglich ist. Aus diesem Grund erlaubt die Anregung eines Moleküls in vielen Fällen den Zugang zu thermisch verbotenen Reaktionspfaden.

Neben dem oben beschriebenen Austausch von Energie ist auch die Abkühlung eines angeregten Zustands durch Elektronentransfer möglich. Dieser Prozess ist wesentlicher Bestandteil des Konzepts der Photoredoxkatalyse. Der initiale Elektronentransfer wird nach chemischer Reaktion und Relaxation der beiden Moleküle in den Grundzustand von einem zweiten Elektronentransfer gefolgt, der als *Elektronenrücktransfer* bezeichnet wird und zu einer Rückbildung des Katalysatormoleküls führt. Die allgemeine Sequenz aus Photoelektronentransfer, einer oder mehrerer chemischer Folgereaktionen und thermischem Elektronenrücktransfer unter Regeneration des Katalysators wird als *Photoredoxkatalysezyklus* bezeichnet.^[126] Das Prinzip der Photoredoxkatalyse nutzt die veränderten physikalisch-chemischen Eigenschaften des angeregten Zustands, um einen endergonischen Elektronentransfer zu ermöglichen. Hierbei ist zu beachten, dass durch elektronische Anregung sowohl das Oxidationspotenzial, als auch das Reduktionspotenzial des angeregten Moleküls verstärkt werden. (vgl. Abb. 14). Dies kann veranschaulicht werden, indem man sich den theoretischen Zusammenhang zwischen Ionisierungspotenzial und einer Behandlung elektronischer Systeme im Rahmen der Eielektronennäherung bzw. einer MO-theoretischen Betrachtung verdeutlicht. Während die Orbitaltheorie ein theoretisches Konstrukt zur Beschreibung der elektronischen Struktur eines Moleküls aufweist, stellt die Ionisierungsenergie einen experimentellen Parameter dar, der durch Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden kann.^[127] Die Ionisierungsenergie kann nach *Koopmans*-Theorem durch die negative HOMO-Energie beschrieben werden. An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, dass *Koopmans*-Theorem nur im Rahmen der *Hartree-Fock*-Theorie vollständige Gültigkeit aufweist, nicht jedoch im Rahmen einer dichtefunktionaltheoretischer Betrachtung.^[128–130] Der Betrag der Ionisierungsenergie wird unter Verwendung typischer Austausch-Korrelationsfunktionale gewöhnlich unterschätzt, kann jedoch

Theoretischer Hintergrund

durch lineare Korrektur mit experimentellen Werten in Einklang gebracht werden.^[131,132]

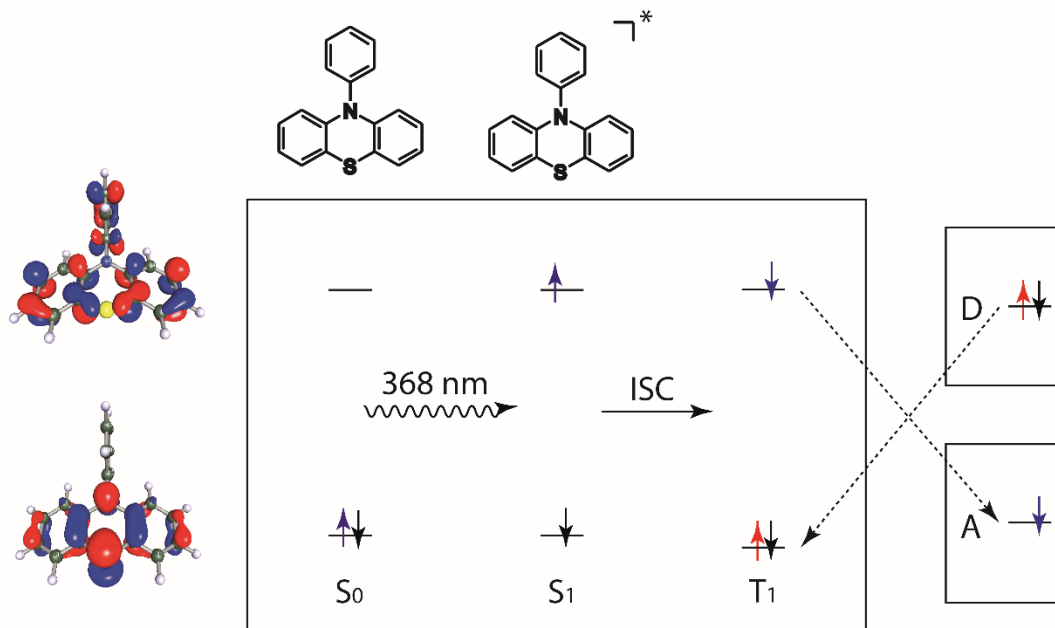


Abbildung 14: Schema zur Reaktivität angeregter Zustände am Beispiel der Grenzorbitale des Phenylphenothiazins **26** (LUMO, oben; HOMO, unten) (DFT/B3-LYP/def2-TZVP/COSMO).

Die Triebkraft für den Elektronentransfer wird um die Differenz des Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustands und des angeregten Zustands erhöht. Im Folgenden sollen die zur Steuerung des Katalysezyklus notwendigen physikalisch-chemischen Schlüsselaspekte kurz beleuchtet werden. Hierzu werden die beiden wesentlichen Aspekte der *thermodynamischen Triebkraft* und der *Kinetik des Elektronentransfers* diskutiert, gefolgt von *Diffusionsprozessen*, die eine wesentliche Rolle im Katalysezyklus einnehmen.

Die thermodynamische Betrachtung der Triebkraft von Photoelektronentransferprozessen erfolgt im Rahmen des von *Rehm* und *Weller* entwickelten Ansatzes und setzt sich im Wesentlichen aus drei Beiträgen zusammen (vgl. Gl. 6).^[133] Die Triebkraft setzt sich also aus der Summe der Potenzialdifferenzen zwischen Donor und Akzeptor (rot), einem Energiebeitrag durch das absorbierte Photon (blau) sowie einem Coulomb-Term zusammen, der die auftretende Separation der beiden entstehenden Ladungen berücksichtigt (grün). Hier stellen E_0 die

Grundzustandsreduktionspotenziale des Donors bzw. des Akzeptors, w die auftretenden Coulombterme sowie E_{00} die Energiedifferenz zwischen elektronischem Grundzustand und vibronisch relaxiertem beteiligtem angeregtem Zustand (im Regelfall S_1 oder T_1) dar.

$$\Delta G_{ET} = N \cdot \{e \cdot [E_0(D^+ : D) - E_0(A : A^-)] + w(D^+A^-) - w(DA)\} - E_{00} \quad (6)$$

Gleichung 6: Freie Reaktionsenthalpie des Photoelektronentransfers (*Rehm-Weller-Gleichung*).

In polaren Lösungsmitteln ist die zwischen zwei solvensgetrennten Ionen wirkende Coulombkraft nur gering und kann in erster Näherung vernachlässigt werden ($\sim 0,06$ eV in MeCN); diese kann jedoch in unpolaren Lösungsmitteln beträchtliche Werte annehmen.^[134,135] Die Triebkraft eines Photoelektronentransfers kann hierdurch auf Basis elektrochemischer und spektroskopischer Daten verhältnismäßig einfach abgeschätzt werden. Um die Effizienz eines Photoelektronentransfers abzuschätzen, muss zusätzlich jedoch auch die Kinetik des Prozesses berücksichtigt werden.

Ein Modell zur Beschreibung der Kinetik von Elektronentransferprozessen wurde von *Marcus* im Rahmen der nach ihm benannten *Marcus-Theorie* entwickelt und im Jahre 1992 mit dem Nobelpreis gewürdigt.^[136] Die Behandlung des Elektronentransfers im Rahmen der *Eyring-Theorie* gelingt aufgrund fehlender konzertierter Bindungslängen- und Winkeländerungen nicht. *Marcus* postulierte eine entscheidende Rolle des Lösungsmittels, die den Verlauf einer Elektronentransferreaktion maßgeblich beeinflusst und fasste die durch Lösungsmittelpolarisation sowie durch Änderungen der Geometrie der beteiligten Reaktionspartner auftretenden Beiträge als effektive Solvenskoordinate zusammen, die der Trajektorie zum aktivierten Komplex analog aufgefasst werden kann. Die Energie, die nötig ist, um einen Ladungstransfer im Selbstaustauschsystem (z.B. $Fe^{2+} + Fe^{3+}$) zu ermöglichen, wird im Wesentlichen von der Orientierungs- und Atompolarisation des Lösungsmittels bestimmt. Im Rahmen der *Born-Oppenheimer-Näherung* verlaufen Elektronentransferprozesse unter Annahme

Theoretischer Hintergrund

konstanter Kernkonfigurationen und damit einer konstanten Atompolarisation. Die Elektronenpolarisation der umliegenden Lösungsmittelmoleküle ändert sich jedoch im sich ändernden Feld auf der Zeitskala des Elektronentransfers signifikant. Im Rahmen der *Marcus*-Theorie wird der Elektronentransfer im Selbstaustauschsystem daher nur durch die Elektronenpolarisation der Lösungsmittelmoleküle gehemmt, da die Triebkraft der Reaktion $\Delta G = 0$ und damit die Bedingungen für die Einstellung eines Gleichgewichts prinzipiell erfüllt sind. Durch thermische Fluktuationen werden die Minimumskonfigurationen der Lösungsmittelmoleküle zu energetisch ungünstigeren Konfigurationen ausgelenkt und nähern sich einer für den Elektronentransfer günstigeren Geometrie an. Die für diese Reorganisation benötigte Energie bestimmt die Geschwindigkeitskonstante eines solchen Prozesses.

Nähert man die beiden Zustände als harmonische Potenzialtöpfe, so kann gezeigt werden, dass der Schnittpunkt beider Parabeln im Selbstaustauschsystem bei halbem Elektronenübertrag stattfindet. Einfache analytische Berechnung des Schnittpunkts der beiden Parabeln liefert die freie Aktivierungsenthalpie zu $\Delta G_0^\ddagger = \frac{\lambda_0}{4}$. Der Schnittpunkt der beiden Parabeln für den Selbstaustausch mit $\Delta G = 0$ sei hier ΔG_0^\ddagger . Allgemein gilt für beliebige harmonische Potenzialtöpfe

$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda_0 + \Delta G_0^\ddagger)^2}{4 \lambda_0} \quad (7)$$

Gleichung 7: Freie Aktivierungsenthalpie nach *Marcus*.

mit der Reorganisationsenergie λ_0 . Es wird deutlich, dass die kinetische Barriere bei Betragsgleichheit der Reorganisationsenergie λ_0 und freier Reaktionsenthalpie verschwindet. Reaktionen mit höherer freier Reaktionsenthalpie erfahren hingegen eine erneute Zunahme der Aktivierungsbarriere ΔG^\ddagger . Dieser Bereich wird daher als *Marcus*-invertierter Bereich bezeichnet. Die *Arrhenius*-Gleichung (vgl. Gl. 8) sagt für die thermodynamische Triebkraft unter Verwendung der *Rehm-Weller*-Gleichung eine mit zunehmender freier Reaktionsenthalpie sich dem Diffusionslimit nähernde

Reaktionsgeschwindigkeit voraus. Dieses Ergebnis steht im Kontrast zur Vorhersage der *Marcus-Theorie*, die eine Verlangsamung der Reaktion bei stark exergonischen Elektronentransferprozessen voraussagt.

$$k_{ET} = A \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (8)$$

Gleichung 8: Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers in Abhängigkeit der freien Aktivierungsenthalpie nach *Arrhenius*.

Während der Nachweis der Existenz einer solchen *Marcus-invertierten* Region seit der Entwicklung der Theorie im Jahre 1956 über einen langen Zeitraum nicht gelang, konnte *Closs* im Jahre 1984 erstmals das Auftreten der *Marcus-invertierten* Region unter Verwendung eines rigiden Linkers zwischen Donor und Akzeptor nachweisen.^[137] Auch die Ergebnisse verschiedener aktueller Arbeiten bestätigen die Existenz einer *Marcus-invertierten* Region und die Gültigkeit der Theorie im Rahmen von Photoelektronentransferprozessen.^[138,139] Diese spielt auch eine wesentliche Rolle im Kontext der Funktion der Photoredoxkatalyse und kann den direkten Elektronenrücktransfer innerhalb des primär gebildeten Kontaktionenspaars bei hinreichend hoher Triebkraft unterbinden. Der Bildung der ladungsgetrennten reaktiven Spezies folgt nun ein Trennungsprozess durch Diffusion. Hierbei erfolgt eine Trennung in der Größenordnung des Durchmessers kleiner Moleküle auf einer Zeitskala von 10^{-11} s. Nach einem Zeitraum von 10^{-9} s ist die Wahrscheinlichkeit einer erneuten Begegnung der beiden Teilchen vernachlässigbar und es eröffnet sich ein Zeitfenster für chemische Reaktionen oder Fragmentierung.^[140] Die reaktive Spezies ist nun zu bimolekularer chemischer Reaktion befähigt, sofern ihre Lebensdauer länger als die reziproke Stoßfrequenz mit dem Reaktionspartner ist. Für diffusionskontrollierte Reaktionen wird die Geschwindigkeitskonstante k_d der unproduktiven Dissoziation des Stoßkomplexes vernachlässigbar, es gilt also $k_P \gg k_d$. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Produktbildung kann daher durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz ausgedrückt werden (vgl. Gleichung 9). Hierbei reduziert sich der allgemeine Ausdruck auf die Produktbildung mit der

Geschwindigkeitskonstante der Produktbildung k_P und den Konzentrationen c_y der Reaktanden (vgl. Gleichung 9). Bei diffusionskontrollierten Reaktionen gilt $k_P \approx k_D$.

$$\frac{dP}{dt} = k_P c_A c_B \quad (9)$$

Gleichung 9: Bildungsgeschwindigkeit des Produkts unter diffusionskontrollierten Bedingungen.

Die Diffusionsgeschwindigkeit kann durch die *Smoluchowski-Gleichung* (vgl. Gleichung 10) beschrieben werden wobei r^* den unteren Grenzwert des Radius, der eine Reaktion ermöglicht und D die Summe der Diffusionskoeffizienten D_y (vgl. Gleichung 11) beschreibt.^[141–143] Die benötigten Diffusionskoeffizienten können mit der *Stokes-Einstein-Gleichung* (vgl. Gleichung 12) berechnet werden wobei r_A der Radius des Moleküls und η der Viskosität des Lösungsmittels beschreibt.

$$k_D = 4 \pi r^* D N_A \quad (10)$$

$$D = D_A + D_B \quad (11)$$

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r_A} \quad (12)$$

Gleichungen 10 - 12: Physikalisch-chemische Behandlung der relevanten Diffusionsprozesse.

Ein geeigneter Photoredoxkatalysator muss nach oben beschriebenen Grundlagen verschiedene Eigenschaften aufweisen. Einerseits ist eine hinreichend lange Lebensdauer des angeregten Zustands im Bereich von ns- μ s für freier Diffusion unterliegender Prozesse eine Voraussetzung. Diese Voraussetzung wird oftmals erst durch die Population eines langlebigen Triplettzustands erfüllt, dessen Löschung aufgrund der erforderlichen Spinumkehr nur sehr langsam erfolgt. Als frühes Arbeitspferd der Photoredoxkatalyse hat sich der metallbasierte Katalysator *Tris(bipyridinyl)ruthenium(II)* (**28**) etabliert. Der Komplex weist drei ausgezeichnete

optische Signaturen auf, die durch den langwelligen MLCT-Übergang bei 452 nm, einen höherenergetischen, ligandbasierten p-p* Übergang bei 285 nm sowie einen schwachen d-d-Übergang bei 350 nm charakterisiert sind. Die besondere Befähigung des Systems zur Photokatalyse basiert auf der Langlebigkeit des Triplettzustandes mit einer Lebensdauer von 890-1100 ns (in MeCN)^[144,145], der durch den MLCT-Übergang populiert werden kann. Weitere pyridinylbasierte Komplexe weisen ähnliche photophysikalische Eigenschaften auf. An dieser Stelle sind insbesondere die iridiumbasierten Komplexe des Typs Ir(ppy)₂X zu erwähnen. Hierzu zählen unter anderen Ir(ppy)₃ und Ir(ppy)₂(dtbbpy)⁺, die in den vergangenen Jahren breite Anwendung fanden. Die durch Spin-Bahn-Kopplung zu effizientem ISC befähigten edelmetallbasierten Katalysatoren weisen jedoch aufgrund hoher Prozesskosten den Nachteil der schwierigen Nutzbarkeit in großindustriellen Anwendungen auf. Aus diesem Grund wurde das Repertoire der verfügbaren Photoredoxkatalysatoren in den vergangenen Jahren durch eine Vielzahl organischer Farbstoffe ergänzt. Die elektronische Kopplung von Zuständen unterschiedlicher Symmetrie führt zu effektiver Spin-Bahn-Kopplung (*El Sayeds Regel*) und damit hohen ISC-Ausbeuten.^[146] Weiterhin kann das Stammsystem auch durch Schweratome zu effektiver Spin-Bahn-Kopplung und damit langen Lebenszeiten der angeregten Triplettzustände befähigt werden. Der Vorteil der Nutzung organischer Photoredoxkatalysatoren liegt in der Nachhaltigkeit kohlenstoffbasierter Materialien sowie der einfachen Modifizierbarkeit des Stammsystems durch organisch-chemische Transformationen. Die Breite der in den vergangenen Jahren untersuchten Katalysatoren erstreckt sich hierbei über eine Vielfalt an Substanzklassen. Perylenbismide gewannen im Kontext radikalischer Kreuzkupplungsreaktionen, *Markovnikov*-Addition von Alkoholen an Styrole sowie im Kontext von *conPET*-Prozessen Bedeutung.^[147,148] Xanthenfarbstoffe wie Rhodamin 6G, Eosin Y, Eosin B sowie Rose Bengal weisen bei deutlich reduzierten Kosten vergleichbare Effizienzen wie metallbasierte Katalysatoren in vielen Anwendungsbeispielen auf. Beispielhaft zeigt Eosin Y exzellente Reaktivität in enantioselektiven α -Alkylierungsreaktionen von Aldehyden unter Verwendung elektronenarmer Alkylbromide sowie in der Darstellung von Phenanthrenen aus Biaryldiazoniumsalzen.^[149,150] Der angeregte Triplettzustand von Riboflavin weist ein hohes Reduktionspotenzial von 1,67 V (vs. SCE) auf und fand Anwendung in

Theoretischer Hintergrund

der bioinspirierten Chlorierung aromatischer Systeme unter Verwendung von HCl.^[15] Das Potenzial kann durch Zusatz von Lewis-Säuren wie Sc^{3+} bis auf 2,45 V (vs. SCE) erhöht werden und erlaubt die benzyliche Oxidation von Toluolderivaten.^[151] Die stark oxidierenden Eigenschaften des angeregten 9-Mesityl-10-methylacridinium-Kations mit $E^{0_{1/2}}(\text{MA}^*/\text{MA}^-) = 1,8 \text{ V}$ (vs. SCE) wurde unter anderem zur anti-Markovnikov Hydroaminierung sowie Hydrotrifluormethylierung wenig aktivierter Alkene unter Verwendung von *Langlois* Reagenz verwendet.^[152,153] Im Kontrast zu den oben beschriebenen stark oxidierenden Eigenschaften der angeregten Zustände weist Phenothiazin ein sehr niedriges Ionisierungspotenzial auf. Die angeregten Zustände von Phenothiazinderivaten wirken daher mit $E_{1/2}^*(\text{PTA}^*/\text{MA}^+) = -2,1 - 2,5 \text{ V}$ (vs. SCE) stark reduzierend und wurden in der Vergangenheit insbesondere im Kontext der photoredoxbasierten metallfreien Atom-Transfer-Radikalpolymerisation (ATRA) verwendet. In jüngerer Zeit wurde jedoch auch die Dehalogenierung von Arylbromiden sowie sp^2 - sp^2 -Bindungsknüpfung beschrieben.^[154,155]

In den vergangenen Jahren wurden drei wesentliche Erweiterungen des zugrundeliegenden Photoredoxkatalysekonzepts entwickelt. Durch Kopplung von klassischer Organokatalyse führten *Nicewicz* und *MacMillan* im Jahre 2008 das Konzept der *Organophotoredoxkatalyse* am Beispiel der asymmetrischen Alkylierung von Aldehyden durch Enamin/Iminium-Katalyse unter Verwendung von $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$ ein.^[156] Das Konzept beruht auf der energetisch günstigen Lage der Grenzorbitale des Enamins. Das HOMO des Enamins liegt durch Stabilisierung durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms energetisch signifikant höher als im freien Carbonyl, was eine Reaktion mit elektrophilen Radikalen sowie Oxidationsmitteln ermöglicht. Die Verknüpfung beider Konzepte erlaubt zudem eine chirale Induktion durch ein chirales Auxiliar wie Prolin oder Imidazolidinon und damit die Nutzung des *chiral pools*. In jüngerer Zeit wurden die Umsetzung des Konzepts auch unter Verwendung organischer Photoredoxkatalysatoren wie Eosin Y oder Rose Bengal beschrieben.^[149,157] Weitere beschriebene organophotoredoxkatalytische Systeme basieren auf der Symbiose mit *Hydrogen Atom-Transfer*-(HAT)-Katalyse^[148,152,158], N-heterozyklischen Carbenkatalyse (NHC)^[159] sowie Halogenkatalyse.^[160]

In einer von *MacMillan* im Jahre 2014 vorgeschlagenen Erweiterung des Konzepts, wird der Zugang zu sp^2 - sp^2 -C-C-Bindungsknüpfungsreaktionen durch Kopplung der auftretenden offenschaligen Spezies an einen zweiten orthogonalen Katalysezyklus ermöglicht. Diese Strategie der *dualen Photoredoxkatalyse* erlaubt beispielsweise die effiziente Nutzung der durch Photoelektronentransfer generierten Spezies in Kreuzkupplungsreaktionen sowie die Modulation des Redoxzustands des Metallkatalysators durch den Photoredoxkatalysator.^[161] Hierbei eignet sich Nickel in besonderer Weise aufgrund der Vielfalt erreichbarer stabiler Redoxzustände von Ni^0 , Ni^I , Ni^{II} , Ni^{III} sowie Ni^{IV} sowie der einfachen Modulation des Redoxzustands durch Einelektronentransferprozesse.^[162] Der Zugang wurde im Folgenden durch eine Vielzahl von Arbeiten genutzt und ausgebaut. *Buchwald* berichtete im Jahre 2016 über die Entwicklung einer dualen photoredoxkatalytischen Katalysestrategie zur Darstellung von Anilinen unter Nutzung von $Ir[dF(CF_3)ppy]_2(dtbbpy)PF_6$ und Ni^{II} -Salzen zur Aminierung von Arylhalogeniden.^[163] Eine fruchtbare Symbiose aus Ir-/Cu-Photoredoxkatalyse ermöglichte jüngst eine *Curtius*-ähnliche Transformation von Alkylcarbonsäuren in substituierte Amine unter decarboxylativer sp^3 -C-N-Kupplung.^[164]

Aufgrund der eingeschränkten Verfügbarkeit günstiger monochromatischer Lichtquellen mit entsprechenden Anregungswellenlängen sowie dem angestrebten Erhalt von Selektivität insbesondere im Kontext biologischer Anwendungen oder der Modifikation komplexer Substrate, wird der Energiegehalt der nutzbaren Photonen durch die Bindungsenergien der Reaktanden beschränkt. Die Bereitstellung größerer Energiemengen in diesen Systemen gelingt aus diesem Grunde nur unter Nutzung komplexerer photochemischer bzw. photophysikalischer Prozesse wie Triplett-Triplett-Annihilation oder klassischer Photonen-Hochkonversionsprozesse. Unter Voraussetzung der Verfügbarkeit hoher Lichtintensitäten sind zudem Zweiphotonenabsorptionsprozesse insbesondere im Regime von Laserquellen nicht unwahrscheinlich. Zweiphotonenabsorptionsprozesse sind aufgrund der Konkurrenz zwischen Deaktivierungsprozessen und Absorptionsprozessen aufgrund zu geringer Photonendichten bei Anregung mit niederenergetischen Lichtquellen wie LEDs ausgeschlossen. In einem biomimetischen Zugang, der die Mehrphotonenprozesse im Lichtsammelsystem nachahmt, schlug *König* den

sogenannten *konsekutiven Photoelektronentransfer (conPET)* vor.^[147] Das Konzept basiert auf der Persistenz eines hochenergetischen Radikalanions, das im Falle der Perylenbisimide durch einen reduktiven Löschprozess gebildet wird.^[165] Im Gegensatz zum klassischen Konzept erfolgt jedoch eine konsekutive zweite Anregung des Radikalanions, das die Anregungsenergie beider absorbierten Photonen unter Korrektur der durch Energiedissipation abgegebenen Energie aufweist. Voraussetzung für die Entwicklung eines geeigneten Systems ist damit die Stabilität und ausreichend lange Lebensdauer des generierten Radikalanions sowie eine günstige optische Signatur. Das zentrale Kernproblem dieses Zugangs ist die notorisch kurze Lebensdauer des angeregten Radikalanions, das durch effiziente innere Umwandlung eine kurze Lebensdauer aufweist, die im Bereich von Pikosekunden liegt und sich damit der Nutzbarkeit in diffusionskontrollierten Prozessen entzieht. Ist die Einstellung eines vorgelagerten Aggregationsgleichgewichts zwischen Radikalkation und Substrat möglich, so entzieht sich ein möglicher Photoelektronentransfer dem Regime der Diffusion und ein Elektronentransfer auf ps-Zeitskala wird ermöglicht. Im Falle der Nutzung von Rhodamin-6G wurde analoge Reaktivität postuliert. Eine Untersuchung der photophysikalischen Eigenschaften des Rhodamin-6G-Radikals von *Slanina* und *Oberschmid* zeigt eine starke Lösungsmittelabhängigkeit der Lebensdauer des Radikals unter Anregung bei 420 nm. In Dichlormethan finden sich Hinweise auf eine Trennung der beiden Elementarschritte unter primärer Bildung eines solvatisierten Elektrons und anschließender Reduktion des Substrats im Rahmen eines sekundären Elektroneneinfangs.^[166] Die bisherigen Beiträge des *conPET-Konzepts* basieren im Wesentlichen auf der Nutzung oxidativer Löschprozesse zur Dehalogenierung aromatischer Halogenide oder von sp^2 - sp^2 -Bindungsknüpfungsreaktionen aromatischer Systeme.^[147]

4 Hauptteil

4.1 Addition von SF₆ an Styrole

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei Ansätze zur Pentafluorsulfanylierung organischer Substrate untersucht, die auf Schlüsselergebnissen aus Arbeiten zur nicht-photoredoxkatalytischen Aktivierung von Schwefelhexafluorid basieren. In frühen Experimenten wurde eine Aktivierung des Gases durch niedervalente Metallocene und ähnliche Systeme wie von *Ernst* gezeigt, erwogen.^[73] Vanadocen **29** stellt eine mutmaßlich interessante Möglichkeit zur Darstellung des SF₅-Radikals **14** dar, da das SF₅-Radikal als komplementäres Reaktionsprodukt bei der Bildung von Vanadocen(III)fluorid **30** formuliert werden kann. Ein weiterer zentraler Ansatz basiert auf der Reduktion von Schwefelhexafluorid durch Lithium in Anwesenheit polycyclischer aromatischer Systeme (siehe Abschnitt 3.2.1). Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen sollen im Folgenden diskutiert werden.

4.1.1 Metallocenbasierter Zugang

Die Arbeiten zur Nutzung von Schwefelhexafluorid als Fluorierungsreagenz unter Verwendung niederer Metallocene beschreiben in den meisten von *Ernst* untersuchten Fällen eine Klasse komplexer Reaktionen und die Bildung heterogener Reaktionsprodukte. Vanadocen (**29**) hingegen reagiert mit SF₆ unter Bildung von Vanadocen-(III)-fluorid (**30**), einem definierten Reaktionsprodukt, unter Einelektronenoxidation des V(II)-Zentrums. Das Schicksal des Schwefelzentrums wurde im Rahmen der zitierten Arbeit nicht weiter untersucht.^[73] Theoretische Überlegungen legen jedoch die Bildung des SF₅-Radikals (**14**) als komplementäres primäres Reaktionsprodukt der Einelektronenreduktion nahe (vgl. Abb. 15).

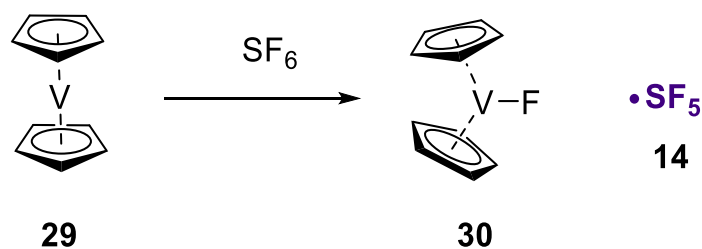


Abbildung 15: Aktivierung von Schwefelhexafluorid durch Vanadocen **29**.

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

Zunächst wurde daher erwogen, den Aktivierungsschritt durch **29** in einen photoredoxkatalytischen Zyklus einzubetten, der die entsprechenden SF₅-substituierten Alkene oder die vicinalen Fluoride liefert. Der gezeigte photoredoxkatalytische Zyklus sieht eine Reduktion des Schwefelhexafluorids durch **29** vor. Das in der Reaktion gebildete SF₅-Radikal kann nun an ein Alken **1** addieren. Ein geeigneter Photoredoxkatalysator reduziert das gebildete Vanadiumfluorid **30** in einem reversiblen Photoelektronentransfer zu Vanadocen **29** und wird schließlich selbst vom gebildeten Radikal **31** reduziert (vgl. Abb. 16). Damit ist der katalytische Zyklus geschlossen. Das als Nebenprodukt gebildete Fluoridanion kann nun unter Bildung von **2** an das gebildete Kation addieren oder unter Deprotonierung zum korrespondierenden Alken **33** zerfallen.

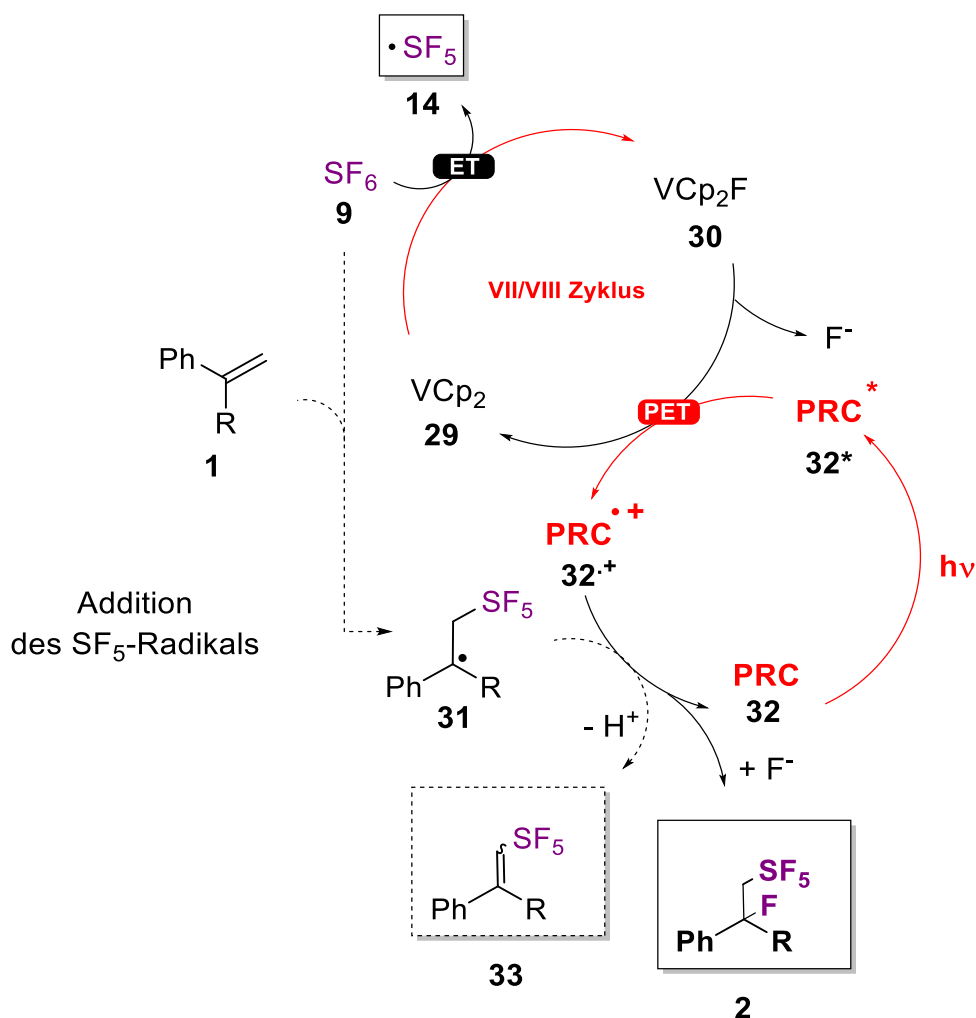


Abbildung 16: Photoredoxzyklus unter Aktivierung von **9** durch **29**.

Die Umsetzung eines solchen Prozesses fordert die Reversibilität der Oxidation von **29** sowie eine erfolgreiche Einelektronenreduktion des gebildeten Fluorids **30** unter Rückbildung des Katalysators **29**. Zunächst wurde das Vanadocenfluorid **30** nach literaturbekannter Vorschrift durch Umsetzung von **29** mit Silber-(I)-fluorid in Toluol hergestellt.^[73] **29** und das Reaktionsprodukt **30** wurde anschließend durch Cyclovoltammetrie charakterisiert, um die Eignung im vorgeschlagenen Katalysezyklus zu untersuchen. Die cyclovoltammetrische Untersuchung beider Spezies zeigt die pseudoreversible Oxidation des frühen Metallocens **29** bei einem Potenzial von -0,77 V (vs. SCE) (vg. Abb.17) und steht damit in Einklang mit der Literatur.^[167,168] Die Reduktion von **30** bei -2,4 V (vs. SCE) zeigt bei Erhöhung des Potentials die elektrochemischen Charakteristika von **29**. Aus diesem Grund kann die Bildung von **29** unter Reduktion von **30** angenommen werden. Damit erfüllt das System die Grundvoraussetzung der Reversibilität der relevanten Redoxübergänge. Ein zentrales Problem dieses Ansatzes stellt jedoch die mögliche Überoxidation des Vanadocens **29** dar. Die Oxidation führt zur irreversiblen Bildung des V^{IV}-basierten VCp₂²⁺-Kations, welches keine Befähigung zur reversiblen Reduktion mehr aufweist. Aus diesem Grunde muss eine Überoxidation der Vanadium-(III)-Spezies durch den Photoredoxkatalysator verhindert werden.

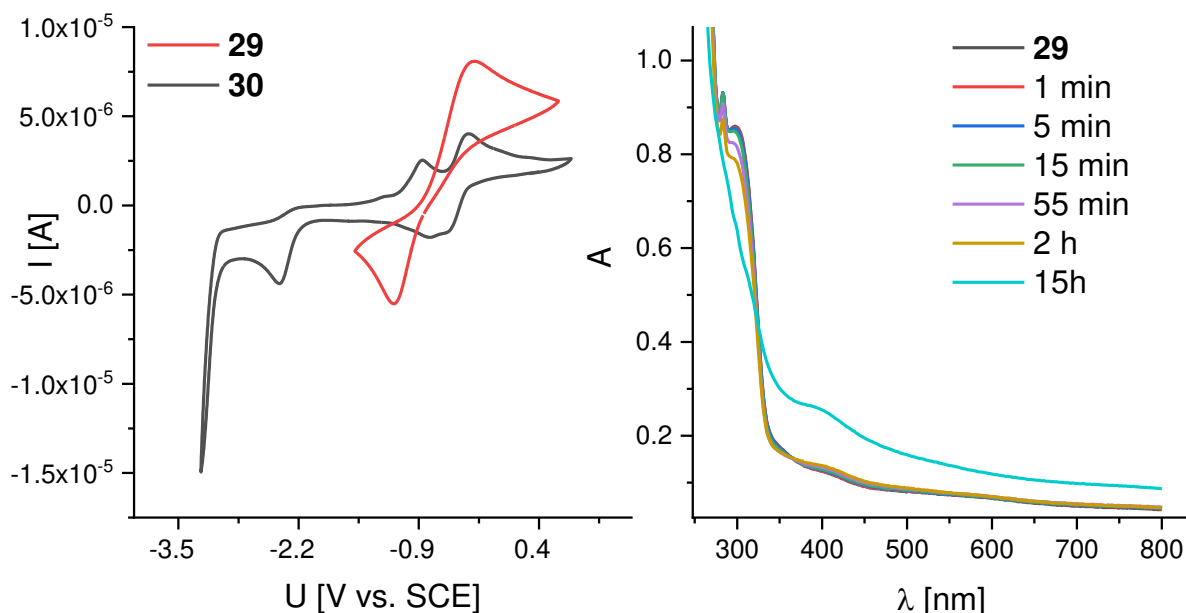


Abbildung 17: Cyclovoltammogramm von VCp₂ **29** sowie VCp₂F **30** in Acetonitril gegen Fc/Fc⁺ (links). UV-VIS-spektroskopische Messungen von **29** ($2,0 \cdot 10^2 \mu\text{M}$ in Pentan) und unter Anregung bei 365 nm. (rechts).

Die cyclovoltammetrische Untersuchung beider Spezies zeigt reversible Reduktion bei -0,7 V (vs. SCE) und ein erstes reversibles Halbstufenpotenzial. Damit erfüllt das System die Grundvoraussetzung reversibler Redoxübergänge der katalytisch aktiven Spezies. Eine weitere kritische Eigenschaft stellt die Photostabilität des Systems dar. Während die Photolabilität der alkylierten Vanadocen-(III)-derivate durch *Foust* untersucht wurde, liegen keine Daten für eine solche für Vanadocen vor.^[169] Hierzu wurde eine Lösung von **29** in Pentan zunächst optisch charakterisiert. Die Anregungsexperimente einer Lösung von Vanadocen ($2,0 \cdot 10^2 \mu\text{M}$) in Pentan bei 365 nm zeigten bereits nach 55 min Belichtungszeit das Auftreten einer neuen Signatur im Bereich zwischen 350 nm bis 500 nm bzw. 700 nm bis 800 nm und damit erste Hinweise auf Photoinstabilität. Nach einer Belichtungszeit von 15 h wurde schließlich vollständige Zersetzung beobachtet. Die Identität der Absorptionsbande bei 393 nm wurde im Rahmen der Arbeit nicht näher untersucht. Um die Stabilität des mutmaßlich reaktiveren pentafluorsulfanylierten Reaktionsprodukts in Anwesenheit von Vanadocen zu untersuchen, wurde zunächst PhSF₅ als kommerziell erhältliche SF₅-Verbindung als Modellsubstrat für ein Stabilitätsexperiment gewählt. Hierzu wurde eine Lösung von Vanadocen in Anwesenheit von PhSF₅ hergestellt. ¹H- und ¹⁹F-spektroskopische Experimente zeigen eine schwache Dynamik der Mischung in Anwesenheit von 2,0 eq. PhSF₅ über einen Beobachtungszeitraum von 15 Stunden bei Raumtemperatur in C₆D₆.

Anschließend wurden die Verbindungen durch EPR-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen einerseits ein einzelnes ungepaartes Elektron am Vanadiumzentrum des d³-konfigurierten axialen Systems. Aufgrund der D_{5d}-Symmetrie des Moleküls werden zwei Elemente des g-Tensors erwartet. Der diagonalisierte g-Tensor weist zwei unterschiedliche Hauptwerte bei $g_{\perp} = 1,99$ sowie $g_{\parallel} = 2,00$ auf, wobei $g_x = g_y > g_z$. Unter den gewählten Parametern konnte die Hyperfeinstruktur der parallelen Komponente g_{\parallel} nicht aufgelöst werden. Die Werte stehen im Einklang mit der Literatur.^[170] Im Falle des d²-Systems VCp₂F wird nach Abwinkelung der beiden Cyclopentadienyl-Liganden durch Symmetrierniedrigung eine Aufspaltung der beiden im symmetrischen Ligandenfeld des VCp₂ entarteten metallbasierten xy und x²-y²-Orbitale in zwei Termen beobachtet, was zu einer Spinpaarung der beiden verbleibenden Elektronen führt und die beobachtete

Multiplizitätsänderung unter Verschwinden eines ungepaarten Spinnmoments erklärt. Das EPR-Spektrum zeigt ein Octett im Bereich von 1400 G bis 1800 G. Im Folgenden wurden die Auswirkungen der Zugabe von Schwefelhexafluorid untersucht. Hierzu wurde Vanadocen in Anwesenheit von Schwefelhexafluorid EPR-spektroskopisch untersucht. Auffällig ist hierbei eine neue Signatur im Bereich von 3000 G bis 3500 G mit einem g-Faktor von $\sim 2,00$ (vgl. Abb. 18).

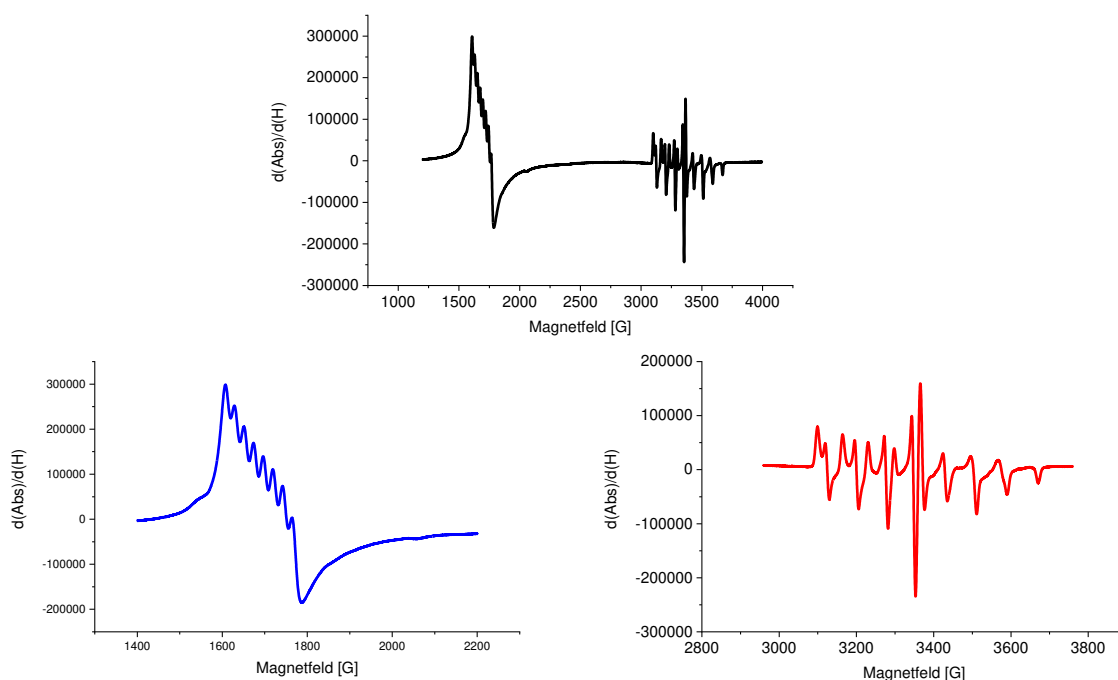


Abbildung 18: EPR-Spektren von VCp₂ **29** in Anwesenheit von SF₆.

Der genaue g-Faktor konnte aufgrund der Überlagerung mehrerer offenschaliger Spezies nicht bestimmt werden. Diese liegt im zu erwartenden Bereich für das SF₅-Radikal **14**, konnte jedoch nicht durch die Methode der kleinsten Quadrate an die Summe der beiden ursprünglichen Signalsätze angepasst werden, da wahrscheinlich eine Superposition verschiedener entstehender Radikale vorliegt. Dieser Sachverhalt ist mit der primären Entstehung des SF₆-Radikalanions **13** zu erklären sowie der Überlagerung mit dem Fragmentierungsprodukt **14**. In jedem Fall zeigt das EPR-Spektrum die Bildung einer neuen offenschaligen Spezies an, die nicht eindeutig dem Radikal zugeordnet werden konnte (vgl. Abb. 18). Aufgrund der beobachteten Photoinstabilität wurde der Zugang verworfen. Als alternativer

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

Katalysator wurde die Nutzung von Bisbenzolchrom **34** als Elektronendonator erwogen (vgl. Abb. 19).

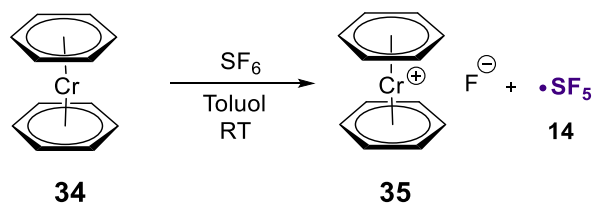


Abbildung 19: Reaktion von Bisbenzolchrom **34** mit **9**.

Präparative Experimente der Reaktion von **9** mit Bisbenzolchrom **34** zeigten eine Reaktion bei Raumtemperatur in Toluol an. Die Entstehung des Radikals konnte in EPR-Experimenten wie bereits im Falle des Vanadocens nicht gesichert werden. Die Aktivierung des Moleküls wurde durch die Isolation des Hexafluorosilicats des Bisbenzolchromkations **35** nachgewiesen, welches als gelbe nadelförmige Kristalle erhalten wurde und nur im Kontext der übrigen Daten als Hinweis auf einen möglichen Reaktionspfad gewertet werden kann, da die erhaltenen Kristalle nicht in ausreichender Qualität erhalten werden konnten. Eine Analyse des erhaltenen Datensatzes macht das Vorliegen des Hexafluorosilicats jedoch sehr wahrscheinlich. Um nähere Einblicke in die photophysikalischen Eigenschaften von **34** zu erhalten, wurde eine Lösung des Moleküls durch UV-VIS-Spektroskopie in Pentan (42 µM) charakterisiert, um die optische Signatur des Moleküls zu bestimmen. Es zeigen sich zwei Absorptionsbanden mit Absorptionsmaxima bei 306 nm sowie ein schwaches Absorptionsmaximum bei 403 nm des d⁶-Systems.

Die Anregung von **34** bei 450 nm im äußersten Ausläufer der Absorptionsbande zeigte bereits nach 70 s Belichtungszeit eine signifikante Änderung der Signatur. Aufgrund des geringen Extinktionskoeffizienten bei dieser Wellenlänge wurden zudem Anregungsexperimente unter Anregung bei 365 nm durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass bereits nach 30 s Anregungszeit eine abfallende Dynamik der Signatur des Moleküls zu beobachten ist. Nach einer Belichtungszeit von 2 h zeigte sich eine Reduktion der Ursprungsabsorbanz von 18% und nach 13 h indizierte das Absorptionsspektrum vollständige Zersetzung (vgl. Abb. 20).

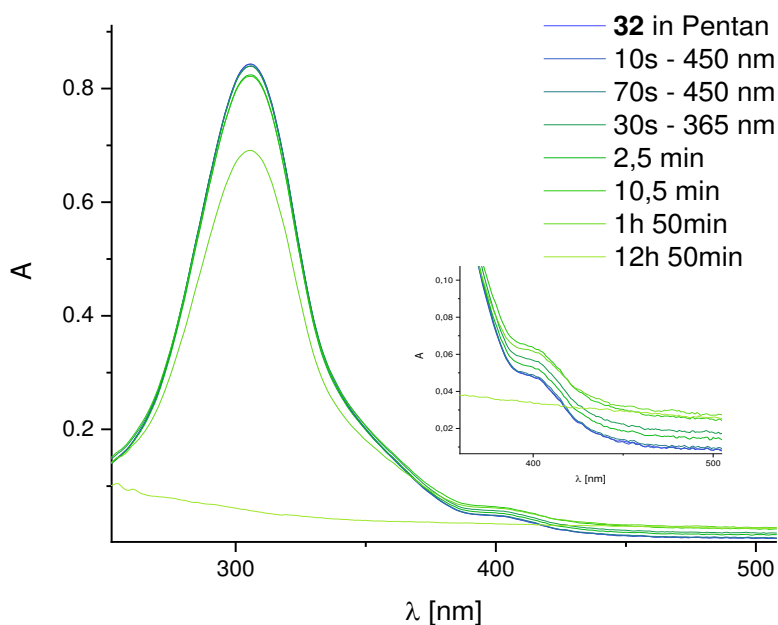


Abbildung 20: Photostabilität von Bisbenzolchrom **34** (42 μM in Pentan) unter Bestrahlung bei 365 nm.

Die Ergebnisse zeigten erneut einen deutlichen Photoabbau des Systems in Pentan unter Anregung bei den zur Verwendung in der Katalyse benötigten Wellenlängen und zu erwartenden Halbwertszeiten. Aufgrund der beobachteten Photosensitivität der untersuchten metallbasierten Katalysatoren und der extremen Empfindlichkeit des Systems, die nur schwer in eine breite Anwendung überführt werden kann, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt und das Design eines rein organischen Zugangs erwogen.

4.1.2 Organische Photoredoxkatalyse

Zur Aktivierung von Schwefelhexafluorid durch organische Photoredoxkatalyse wurde zur Umsetzung der Substratklasse **1** folgender grundlegender Photoredoxkatalysezyklus vorgeschlagen (vgl. Abb. 21).

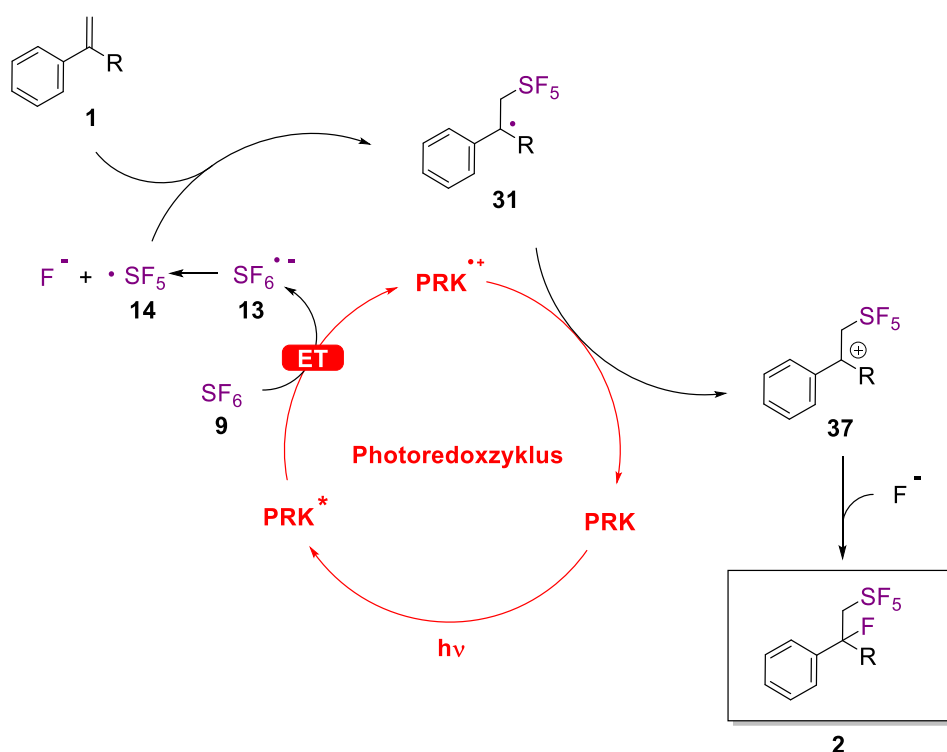


Abbildung 21: Allgemeiner Photoredoxkatalysezyklus unter Verwendung eines organischen Photoredoxkatalysators.

Nach erster Analyse der Eigenschaften des Reaktionssystems wurde 1,1-Diphenylethylen **1-a** als verhältnismäßig einfach zu untersuchendes Modellsystem erwogen. Das Molekül weist wichtige Eigenschaften auf, die im Rahmen der Methodenentwicklung von Vorteil sind und die Komplexität des Systems reduzieren. Einerseits ist das Molekül C_{2v} symmetrisch, weshalb sich die Anzahl der NMR-spektroskopisch beobachteten Resonanzen reduziert. Andererseits weist **1-a** redoxchemische Variabilität auf, die mit der starken Oxidationskraft des entstehenden Radikals vereinbar ist. Die Eigenschaften des Anions wurden in photoredoxkatalytischen Anwendungen bereits untersucht.^[171] **1-a** weist Reduktionspotenziale von 1,73 V bzw. -2,52 V (vs. SCE) und damit ein weites elektrochemisches Fenster auf, lässt sich damit also schwer oxidieren sowie

reduzieren.^[172,173] Weiterhin erfährt das im Ablauf des Katalysezyklus entstehende Diphenylethylradikal eine hohe Stabilisierung, die den Angriff des reaktiven Radikals auf das Substrat thermodynamisch und kinetisch begünstigt. Die Wahl des Lösungsmittels muss einen Kompromiss unter Berücksichtigung des gegenläufigen Trends zweier zentraler Parameter darstellen. Während die Löslichkeit des unpolaren Gases SF₆ in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol begünstigt wird,^[174] wächst in diesen Lösungsmitteln der unter Ladungstrennung wirkende Coulombterm ω aufgrund $\omega \propto \epsilon^{-1}$ an und vermindert die Effizienz des Photoelektronentransfers. Die beiden gegenläufigen Trends weisen zunächst kein bevorzugtes Lösungsmittel aus. Im Rahmen der späteren Optimierung der Reaktion können jedoch genauere Einblicke in einen möglicherweise kritischen Schritt durch Untersuchung der Katalyseeffizienz unter Änderung des Gasdrucks erhalten werden. Aufgrund der gleichzeitigen Anwesenheit stark oxidierender Radikale sowie des stark reduzierenden angeregten Zustands des Photoredoxkatalysators muss weiterhin ein ausreichend weites elektrochemisches Fenster in Richtung stark negativer als auch stark positiver Potenziale gewährleistet sein (ca. -2,5 V bis 2,5 V vs. SCE). Somit wird die Wahl geeigneter Lösungsmittel für die Reaktion stark eingeschränkt und reduziert sich unter ungünstigen kinetischen Verhältnissen der Elektronentransferprozesse auf wenige polar aprotische Lösungsmittel wie beispielsweise Acetonitril oder Nitromethan.

Die Fragmentierungsvariabilität des gebildeten SF₆-Radikalanions **13** bestimmt die Wahl eines geeigneten Photoredoxkatalysators. Die Abschätzung des benötigten Potentials gestaltet sich schwierig, da keine Daten zur Reduktion des Schwefelhexafluorids **9** vorliegen und die Messung des Reduktionspotentials von **9** durch Cyclovoltammetrie auch im Rahmen dieser Arbeit nicht gelang. Theoretische Berechnungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften und der Struktur des SF₆-Radikalanions weisen zusätzlich notorische Probleme auf und können allenfalls als grober Anhaltspunkt eines möglichen Potenzialbereichs genutzt werden.^[175] Die Bestimmung der übertragenen Elektronenüberschussenergie *ab initio* ist nicht trivial, da sie vom Reduktionspotenzial des Photoredoxkatalysators abweicht. Die Äquivalenz von Reduktionspotenzialen ist nur dann eine zulässige Näherung, wenn Katalysator und Substrat eine isoenergetische Lage bezüglich ihrer Ionisierung

gegen das Vakuum aufweisen. Dieser Sachverhalt ist jedoch im vorliegenden System nicht gesichert. Eine Abschätzung der Triebkraft in der Gasphase unter Betrachtung der Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien lieferte ebenfalls keine plausiblen Ergebnisse. Die Ionisierungsenergie von Ru(bpy)₃Cl₂ in wässrigem Milieu liegt im Bereich von ca. 7 eV wobei die Elektronenaffinität von **9** experimentell und theoretisch zu einem Wert von 1,03 – 1,20 eV bestimmt wurde.^[176,177] Eine grobe Abschätzung der Energiebeiträge durch die Absorption eines Photons der Wellenlänge 365 nm ($E_{hv} = 3,4$ eV) lässt erkennen, dass das System unter Vernachlässigung von Lösungsmittelleffekten und Relaxation nicht in der Lage sein sollte das Molekül zu reduzieren. Die Ergebnisse von Jamison belegen jedoch die Aktivierung von **9** durch **28**. Ein wesentliches Problem dieses Ansatzes ist hierbei die Vernachlässigung von Lösungsmittelleffekten und Relaxationsprozessen. Aus den beschriebenen Gründen wurde ein semiempirischer Ansatz zur Analyse des Systems gewählt. Die Ergebnisse der Arbeit von *Jamison* erlauben eine Vergleichsbetrachtung und die Bestimmung eines unteren Grenzwerts der übertragenen Elektronenüberschussenergie am vorliegenden System.^[79] Die Überlegungen sollen im Folgenden näher erläutert werden. Die Arbeit weist Ru(bpy)₃Cl₂ (**28**) als einen zur Reduktion von Schwefelhexafluorid unter Bildung des SF₅⁻Anions befähigten Katalysator aus. Weiterhin wurde **28** als der Katalysator erkannt, der im Rahmen der Untersuchungen der zitierten Arbeit das niedrigste Reduktionspotenzial des angeregten T₁-Zustands ausweist. Diese Annahme erlaubt das unter Verwendung von **28** erreichbare Potenzial als Referenzwert zur Bestimmung des unteren Schwellenwerts der Elektronenüberschussenergie zu setzen. Unter Berücksichtigung des elektrochemischen Potenzials des Grundzustands $E_0(\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}) = 1,29$ V (vs. SCE) und einer Anregungsenergie von 2,10 eV lässt sich die durch Ru(bpy)₃Cl₂ übertragene Elektronenüberschussenergie auf einen unteren Grenzwert E_{ee} von $\geq 0,2$ eV und hieraus die relative Lage des Reduktionspotenzials von **9** zu $\geq 0,61$ V vs. SCE bestimmen. Eine analoge Betrachtung ergibt für den von *Jamison* verwendeten Katalysator Ir(ppy)₂(dtbbp)⁺ (**38**) ein $E_{ee} \geq 0,35$ eV und steht damit im Einklang mit der beobachteten gesteigerten Ausbeute der Desoxyfluorierungsreaktion sowie der verkürzten Reaktionszeit, da unproduktives *self-detachment* bei höheren Elektronenüberschussenergien ab ca. 0,2 eV zu Gunsten der Bildung des SF₅-

Anions **15** zurückgedrängt wird. Um die benötigten hohen Elektronenüberschussenergien im Bereich von 2,0 eV zu erreichen, ist die Nutzung von elektronenreichen, jedoch kurzweilig absorbierenden Photoredoxkatalysatoren mit möglichst geringer Relaxationsdynamik des photoangeregten Zustands indiziert. Die Nutzung metallbasierter Photoredoxkatalysatoren wurde aufgrund der hohen Gitterenergien und Bindungsenthalpien von Metallfluoriden sowie deren Komplexen zunächst vermieden, da mit der Zersetzung des Katalysators und der Störung des katalytischen Zyklusses gerechnet werden musste. Dieselbe Betrachtung ergibt für den organischen Photoredoxkatalysator N-Phenylphenothiazins **26** unter Verwendung des S₀-S₁-Übergangs des Moleküls eine minimale Elektronenüberschussenergie von $E_{ee} \geq 1,74$ eV. Diese liegt nahe am in der Literatur beschriebenen Übergang des Hauptfragmentierungskanals bei 2,0 eV, ab welchem die Fragmentierung des heißen SF₆-Anions **13** hauptsächlich in die Bildung des SF₅-Radikals **14** und Fluorid mündet (siehe Abbildung 22).^[48]

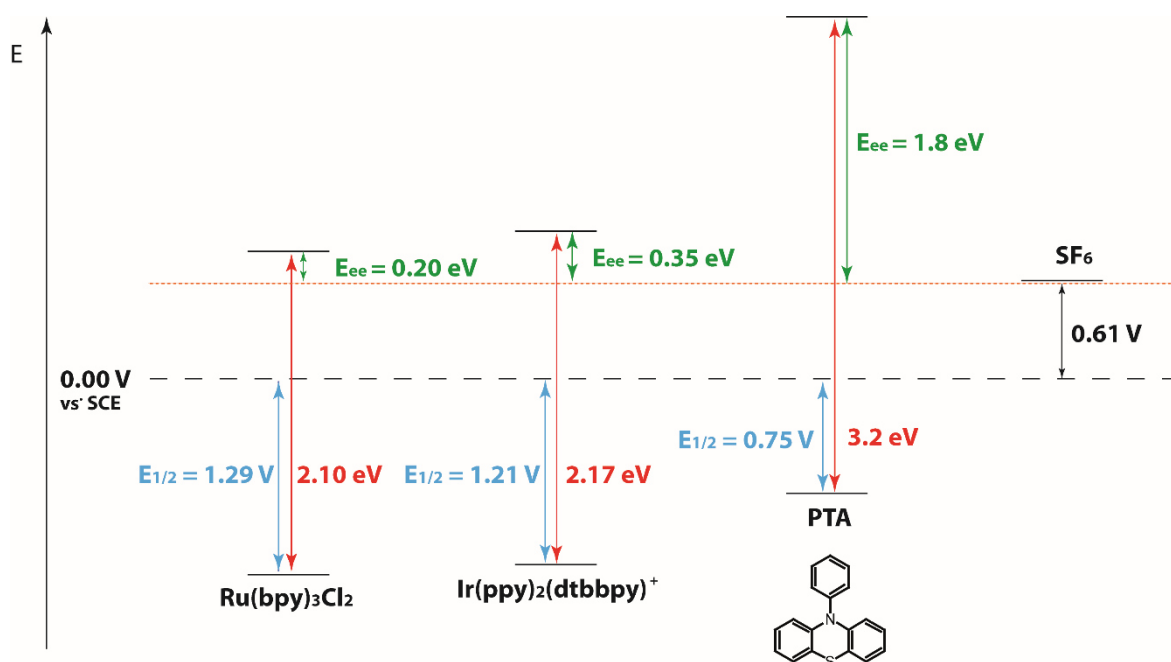


Abbildung 22: Relative Abschätzung der übertragenen Elektronenüberschussenergien unter Verwendung nachweislich zur Aktivierung von SF₆ befähigter Katalysatoren Ru(bpy)₃Cl₂ **28** und **38** im Vergleich zu N-Phenylphenothiazin (**26**) unter Angabe der Reduktionspotenziale E_{1/2} (C⁺/C) (blau), der Energiedifferenz zwischen S₀ und S₁ bzw. T₁ (E₀₀) (rot) sowie die berechneten unteren Grenzwerte der Elektronenüberschussenergien (grün).

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

Die Klasse der 10-Phenyl-10*H*-phenothiazine erfüllt damit die wesentlichen photoelektronischen Eigenschaften für eine Nutzung im vorgeschlagenen Katalysesystem. Nach Modifikation des Kerns oder des Phenylsubstituenten durch elektronenschiebende Gruppen erreichen die Systeme gar Reduktionspotenziale der angeregten Zustände von bis zu -2,7 V (vs. SCE) und können im nahen UV-Bereich bei 365 nm durch *high-power* LEDs angeregt werden. Weiterhin bilden die Verbindungen in Abwesenheit von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff stabile Radikalkationen, die eine sehr lange Lebensdauer von mehreren Wochen in Lösung aufweisen und stellen damit einen effizienten Elektronenrücktransfer in Aussicht. Die Lebensdauer des angeregten Triplettzustands von ³**26*** beträgt 2,9·10⁻⁷ s.^[178] Die Robustheit und das hohe Reduktionspotenzial weisen **26** damit als ein vielversprechendes Arbeitsferd für das zu entwickelnde System aus. Ein Nachteil des Katalysators besteht in der Empfindlichkeit des gebildeten Radikalkations **26**²⁺ gegenüber Wasser. *Yasuouchi* und *Tsuruta* untersuchten das lösungsmittelabhängige Disproportionierungsgleichgewicht des Radikalkations **26**^{•+} zu **26**²⁺ und **26** in Acetonitril in Anwesenheit von Wasser.^[179,180]

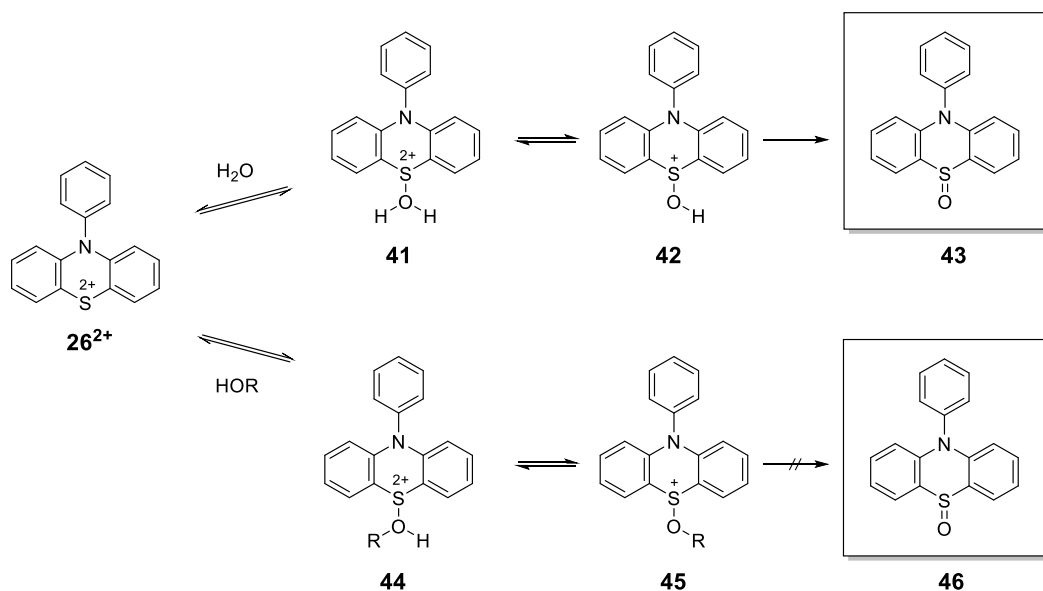


Abbildung 23: Irreversible Hydrolyse des Dikations **26**²⁺ mit Wasser und reversible Anlagerung des Alkohols.

Während das Monokation **26**^{•+} bis zu einer Konzentration von 260 mM Wasser in Acetonitril in cyclovoltammetrischen Untersuchungen keine Anzeichen einer Hydrolyse zeigte, reagiert das im Gleichgewicht liegende zweifache Kation **26**²⁺ aufgrund seiner hohen Elektrophilie mit einer bimolekularen Geschwindigkeitskonstante von $2,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur mit Wasser.^[179] Die Reaktion verläuft hierbei über Deprotonierung des primär entstehenden Dikations **41** über **42** zum Sulfoxid **43**, weshalb der Katalysator in Anwesenheit von Alkoholen vermutlich eine hinreichend lange Lebensdauer aufweist, da keine Möglichkeit zur irreversiblen Deprotonierung von **45** besteht (vgl. Abb. 23).

Aufgrund der notorischen kinetischen Inertheit des Substrats wurde zunächst die Nutzung eines Mediators erwogen, um kinetisch bedingte Probleme eines direkten Elektronentransfers auf **9** zu eliminieren. Während eine günstige Kinetik der Reduktion des Gases durch polycyclische Radikalanionen bekannt ist, ist die Kinetik der direkten Reduktion des Moleküls durch einen Photoredoxkatalysator nur schwer abschätzbar. Aus diesem Grund wurde der vorgeschlagene Photoredoxzyklus zunächst um einen Mediatorzyklus unter Nutzung eines polycyclischen Aromaten **47** als Elektronenshuttle erweitert (vgl. Abb. 24). Das polycyclische Aren **47** muss hierbei ein Reduktionspotenzial $< -2,1 \text{ V}$ (vs. SCE) aufweisen, um durch den photoangeregten Zustand **26**^{*} reduziert werden zu können. Es zeigt sich, dass sowohl Pyren $E_{1/2}(\text{P/P}^-) = -2,10 \text{ V}$ (vs. SCE) als auch Perylen mit $E_{1/2}(\text{P/P}^-) = -1,67 \text{ V}$ (vs. SCE) zur Mediation des Elektronentransfers geeignet sind. Zu beachten ist hierbei der mit dem Potenzialgefälle auftretende Energieverlust durch Energiedissipation im Rahmen der Kaskadenreaktion.

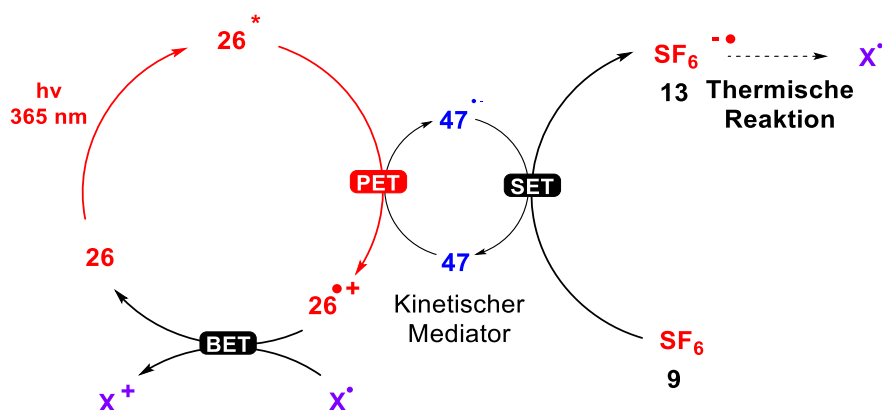


Abbildung 24: Design des Katalysezyklus unter Verwendung eines kinetischen Mediators **47**.

Es wird deutlich, dass ein Elektronenshuttle mit einem dem elektronisch angeregten Triplettzustand ³26* möglichst ähnlichen Reduktionspotenzial diesen Effekt minimiert. Der Photoredoxkatalysator stellt in diesem Modell also gewissermaßen die thermodynamische Triebkraft an der Schnittstelle zum Substrat bereit. Aufgrund der fehlenden Datenlage zur Chemie der Bildung und Stabilität des Pentafluorsulfanylradikals in polaren Lösungsmitteln unter diesen Bedingungen, wurde die Umsetzbarkeit eines systematischen *high-throughput-screenings* aller wesentlichen Reaktionsparameter auf dieser Entwicklungsstufe ausgeschlossen. Daher wurde eine Strategie zur statistischen Variation möglichst vieler Parameter im Kontext von Vorexperimenten entwickelt. So wurde zunächst eine Serie von Experimenten durchgeführt, in welchen die Konzentrationen der Reaktanden zwar innerhalb einer Serie stets konstant gehalten, jedoch von Serie zu Serie statistisch variiert wurden. Ziel dieses Zugangs bestand darin einen Anhaltspunkt für geeignete Bedingungen zur Bildung der Schlüsselspezies zu erhalten, ohne dabei einen möglicherweise kritischen Parameter systematisch konstant zu halten und hierdurch das Versagen aller Experimente zu bedingen. Beim Auftreten der gesuchten Zielsignaturen wurden die Parameter schließlich systematisch variiert und optimiert. Der Informationsgehalt der Vorexperimente wurde durch dieses Vorgehen auf die Extraktion der Basisinformation, der Bildung oder Nichtbildung pentafluorsulfanylierter Produkte, reduziert. Aus diesem Grunde sind im folgenden Abschnitt keine Angaben zu Konzentrationen getätigt.

Auf Basis der oben beschriebenen Strategie wurden erste Experimente unter Verwendung transient gebildeter polycyclischer Radikalanionen durchgeführt. Hierzu wurden zunächst die durch den Photoredoxkatalysator reduzierbaren polycyclischen Aromaten Pyren (**48**) $E_{1/2}(\text{Py}/\text{Py}^-) = -2,10 \text{ V}$ (vs. SCE), Acenaphthene (**49**) $E_{1/2}(\text{Ac}/\text{Ac}^-) = -1,99 \text{ V}$ und Perylen (**50**) mit $E_{1/2}(\text{Per}/\text{Per}^-) = -1,67 \text{ V}$ (vs. SCE) und *N*-Phenylphenothiazin als Elektronendonoren verwendet. Der Reaktionsmischung wurden jeweils 10 mol% des Arens sowie 10 mol% des Photoredoxkatalysators zugesetzt und die Reaktionsmischung zunächst unter möglichst langwelliger Anregung bei 385 nm in Acetonitril belichtet. Die

Reaktionsmischung wurde anschließend durch ¹⁹F-NMR Spektroskopie analysiert. Hier zeigte sich unter Verwendung von Pyren und Perylen in Anwesenheit von N-Phenylphenothiazin erstmals die charakteristische Signatur von SF₅-haltigen Verbindungen. Das charakteristische ¹⁹F-NMR-Signal des AB₄-Spinsystems setzt sich aus zwei Sätzen nicht-äquivalenter Fluoratome zusammen, wobei sich das effektiv wirkende Magnetfeld B_{eff} am Ort des axialen sowie der vier equatorialen Fluorsubstituenten unterscheidet. Die charakteristische Signatur eines Dubletts mit einer ²J_{FF} Kopplungskonstante von 150 Hz im Bereich von 72 ppm sowie einem Pentett, erzeugt durch die Kopplung des apikalen Fluorsubstituenten mit vier äquatorialen Fluoratomen im Bereich von 85 ppm, zeigte die Anwesenheit der Verbindungsklasse an.

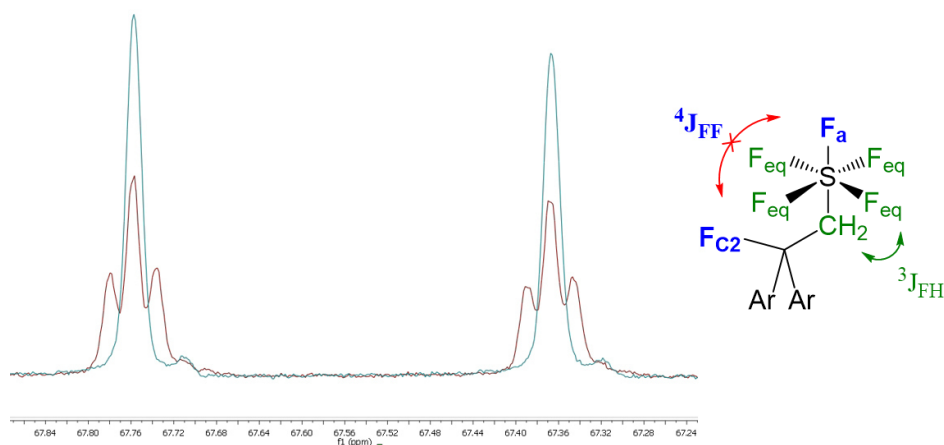


Abbildung 25: Charakteristische ¹⁹F-NMR-Signatur des SF₅-Substituenten (rechts) sowie Signatur der erhaltenen Produkte im ¹⁹F-Spektrum (rot) und unter Entkopplung (hellblau).

Die Kopplung der Protonen vicinaler Methylengruppen zum apikalen Fluorsubstituenten ist hinreichend klein und kann nicht beobachtet werden. Stattdessen wird lediglich die Kopplung zu vier äquatorialen Fluoratomen beobachtet.^[181] Das erhaltene Hauptprodukt weist ein Triplett mit einer Kopplungskonstante von $J_{HF} = 8,5$ Hz auf, die nach Entkopplung auf dem Protonenkanal zusammenbricht. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten keine weiteren Protonen in direkter Nähe der Methylengruppe. Im Vergleich zu bekannten SF₅-Verbindungen lässt sich die Kopplung in guter Übereinstimmung als ³J_{HF}-Kopplung identifizieren, die im Bereich von ca. 7 - 8 Hz erwartet wird.^[181]

Die Korrelation aller vorhandener Daten deutet auf die Bildung des SF₅-Addukts des Acetonitrils SF₅CH₂CN hin, konnte jedoch nicht abschließend zugeordnet werden, da die Verbindung nicht isoliert werden konnte. Kontrollexperimente zeigen, dass pentafluorsulfanylierte Verbindungen in Anwesenheit von **48**, **49** und **50** in Anwesenheit von N-Phenylphenothiazin **26** gebildet werden. Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit den Reduktionspotenzialen der Verbindungen und weist auf die Bildung eines SF₅-Radikals hin. Dieser Rückschluss wurde zunächst an der komplementären Reaktivität der erzeugten reaktiven Spezies gegenüber dem SF₅-Anion festgemacht, dessen thermische Stabilität und die Neigung zur Fragmentierung zu Schwefel(IV)-fluorid eine solche Reaktivität unwahrscheinlich erscheinen lassen. Die Übertragung eines SF₅-Substituenten unter Verwendung des SF₅-Anions konnte im Gegensatz zur Nutzung der gemischten Schwefelfluoride SF₅Cl und SF₅Br in Additionsreaktionen bisher nicht gezeigt werden. Experimente unter Variation des Katalysatorsystems zeigten erstaunlicherweise Reaktivität auch ohne Phenylphenothiazins, aber nur in alleiniger Anwesenheit von Perylen. Dieses Ergebnis weist auf eine direkte Anregung des Perylens hin. Die für eine solche direkte Anregung und einen folgenden Elektronentransfer nötigen Bedingungen werden unter diesen Reaktionsbedingungen erfüllt. Einerseits weist das Absorptionsspektrum des Perylen Absorptionsmaxima im Wellenlängenbereich um 400 nm auf. Andererseits wirkt der photoangeregte Zustand mit einem Reduktionspotenzial von -2,23 V (vs. Fc/Fc⁺) stark reduzierend.^[182] Eine Abschätzung der mindestens übertragenen Elektronenüberschussenergie nach dem entwickelten Modell liefert einen Wert von E_{ee} = 1,62 eV und liegt damit knapp unter dem berechneten unteren Schwellenwert von **26** von 1,75 eV. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Beobachtungen und bestätigt die Konsistenz des vorgeschlagenen Modells zur Abschätzung geeigneter Elektronenüberschussenergien. Die Abkühlung des photoangeregten Zustands des Perylens verläuft im Wesentlichen über vier Relaxationskanäle. Fluoreszenzemission (k_F = 1,3·10⁸ s⁻¹) bildet zusammen mit ISC (k_{ISC} = 2,6·10⁶ s⁻¹) zwei wesentliche Relaxationskanäle. Wesentlicher für die vorliegende Beobachtung ist jedoch die Abkühlung durch Elektronentransfer auf ein weiteres Perylenmolekül oder auf das Lösungsmittel Acetonitril unter Bildung eines solvatisierten Elektrons.

Diese Prozesse wurden von *Vauthey* auf eine Effizienz von $k_{ET} = 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt und verteilen sich zu ca. jeweils 50% auf beide Prozesse.^[183] *Fendler* und *Barker* zeigten in verschiedenen Untersuchungen die Reaktion solvatisierter Elektronen mit Schwefelhexafluorid.^[184,185] Die Reaktivität von Perylen gegenüber Schwefelhexafluorid in der Reaktionsmischung kann daher auch auf die Bildung solvatisierter Elektronen zurückgeführt werden. 1,1-Diphenylethylen zeigt eine extrem schwache Aktivierung von Schwefelhexafluorid unter vollständiger Zersetzung zu Fluorid ($E_{ee,est} = 0,88 \text{ eV}$). In Abwesenheit des Substrats erfolgt schwache Aktivierung unter Bildung niederer Schwefelfluoride und Fluorid, jedoch keine Bildung von SF₅-Verbindungen.

Im Folgenden wurde untersucht, welchen Einfluss das Lösungsmittel auf die Reaktionsführung hat. Hierzu wurden zunächst Reaktionen unter Verwendung von **50** als Mediator sowie des Photoredoxkatalysators **26** in den beiden Lösungsmitteln DCM und Toluol durchgeführt. Im Falle der Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel wurde eine Massensignatur gefunden, die dem zweifachen Addukt 1,2-Bis-(pentafluorsulfanyl)ethan entspricht, was auf eine Chloridabstraktion vom Lösungsmittel und eine mögliche Radikalrekombination hinweist. Aufgrund der Flüchtigkeit des Moleküls konnte die Verbindung nicht unter überschaubarem Aufwand isoliert und damit zweifelsfrei charakterisiert werden. Das Ergebnis legte jedoch zum zweiten Mal die Entstehung eines pentafluorsulfanylierten Produkts nahe. Die Verwendung von Toluol zeigte keinerlei Hinweise auf die Bildung fluorierter Spezies. Dieser Effekt ist vermutlich der niedrigen Dielektrizitätskonstante von $\epsilon = 2,4$ geschuldet. Das unpolare Lösungsmittel vermag den Ladungstransfer zwischen Photoredoxkatalysator aufgrund eines dominierenden Coulombterms nicht zu vermitteln und führt daher zum Verschwinden der Reaktivität. Ein breiteres Lösungsmittelscreening unter Verwendung von Perylen als Elektronenshuttle wurde in Acetonitril, Toluol, DMSO, Dichlormethan und Pyridin durchgeführt. In den polaren aprotischen Lösungsmitteln Pyridin und DMSO konnte eine schwache Aktivierung von SF₆ aber keine Bildung von pentafluorsulfanylierten Verbindungen festgestellt werden. Stattdessen wurden Spuren freien Fluorids im Bereich von - 151 ppm im ¹⁹F-Spektrum beobachtet. Die Untersuchung von Dichlorethan liefert im Gegensatz zu der Arbeit von *Jamison* zur Deoxyfluorierung, in welchem DCE als

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

bevorzugtes Lösungsmittel in der Reaktion verwendet werden konnte, keine Pentafluorsulfanylierungsreaktivität. Diese Ergebnisse weisen auf eine zentrale Rolle des Lösungsmittels Acetonitril zur Stabilisierung des Radikals hin. Die Verwendung des binären Reaktionsmediums Acetonitril/Benzol unterdrückte die Bildung SF₅-haltiger Verbindungen vollständig. Aufgrund der ¹⁹F-NMR-spektroskopischen Verschiebung wurde Sulfonylfluorid als Hauptprodukt der Reaktion identifiziert. Die Bildung erfolgt hierbei mutmaßlich durch Hydrolyse nach Bildung von Wasser durch die Reaktion von gebildetem HF mit der Glaswand. Das Ergebnis deutet auf eine unerwünschte dispersive Stabilisierung des Radikals durch das Aren hin, die den produktiven Angriff auf das Substrat verlangsamt. Im Rahmen der Arbeit durchgeführte erste DFT-Rechnungen auf niedrigem Niveau deuten die Existenz von Stabilitätsproblemen eines durch Radikaladdition an das Aren erzeugten Cylohexadienylradikals **51** an, das vermutlich keine stabile Minimumsstruktur darstellt. Stattdessen wird die Extrusion des Radikals unter Rearomatisierung des Systems angezeigt (vgl. Abb. 26).

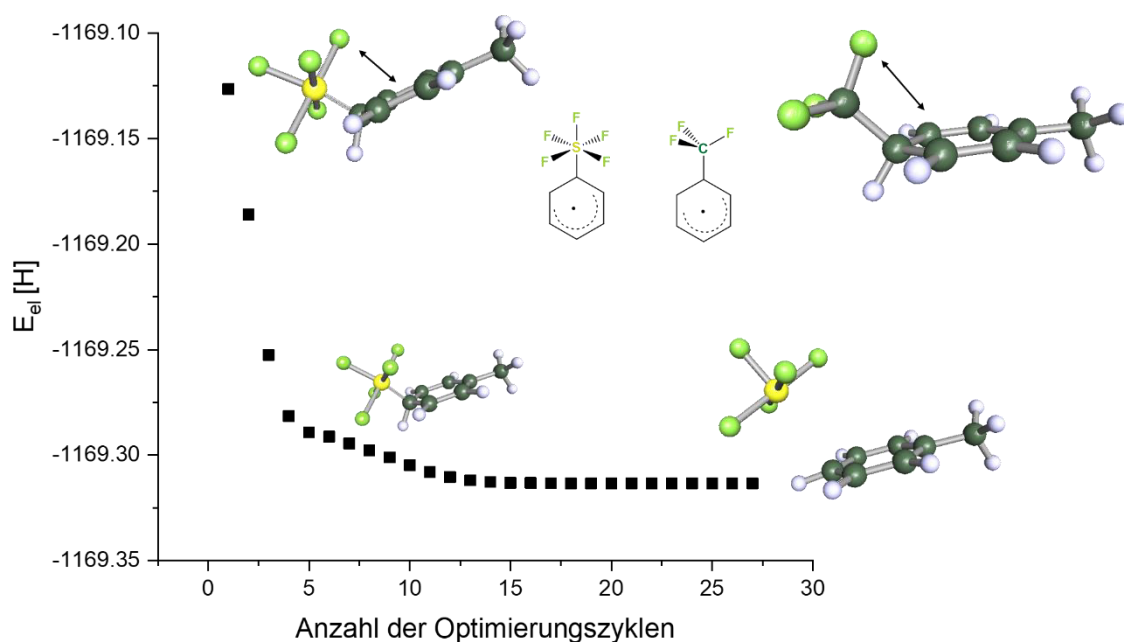


Abbildung 26: Dissoziation des SF₅-Cyclohexadienylradikals **51** unter Optimierung der Geometrie (DFT/def2-TZVP/B3-LYP/COSMO).

Dieses Ergebnis ist möglicherweise auf die elektronisch ungünstige Nähe der quadratisch-planar konfigurierten Fluorsubstituenten zur π -Elektronendichte des

aromatischen Systems und eine damit verbundene Paulirepulsion zurückzuführen. Dieser Effekt wird durch die Erhöhung der effektiven Kernladung verstärkt. Die durch die fünf Fluorsubstituenten verbundene Kontraktion der schwefelständigen Orbitale minimiert auf diese Weise das Überlappintegral. Ähnliche Effekte werden im Kontext der niedrigen Bindungsdissoziationsenthalpien der späten homoatomaren Einfachbindungen der Elemente der zweiten Periode, also N-N, O-O sowie F-F diskutiert.^[186,187] Experimente unter Verwendung des Katalysators Ru(bpy)₃Cl₂ **28** zeigen nur geringe Spuren eines SF₅-Produkts. Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit der oben beschriebenen Abschätzung der Reaktivität der verschiedenen Photoredoxkatalysatoren (vgl. Abb. 21).^[48]

Nach den ersten Belegen der Bildung einer reaktiven SF₅-Spezies wurden Überlegungen zur Unterdrückung der Nebenreaktionen und zur Induktion der Produktbildung angestellt. Die kurze Lebensdauer des Radikals bedingt bei niedriger Substratkonzentration im Bereich von 0,05 M keine Möglichkeit zur Reaktion mit einem Stoßpartner. Gleichzeitig wird durch Erhöhung der Katalysatorkonzentration das Radikal überreduziert.

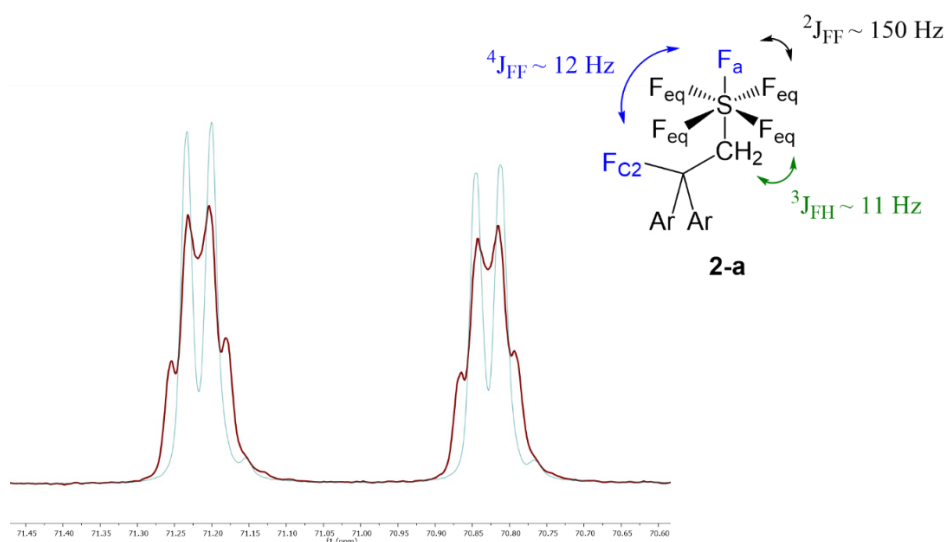


Abbildung 27: Relevanter Frequenzbereich im ¹⁹F-NMR-Spektrum des Produkts **2-a** sowie unter ¹H-Breitbandentkopplung (grün). Nebenprodukt unter Dimerisierung des Substrats **1**.

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

Die Verwendung niedriger Katalysatorkonzentrationen von 10-Phenyl-10*H*-phenothiazin (5 mol%) sowie hoher Substratkonzentrationen von 0,4 M wies schließlich erstmals geringe Mengen der Signatur einer bisher noch nicht beobachteten pentafluorsulfanylierten Spezies in guter Selektivität auf. Die Struktur der erhaltenen ¹⁹F-Signale deutete auf die Bildung eines komplexeren Produkts hin. Die Strukturaufklärung des erhaltenen Produkts der Addition von Schwefelhexafluorid an **1-a** erfolgte durch NMR-Spektroskopie. ¹H-Breitbandentkopplung führt zum Zusammenbruch der Protonenkopplung der äquatorialen Fluoratome der SF₅-Gruppe (vgl. Abb. 27). Der Zusammenbruch der Kopplung unter Verbleib eines Dubletts lässt auf homonucleare Kopplung zu einem weiteren Fluoratom schließen. Das beobachtete Quartett, lässt sich als Dublett von Triplets identifizieren, dessen homonucleare ⁴J-¹⁹F-¹⁹F-Kopplung von ca. 12 Hz mit der heteronuclearen Kopplungskonstante der ³J-¹⁹F-¹H-Kopplung von ca. 11 Hz zusammenfällt. Im multiplizitätseditierten HSQC-Spektrum lässt sich die Kopplung der äquatorialen Fluoratome zur Methylengruppe bei δ = 71 ppm zeigen. Im HMBC-Spektrum erkennt man ²J und ³J gekoppelte quarternären Kohlenstoffzentren bei δ = 76 ppm bzw. 140 ppm. Die ⁴J-Kopplung zum tertiären Kohlenstoff des Aromaten lässt sich nicht mehr auflösen. Die spektroskopischen Ergebnisse bestätigen im Einklang mit massenspektrometrischer Analyse die Bildung der gewünschten Reaktionsprodukte **2-a**. Problematisch ist unter diesen Reaktionsbedingungen die äußerst effiziente Dimerisierung unter Zyklisierung des Substrats unter Bildung von **36** (vgl. Abb. 25).

4.1.3 Theoretische Untersuchungen

Um zu Beginn der systematischen Untersuchungen weitere Einblicke in die Chemie des vorliegenden Systems zu erhalten, wurde in Kooperation mit *Ansgar Pausch*, *Robert Treß*, *Angela Bihlmeier* und *Wim Klopper* zunächst die Thermodynamik des Systems durch theoretische Rechnungen auf dem Niveau von Dichtefunktionaltheorie untersucht. Hierzu wurden zunächst verschiedene Reaktionsmechanismen postuliert und die Energetik der verschiedenen Reaktionspfade auf dem Niveau von B3-LYP und def2-TZVP untersucht (siehe Abb. 28). Um Lösungsmittelleffekte zu berücksichtigen wurde in den Rechnungen die

COSMO-Methode (MeCN, $\epsilon = 37,5$) verwendet. Einerseits wurde die direkte Addition des Radikals an 1,1-Diphenylethylen postuliert und sowohl ein Angriff an der terminalen Methyleneinheit (**RP-3**) als auch am aromatischen System (**RP-2**) in Erwägung gezogen. Weiterhin wurden drei unproduktive Zersetzungspfade untersucht, die auf der Reaktion mit dem Lösungsmittel basieren. Eine Reaktion mit dem Lösungsmittel weist drei mögliche Angriffspositionen für einen Radikalangriff aus. Einerseits kann ein Angriff auf das π -System des Nitrils erfolgen. Hierbei wurden die beiden möglichen Regioselektivitäten des Angriffs untersucht (**RP-1** und **RP-5**). Weiterhin wurde eine vorgelagerte H-Abstraktion erwogen, die das Acetonitrilradikal erzeugt und anschließend durch Radikalrekombination das Additionsprodukt generiert (**RP-6**).

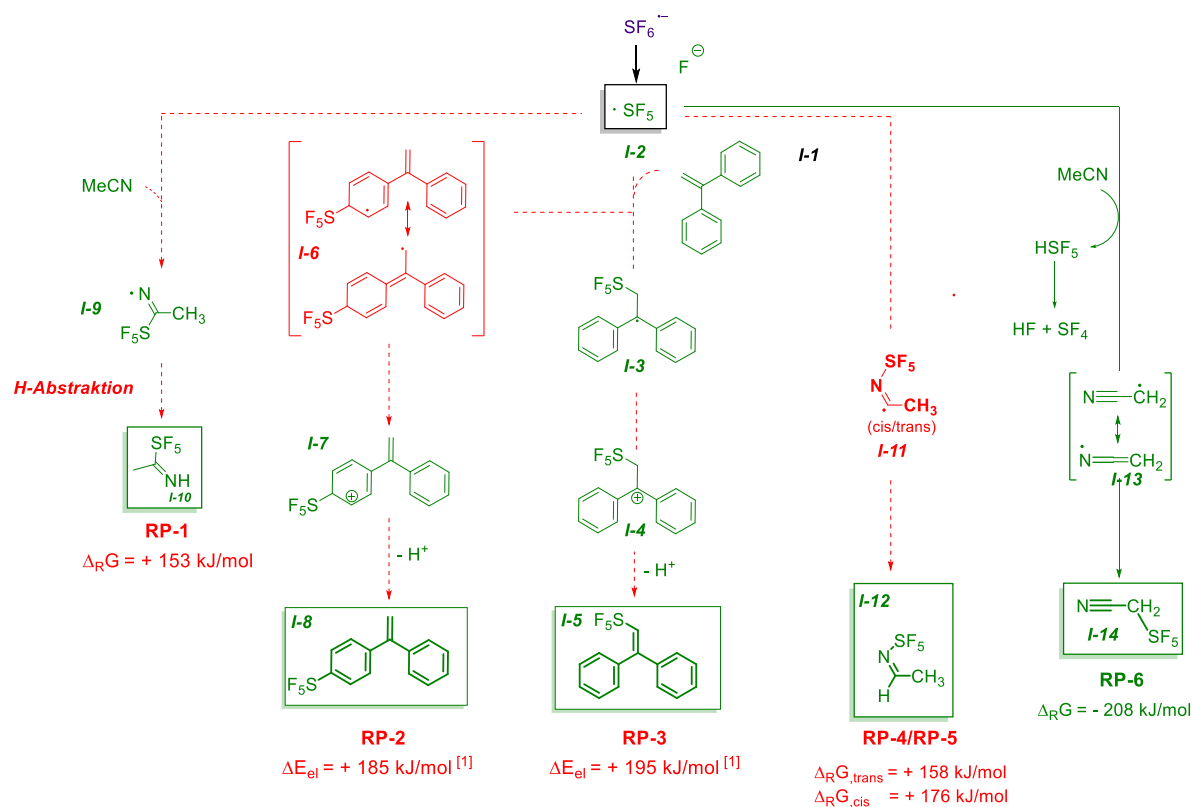


Abbildung 28: Schema der theoretisch untersuchten Reaktionspfade. Stabile Minimumsgeometrien in grün dargestellt. Hypothetische Intermediate, die keine Minima darstellen in rot. Thermisch begehbare Reaktionspfade in grün markiert, endergonische Pfade in rot. (DFT/B3-LYP/def2-TZVP/COSMO).

Die beteiligten Spezies der vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen wurden zunächst geometrieoptimiert und ihre elektronischen Energien berechnet, um die Thermodynamik der vorgeschlagenen Bildungswege zu untersuchen. Die Geometrieoptimierung schloss zunächst das Auftreten der transienten Spezies **I-3**, **I-11-cis** und **I-11-trans** aus, da für diese Verbindungen keine stabilen Minimumsgeometrien gefunden werden konnten. Damit können **RP-2** sowie **RP-4** und **RR-5** als vorliegende Mechanismen ausgeschlossen werden. Die Berechnung der freien Reaktionsenthalpien gelingt im Falle der Pfade **RP-2** und **RP-3** nicht, da als Reaktionsprodukt ein Proton entsteht, dessen Zustandssumme unter Verwendung des *freeh*-Skripts nicht berechnet werden kann. Aufgrund der stark positiven Differenz der elektronischen Energien zwischen Reaktanden und Produkten von +195 bzw. +185 kJ/mol scheint eine Kompensation durch Nullpunktsschwingungskorrektur, thermische Population schwingungsangeregter Zustände oder einen kompensierenden Entropieterm sehr unwahrscheinlich. Die mechanistischen Pfade wurden daher als wirkende Szenarien ausgeschlossen. Die drei Reaktionspfade **RP-1**, **RP-4** und **RP-5** weisen mit freien Reaktionsenthalpien von 153 kJ/mol, 158 kJ/mol bzw. 176 kJ/mol ebenfalls eine stark endergonische Reaktion aus und können ebenfalls ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse zeigen, dass von den sechs vorgeschlagenen Reaktionspfaden lediglich die auf H-Abstraktion basierende Addition des freien Radikals an MeCN mit einer Triebkraft von $\Delta_{\text{R}}G = -208$ kJ/mol eine thermodynamisch plausible Reaktion darstellt.

4.1.4 Mechanistische Untersuchungen

Der entwickelte katalytische Zyklus wurde nun in mechanistischen Studien mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus abgeglichen. Die mit *high-power* LEDs kurzweiligste Möglichkeit der Anregung ergibt sich bei 368 nm und erfolgt in die abklingende Bande des Photoredoxkatalysators. Der Katalysator weist hier noch eine Restabsorption von ca. 8% der Absorption bei 320 nm auf. Zunächst wurde das System durch UV-VIS-Absorptionsspektroskopie untersucht und eine Lösung von **26** in Acetonitril bei 368 nm angeregt, um die Stabilität des Katalysators in Lösung zu untersuchen (vgl. Abb. 29).

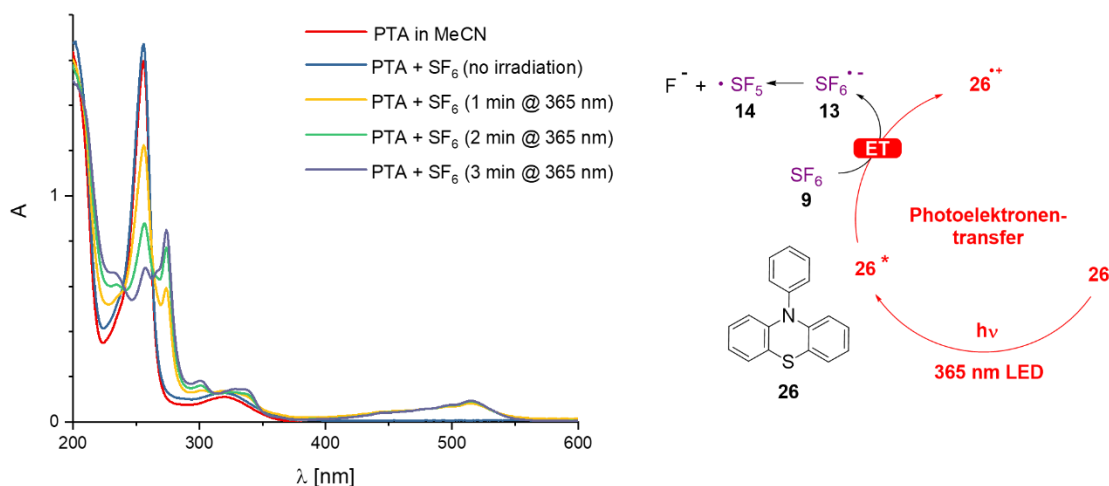


Abbildung 29: UV-VIS-Absorptionsspektroskopische Untersuchungen der Reaktivität von **26** mit Schwefelhexafluorid **9** (25 μ M **26** in MeCN, 1 atm SF₆).

Hierbei zeigte sich, dass die beiden charakteristischen Absorptionsmaxima bei $\lambda_{\text{max}} = 256 \text{ nm}$ sowie $\lambda_{\text{max}} = 320 \text{ nm}$ unter Bestrahlung keine Änderungen der Signatur aufweisen. Dieses Ergebnis bestätigt die Stabilität des Katalysators unter Belichtung in Acetonitril. Nach Austausch der Atmosphäre gegen 1 atm Schwefelhexafluorid zeigt sich unter Ausschluss von Licht zunächst keine Dynamik. Nach Anregung der Probe bei 365 nm in Anwesenheit von Schwefelhexafluorid, beobachtet man bereits nach einer Anregungszeit von 1 min ein Abklingen der Signatur des Katalysators **26** sowie das Ansteigen einer neuen Absorptionsbande im Bereich von 400 nm bis 550 nm mit einem Absorptionsmaximum bei 516 nm sowie eine schwache Bande zwischen 700 nm und 800 nm. Um die Identität der beobachteten Signatur zu klären, wurde der Katalysator durch Cyclovoltammetrie charakterisiert, um die elektrochemischen Eigenschaften für anschließende spektroelektrochemische Experimente zu erhalten. Die Verbindung weist zwei Halbstufenpotenziale im Bereich von 0,73 V sowie 1,48 V (vs. SCE) auf. Hierbei zeigt sich ein pseudo-reversibles Verhalten des ersten Oxidationsprozesses. Die beiden Halbstufenpotenziale weisen eine Potenzialdifferenz von 0,083 V bzw. 0,096 V auf bei einem Verhältnis $I_{\text{ox}}/I_{\text{red}} \sim 1$, was auf eine literaturbekannte Planarisierung des Radikalkations während des Elektronentransfers zurückzuführen ist (vgl. Abb. 30).^[188,189]

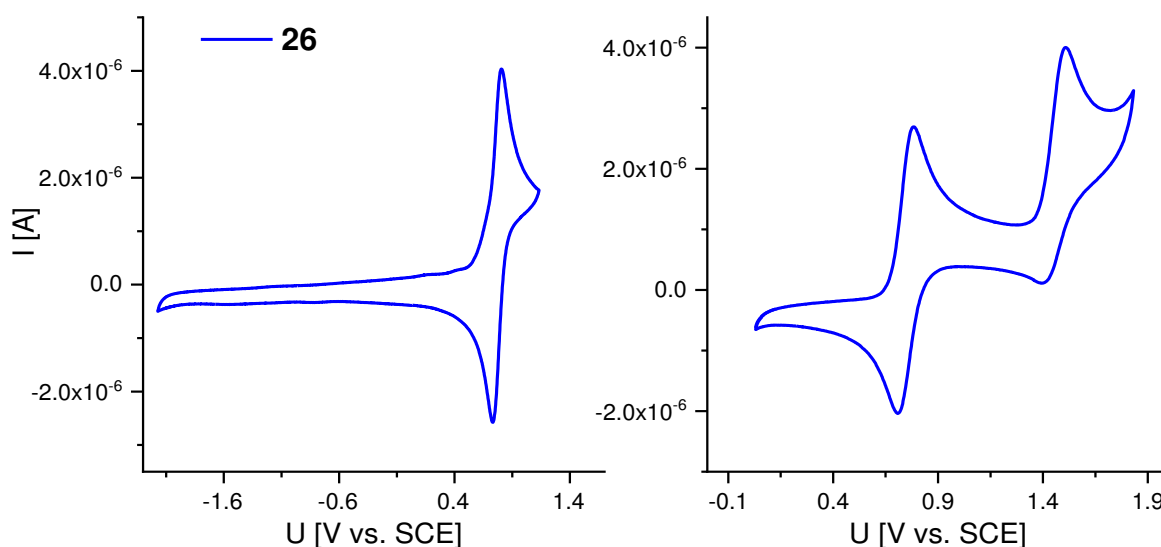


Abbildung 30: Cyclovoltammogramme des N-Phenylphenothiazins **26** in Acetonitril (50 mM TBAHP, 250 mV/s). Die Umrechnung der gegen Fc⁺/Fc bestimmten Potenziale gegen SCE wurde nach *Pavlishchuk* und *Addison* durchgeführt mit $E_0(\text{SCE}) = E_0(\text{Fc}^+/\text{Fc}) + 380 \text{ mV}$.^[190]

Diese Planarisierbarkeit des Radikalkations stellt eine wesentliche Voraussetzung zum Erhalt der elektrochemischen Eigenschaften dar, wie *Casselman* im Kontext der Darstellung sterisch eingeschränkter Derivate zeigen konnte.^[191] An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass eine mit der Geometrieänderung verbundene Reorganisationsenergie nicht nur nach einem Elektronentransfer aus dem elektronischen Grundzustand beobachtet wird, sondern auch im Kontext der Photooxidationsreaktion des Moleküls ausgehend vom angeregten Triplettzustand. *Pearson* bezifferte die entsprechenden Beträge dieser Reorganisationsenergie mit 34 kJ mol^{-1} , die des Rückelektronentransfers mit 17 kJ mol^{-1} .^[189] Die Reversibilität des Elektronentransferprozesses ist wie bereits oben beschrieben eine Grundvoraussetzung für redoxkatalytische Aktivität und steht mit dem in der Literatur beschriebenen Verhalten in Einklang.^[189] Um die optische Signatur der Bildung des Oxidationsprodukts **26^{•+}** zugänglich zu machen, wurde die Verbindung im Anschluss durch spektroelektrochemische Messungen charakterisiert. Hierzu wurde die Dynamik der Absorption in Abhängigkeit eines an der Probe anliegenden Potentials beobachtet. Beim Durchfahren eines positiven Potentialgradienten zeigte

sich die Oxidation unter Bildung des Radikalkations mit Absorptionsmaximum im Bereich von 516 nm (vgl. Abb. 31).

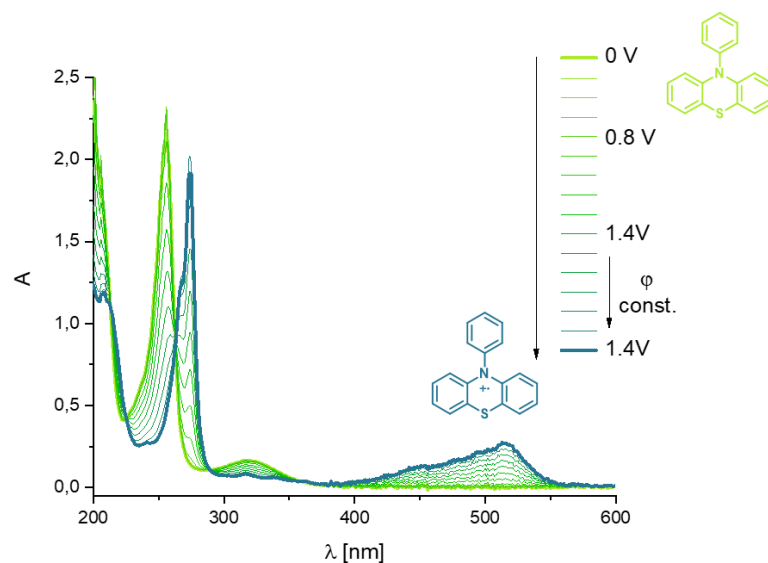


Abbildung 31: Spektroelektrochemische Untersuchungen von **26** gegen Ag⁺/Ag. (Die angegebenen Potenziale sind aufgrund fehlender interner Referenzierung als arbiträre Werte zu betrachten.)

Diese langwellige Signatur konnte dem Radikalkation **26^{•+}** des Photoredoxkatalysators zugeordnet werden und entspricht den literaturbekannten Absorptionscharakteristika des Moleküls im beobachteten spektralen Bereich sowie dem im weiteren Verlauf der Arbeit präparativ dargestellten **26-PF₆**.^[192] Im Anschluss wurden mehrere zyklische Potentialänderungen zwischen 0,0 V und 1,4 V durchgeführt, um die Reversibilität des Elektronentransfers zu prüfen. Auch hier bestätigte sich die bereits in cyclovoltammetrischen Messungen beobachtete weitgehende Reversibilität des Elektronenübergangs. Der Vergleich der durch spektroelektrochemische Daten erhaltenen optischen Signatur mit der durch Reaktion von **26** mit SF₆ unter Belichtung beobachteten Signatur, zeigt die Bildung des Radikalkations unter diesen Bedingungen an. Die erhaltenen Daten bestätigen die Reduktion des Schwefelhexafluorids (vgl. Abb. 29).

Die bisherigen experimentellen Ergebnisse erfüllen die notwendigen Kriterien zum Vorliegen des ersten Elektronentransfers des vorgeschlagenen Photoredoxzyklus. Um die Addition des Radikals zu untersuchen, wurden TEMPO-Experimente

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

durchgeführt, um Einblick in auftretende Reaktionsintermediate zu erhalten. Im Rahmen der Experimente konnten keine direkten Reaktionsintermediate als TEMPO-Addukte nachgewiesen werden und damit keine Anhaltspunkte auf die Bildung des modifizierten Diphenylethylradikals, das durch seine exzellente Stabilisierung eine hinreichend lange Lebensdauer aufweisen sollte, um eine Abfangreaktion mit TEMPO einzugehen. Die Analyse der GC/MS-Spektren der Reaktionsmischungen lässt jedoch indirekte Schlüsse bezüglich des Mechanismus zu. Beim Vorliegen eines primitiven Zyklus aus Radikaladdition an das Substrat, Rückelektronentransfer und Addition des Fluoridanions (vgl. Abb. 32) ist die Bildung charakteristischer Nebenprodukte zu erwarten. In massenspektrometrischen Analysen ließen sich jedoch weder die Bildung des HAT-Produkts, noch Disproportionierungsprodukte oder SF₅-modifizierte Dimere nachweisen. Diese experimentellen Befunde stehen nicht im Einklang mit dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus und stellten den postulierten Mechanismus in Frage (vgl. Abb. 32).

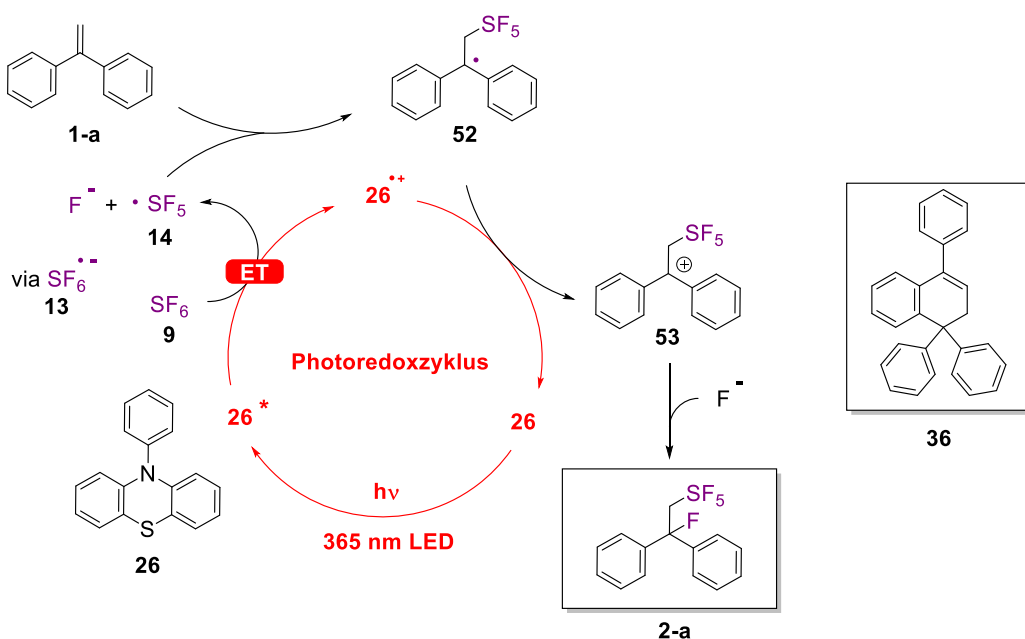


Abbildung 32: Vorgeschlagener primitiver Photoredoxkatalysezyklus.

Das wesentliche Nebenprodukt der Reaktion weist eine Masse von 358 m/z auf und indiziert die Bildung des Dimerisierungsprodukts **36** des Substrats **1-a**, welches im Rahmen erster Experimente als Hauptkonkurrenzprodukt beobachtet wurde

(vgl. Abb. 32). *Moutet* berichtete im Jahre 1979, dass dieses Dimer durch die Oxidation von **1-a** in Anwesenheit von **26** unter Belichtung entsteht.^[193]

Zunächst wurde daher geprüft, ob eine Oxidation des Substrats durch das gebildete Radikalkation des Photoredoxkatalysators in der Reaktionsmischung möglich ist. Die Reduktionspotenziale der am Oxidationsprozess beteiligten Spezies zeigen eine um ca. 100 kJmol⁻¹ endergonische Oxidation des 1,1-Diphenylethylen durch das Radikalkation **26**⁺ des Photoredoxkatalysator an. Um die literaturbekannten Reduktionpotenziale zu verifizieren und gleichzeitig eine theoretische Methode zur Beschreibung des Systems zu finden, wurden die thermodynamischen Triebkräfte der Redoxprozesse auch durch theoretische Untersuchungen ergänzt.

Hierzu wurden zunächst die Geometrien der beteiligten Moleküle auf dem auf dem DFT/PBE0/def2-TZVP/COSMO Niveau unter Verwendung von TURBOMOLE optimiert und die elektronischen Energien berechnet. Anschließend wurden mittels Frequenzrechnung die Schwingungsmoden des Moleküls berechnet, um unter Verwendung des Skripts *freeh* aus der Zustandssumme die relevanten thermodynamischen Größen wie Enthalpie und Entropie abzuleiten. Anschließend wurden die relativen Triebkräfte der chemischen Reaktionen berechnet (vgl. Formel 13) und mit den experimentell bestimmten Potenzialdifferenzen verglichen.

$$\Delta_R G = -n F E^0 \quad (13)$$

Gleichung 13: Zusammenhang zwischen freier Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ und dem elektrochemischen Potential E^0 .

Die berechneten freien Reaktionsenthalpien bestätigen die Hypothese eines um etwa 100 kJ/mol⁻¹ endergonischen Elektronentransfers für alle drei berechneten Substrate ausgehend vom elektronischen Grundzustand des Radikalkations. Hierbei zeigte sich auch eine gute Übereinstimmung der tabellierten experimentellen Daten im Bereich eines Fehlers von 7 kJ/mol mit den berechneten theoretischen Daten (vgl. Abb. 33).

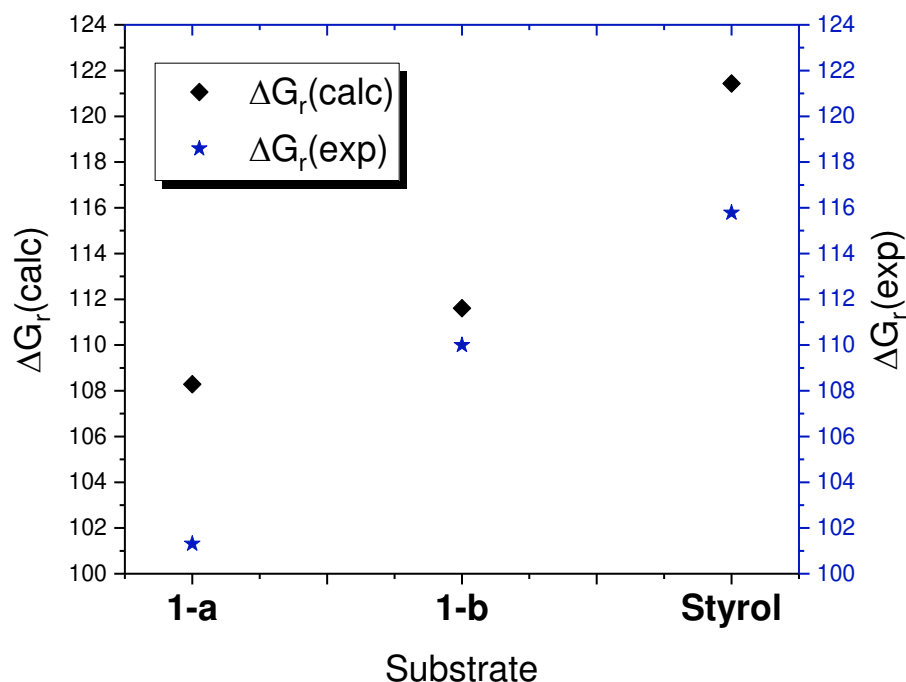


Abbildung 33: Vergleich der experimentellen und berechneten freien Reaktionsenthalpien für die Oxidation von **1-a**, **1-b** und Styrol durch das Radikalkation des Photoredoxkatalysators **26⁺** (DFT/PBE0/def2-TZVPCOSMO).

Nach Ausschluss eines thermischen Elektronentransfers wurde eine Beteiligung des angeregten Zustands des N-Phenylphenothiazin-Radikalkations **26⁺** in Betracht gezogen. *Moutet* erwog einen solchen Mechanismus bereits im Kontext seiner Untersuchungen. Das Absorptionsspektrum des Radikalkations weist eine schwache Extinktion bei der verwendeten Anregungswellenlänge von 365 nm auf und kann daher ebenfalls angeregt werden. Unter Berücksichtigung der notorisch kurzen Lebensdauern des angeregten Zustands des Radikalkations **26⁺** im Bereich von wenigen Pikosekunden wurde diese Hypothese jedoch zunächst in Frage gestellt.^[192] Die Untersuchungen der photophysikalischen Dynamik des Radikalkations **26⁺** durch *Wasielowski* belegen die für organische Radikalkationen durch äußerst effiziente interne Konversion typisch kurzen Lebensdauern im unteren Pikosekunden-Regime. Die durch transiente Spektroskopie bestimmten Lebensdauern unter Anregung des Systems bei 515 nm in Acetonitril populieren den vertikalen D₁¹-Zustand, der mit einer Lebensdauer von ($\tau < 0,3$ ps) unter Relaxation der Kernkoordinaten in den ersten angeregten Dublettzustand

D₁ ($\tau = 10,9 \pm 0,4$) relaxiert. Dieser relaxiert schließlich mit einer Lebensdauer von $32,3 \pm 0,8$ ps in den elektronischen Grundzustand D₀ des Radikalkations.^[192] Die Lebensdauern liegen damit auf einer Zeitskala, die durch Stoßhäufigkeiten diffusionskontrollierter Prozesse nicht erreicht werden können. Aus diesem Grund kann ein diffusionskontrollierter Mechanismus ausgeschlossen werden. Die Bildung eines vorassoziierten Komplexes wurden von *Moutet* zur Erklärung der Ergebnisse seiner Arbeit vorgeschlagen.^[193] *Shine* und *Zhao* beobachteten die reversible Assoziation von Phenylacetylen an das 10-Methylphenothiazin-Radikalkation, das jedoch bei Verdünnung der Lösung dissoziiert und sich damit der NMR-spektroskopischen Analytik entzieht.^[194] *Shine* und *Padilla* berichteten weiter über eine schnelle Dunkelreaktion von Thianthren und Phenoxathiin-Radikalkationen mit Alkenen. Die Reaktion wurde nur unter Verwendung kleiner Alkene wie Cyclopenten, Cyclohexen und 1-Octen sowie weiter für verschiedene Alkine beobachtet.^[195] Die Arbeiten belegen die beobachtete Wechselwirkung des Radikalkations mit ungesättigten Substraten.

Um weitere Einblicke in das System zu erhalten, wurde zunächst das persistente Radikalkation des Photoredoxkatalysators durch Oxidation mit Nitrosylhexafluorophosphat dargestellt. Das N-Phenylphenothiazin **26** wurde hierzu unter Inertbedingungen bei -20°C mit 0,96 eq. NOPF₆ in Acetonitril versetzt und über 30 min auf Raumtemperatur erwärmen gelassen. Die sofort eintretende tiefrote Färbung zeigt die Bildung des Kations **26**⁺ als Hexafluorophosphat an (54 %). Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Feststoff exzessiv mit Pentan gewaschen, um verbliebenes Edukt zu entfernen und anschließend durch UV-VIS-Absorptionsspektroskopie und EPR-Spektroskopie charakterisiert. Um sicherzustellen, dass die Fragmentierung des gebildeten SF₆-Radikalanions unter Bildung des SF₅-Radikals verläuft, wurde **26** in Anwesenheit von SF₆ durch EPR-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurde eine Lösung des Katalysators in Toluol in Anwesenheit von Schwefelhexafluorid unter Beobachtung der Änderung der Resonanz in der EPR-Kavität bei 365 nm angeregt (vgl. Abb. 34).

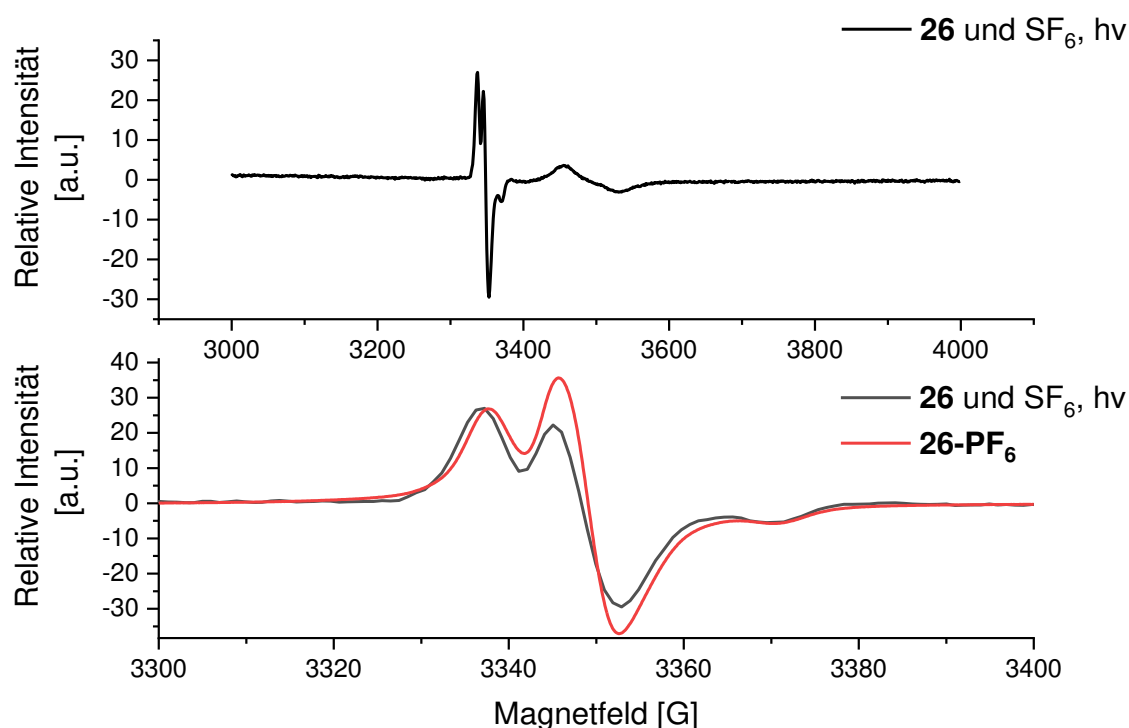


Abbildung 34: Relative Intensitäten des X-Band EPR-Spektrums des dargestellten **26-PF₆** bei 100K in Toluol; unten: EPR-Spektrum von **26** unter Bestrahlung bei 365 nm in Anwesenheit von SF₆ in Toluol (100K).

Es zeigte sich die Bildung des Radikalkations **26⁺** sowie einer weiteren Signatur. Die Überlagerung der erhaltenen EPR-spektroskopischen Daten zeigen deutlich die Bildung weiterer Radikalspezies. Die genaue Zuordnung des Radikals konnte im Rahmen der durchgeführten Simulationen auf Basis von DFT nicht erfolgen. Die bisher beobachtete Reaktivität des Systems lässt jedoch auf die Anwesenheit des Radikals schließen, da die Bildung des SF₅-Anions nicht als Pentafluorsulfanylierungsreagenz verwendet werden kann.

Eine Serie UV-VIS-spektroskopischer Löschexperimente gab weitere Hinweise auf eine photoinduzierte Oxidation des Substrats durch **26⁺**. Hierzu wurden zwei Lösungen des Radikalkations in An- bzw. Abwesenheit von 32,6 eq. 1,1-Diphenylethylen in Acetonitril hergestellt. Die Lösungen wurden in einem Handschuhkasten präpariert und nach einer Inkubationszeit von ca. 1 h gestartet. Zunächst wurden zwei Vergleichsreaktionen unter Ausschluss von Licht über einen Zeitraum von 40 h beobachtet. Hierbei zeigte sich keine Änderung der Signatur

abgesehen von einer spektrometerbedingten Drift von ca. 3 % der Anfangsabsorbanz im Langzeitexperiment. Die Beobachtung des Systems in An- und Abwesenheit des Quenchemoleküls zeigt keine Hintergrundreaktion in Abwesenheit von Licht und lässt eine thermische Reaktion zwischen beiden Reaktanden den thermodynamischen Daten entsprechend ausschließen (vgl. Abb. 35, Einschub).

Im Anschluss wurde dasselbe Experiment unter Anregung der Reaktionsmischung bei 525 nm durchgeführt. Hierbei zeigten sich über eine Bestrahlungszeit von 300 min das vollständige Verschwinden der Signatur des Radikalkations in der Probe in Anwesenheit des Quenchers, während in der Kontrollprobe unter Belichtung lediglich eine Photodegradation von ca. 10 % über denselben Zeitraum zu beobachten ist (vgl. Abb. 36).

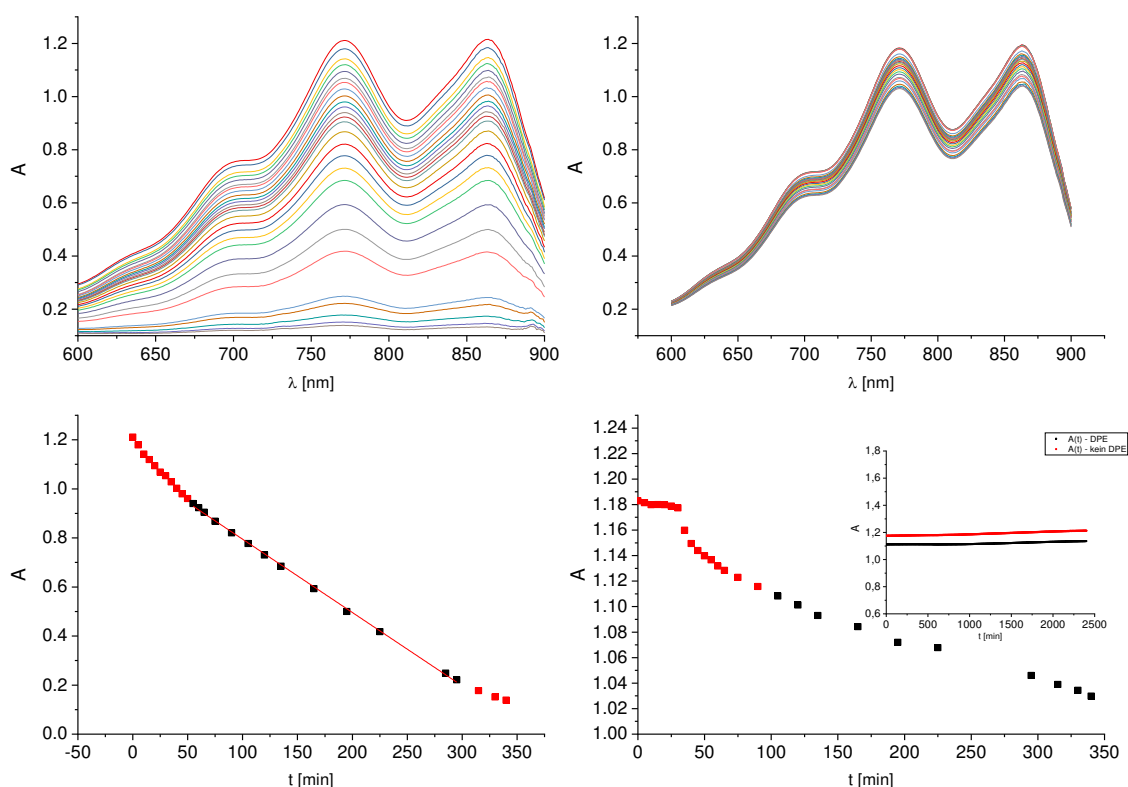


Abbildung 35: Lichtinduzierte Dynamik des PTA-Radikalkations 26^+ (1,76 mM, MeCN) (links) sowie in Abwesenheit von **1-a** (23,8 eq.) (rechts). Einschub: Zeitabhängige Messung der Absorbanz über einen Zeitraum von 340 min im Dunkeln in An- und Abwesenheit von 1,1-Diphenylethylen.

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

Der plötzliche Abfall der Kinetik der bestrahlten Reaktion in Abwesenheit des Quenchers deutet auf das Vorliegen einer unbekanntem nicht-linearen Hintergrundreaktion hin, die erst einsetzt, wenn eine stationäre Konzentration der kritischen Spezies erreicht ist (vgl. Abb. 36, rechts unten). Weiter wurde ein Experiment erwogen, das den Pumpprozess indirekt nachweist. Die dem System zugeführte Lichtenergie wird bei vollständiger Umwandlung des Radikalkations **26**^{•+} in die reduzierte Form **26** und **1-a**^{•+} im System gespeichert und dissipiert nur langsam, wenn die gebildeten Produktspezies eine hinreichend lange Lebensdauer aufweisen und keine thermodynamische Senke erreichbar ist, um die Energie aus dem System abzuführen. In diesem Falle befindet sich das System nach Ende der Anregung nicht im thermischen Gleichgewicht (vgl. Abb. 36). Nach Ende der Anregung relaxiert das System daher ins thermische Gleichgewicht. Die Triebkraft der Oxidation von **26** durch **1-a**^{•+} beträgt wie oben berechnet ca. -100 kJ/mol. Interessanterweise wurde diese Hypothese bestätigt und man beobachtet nach einem Zeitraum von 40 h nach Störung des Systems unter Lichtausschluss einen erneuten Anstieg der Absorption der Signatur des Radikalkations um 120% auf einen Wert von einem Viertel der ursprünglichen Konzentration des Radikalkations **26**^{•+}. Dieser Sachverhalt beweist indirekt die lichtinduzierte Bildung einer hochenergetischen transienten Spezies.

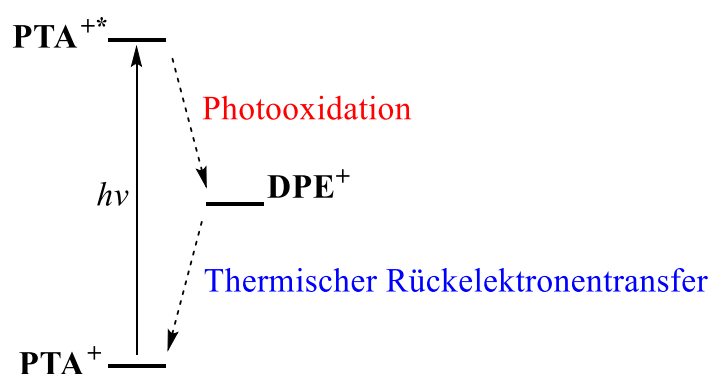


Abbildung 36: Schema des photonengetriebenen Pumpprozesses sowie des thermischen Elektronenrücktransfers von **1-a**^{•+} auf **26**.

Schließlich wurden die Kinetiken des Löschprozesses des Radikalkations **26**^{•+} unter Anregung bei 365 nm mit verschiedenen Löscherkonzentrationen von **1-a** wiederholt. Hierbei wurden drei Proben mit 8,1 eq., 40 eq. und 80 eq. **1-a** bei 365 nm

bestrahlt. (vgl. Abb. 37). Die beobachtete Kinetik folgt unter diesen Bedingungen einem Geschwindigkeitsgesetz nullter Ordnung nach einer anfänglichen Induktionsphase. Um die photophysikalische Dynamik unter Anregung bei 365 nm zu untersuchen wurden *steady-state* Fluoreszenzexperimente unter Verwendung des Radikalkations **26**⁺ durchgeführt. *Wasielewski* konnte zeigen, dass die konkrete Anregungswellenlänge einen signifikanten Einfluss auf die Lebensdauer des angeregten Zustands hat. Die Anregung bei 900 nm zeigt im Vergleich zur Anregung bei 517 nm eine verlangsamte Relaxation von D₁' → D₁ von 19 ± 2 ps (vs. 0,3 ps).^[192]

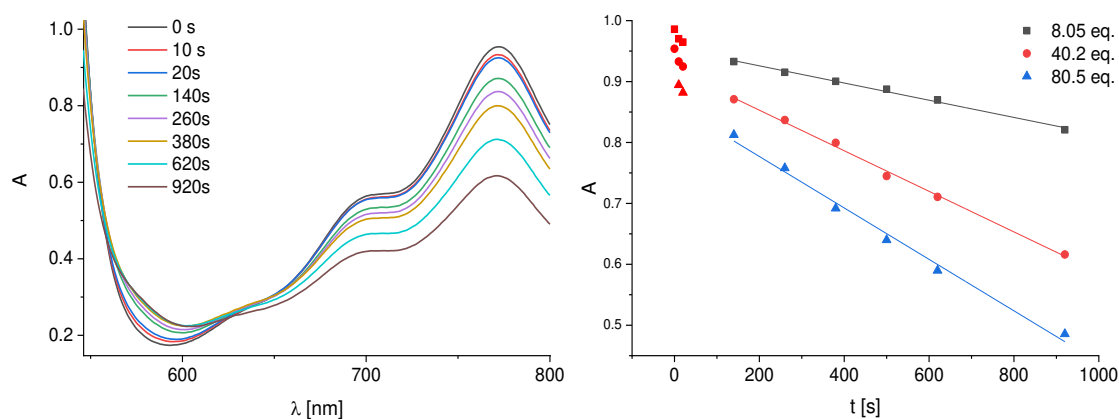


Abbildung 37: Kinetik des Löschprozesses von **26PF₆** (880 µM) in Anwesenheit von 40,2 eq. **1-a** unter Anregung bei 365 nm (links). Löscherung unter Anregung unter Variation der Quencherkonzentrationen **1-a** (rechts).

Weiter wurden Fluoreszenzspektren in Anwesenheit von **1-a** und PTAPF₆ **26 PF₆** gemessen. Hierbei zeigt sich eine mit zunehmender Anregungszeit fortschreitende Fluoreszenzlöscherung (vgl. Abb. 38, links). Stern-Vollmer-Experimente belegen die Löscherung der Fluoreszenz in Anwesenheit von 157 eq. bzw. 306 eq. von **1-a** (vgl. Abb. 38, rechts).

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

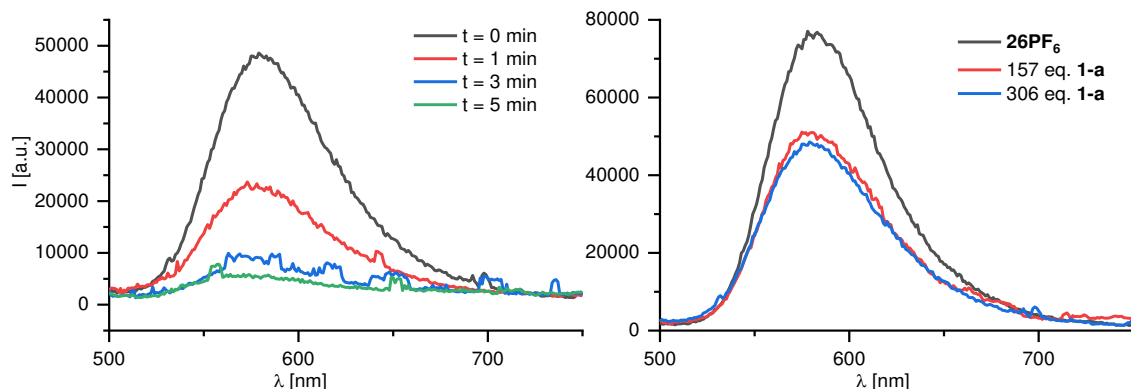


Abbildung 38: Zeitabhängige Fluoreszenzmessungen von **26PF₆** (880 µM in MeCN) unter Anregung bei 365 nm in Anwesenheit von **1-a** (157 eq.) (links). Stern-Vollmer-Quenching von **26PF₆** (880 µM in MeCN). in Abwesenheit der Konzentration von **1-a** (rechts).

Die Ergebnisse legen eine Grundzustandswechselwirkung zwischen Radikalkation und Substrat nahe. Aufgrund der Datenlage ergibt sich folgender mechanistischer Vorschlag des wirkenden katalytischen Zyklus: (vgl. Abb. 39).

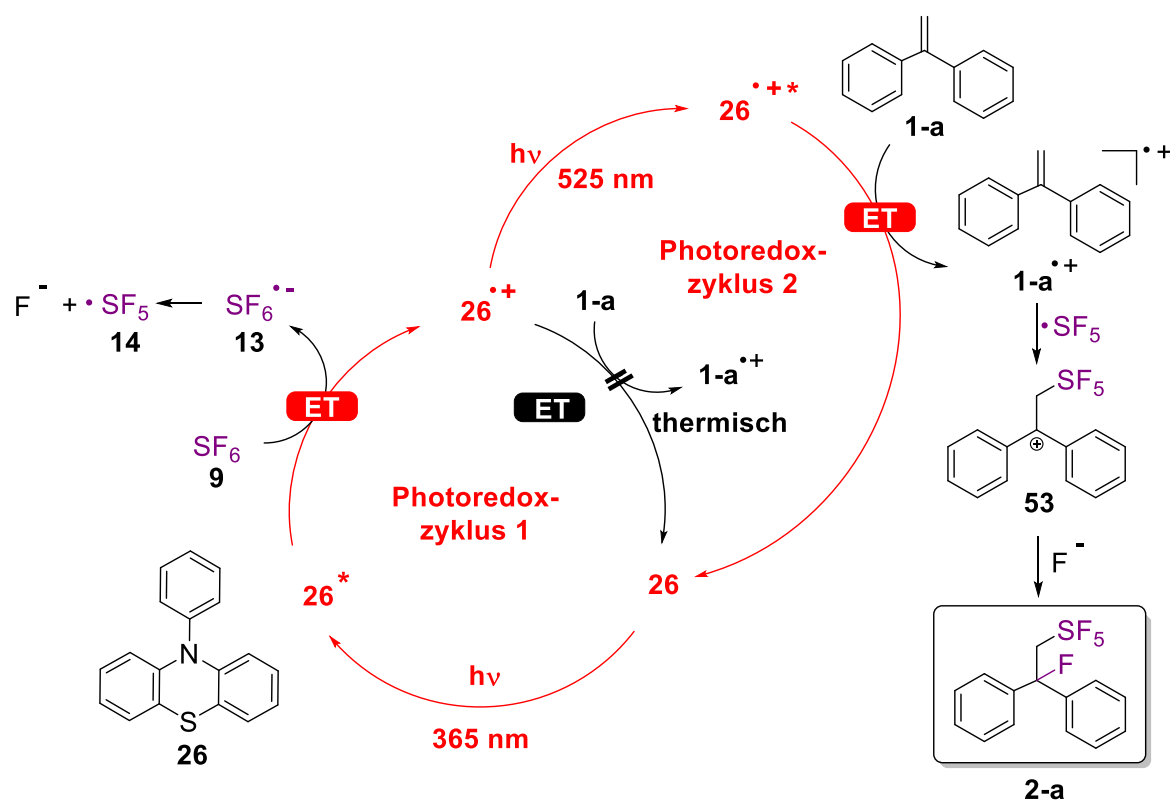


Abbildung 39: Vorgeschlagener Katalysezyklus unter Doppelanregung des Photoredoxkatalysators im Neutralzustand **26** sowie als Radikalkation **26^{•+}**.

Die Addition des mutmaßlich hoch elektrophilen SF₅-Radikals **14** an das Radikalkation **1-a⁺** scheint zunächst dennoch unwahrscheinlich. Daher wurde die elektronische Struktur des Radikals **14** durch Dichtefunktionaltheorie untersucht. Hierzu wurde der Elektrophilieparameter von **14** nach *Parr* berechnet.^[196] Um die erhaltenen Ergebnisse mit bekannten Werten in Vergleich zu setzen und die korrekte Anwendung der Methode sicherzustellen, wurden zunächst die Werte für einige literaturbekannte Radikale und anschließend der Parameter für Radikal **14** berechnet.^[197] Es zeigte sich mit einem Elektrophilieparameter von 3,72 eV, wie zu erwarten, ein stark elektrophiler Charakter des Radikals **14**, der nur wenig vom Fluorradikal abweicht (3,95 eV) (vgl. Abb. 40).

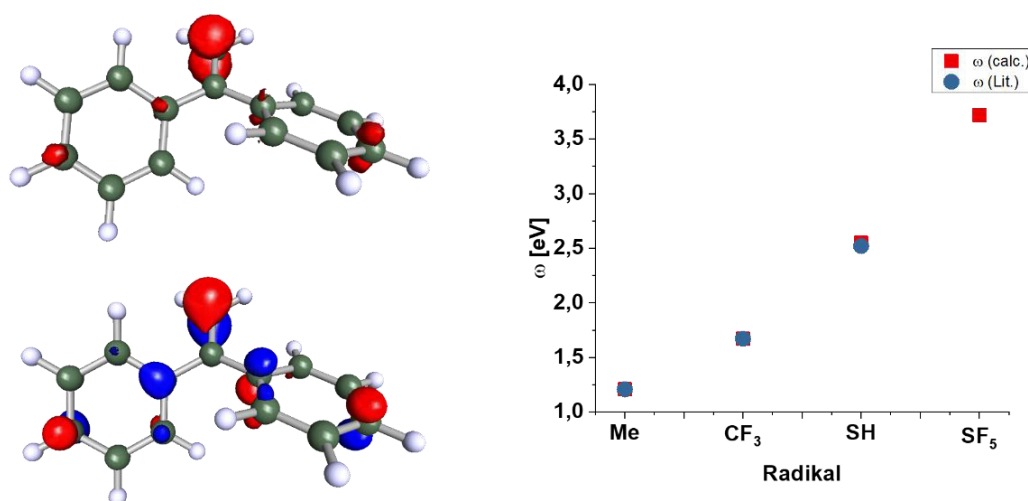


Abbildung 40: Graphische Darstellung der berechneten Spindichte des Radikalkations **1-a⁺** (links oben) und SOMO (links unten) sowie Berechnung des globalen Elektrophilieparameters nach Parr (rechts) (DFT/PBE0/def2-TZVP/COSMO).

Dieses Ergebnis macht den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus aufgrund der ungünstigen Ladungsverteilung zunächst unwahrscheinlich. Eine genauere Analyse der elektronischen Struktur des Radikalkations **1-a⁺** zeigt jedoch das Vorliegen eines distonischen Radikals an. Während die Spindichte des Radikals fast vollständig auf dem terminalen Kohlenstoffatom lokalisiert ist, zeigt die Populationsanalyse nach *Paboon* eine Lokalisierung der positiven Ladung auf dem Brückenkohlenstoffatom C10 (+0,119) während das terminale Kohlenstoffatom C13

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

mit (+0,07) nur rund 1/17 der Lochdichte trägt. Damit liegt einerseits eine hohe Spindichte auf dem betreffenden Kohlenstoff vor, andererseits die positive Ladung zu einem wesentlichen Teil auf dem Kohlenstoff Brückenkopf lokalisiert. Diese beiden Faktoren sollten den Angriff des Radikals an der beobachteten Position begünstigen. Zieht man den stark oxidierenden Effekt des Radikals in Erwägung, so erscheint es möglich, dass die Elektronenarmut eine wesentliche Voraussetzung für eine erfolgreiche Konkurrenz zwischen elektrophilem Angriff unter Bindungsknüpfung und *outer-sphere* Elektronentransfer unter Zerstörung des Radikals darstellt. Strukturell ist zunächst die verlängerte Bindungslänge von 1,39 Å zwischen C10 und C13 auffällig, die durch den Elektronenmangel und damit höheren Einfachbindungscharakter erklärt werden kann (vgl. Abb. 40).

Interessanterweise ergeben sich Parallelen zu Untersuchungen zur Wirkung elektrophiler Fluorierungsreagenzien. Der Mechanismus der Wirkung des elektrophilen Fluorierungsreagenzes Selectfluor ist bis heute umstritten und nicht vollständig geklärt. Kontrovers diskutiert wird hier ein auf SET basierender Mechanismus und sowie eine S_N2-Reaktion unter Übertragung eines formalen Fluoroniumions.^[198] Der Verlauf unter Beteiligung eines „F⁺“ ist aufgrund der hohen Energie des Kations sehr unwahrscheinlich.^[199] Die Detektion des auftretenden Elektronentransferprozesses ist aufgrund der hohen Reaktivität des entstehenden Fluorradikals schwierig. Die Reaktion von TEMPO mit Selectfluor legt die Beteiligung an Eielektronentransferprozessen nahe wie sie für Cl₂ oder XeF₂ beobachtet wurden.^[200,201] Das direkte Auftreten des Radikalintermediats lässt sich jedoch nur schwer nachweisen.^[198] Aufgrund der extrem schlechten Stabilisierung des Radikals in Abwesenheit starker Elektronendonoren, ist zu erwarten, dass das gebildete Fluorradikal nach Elektronentransfer auf einer ultrakurzen Zeitskala mit dem gebildeten Radikalkation des Substrats reagiert und daher nicht durch Abfangreagenzien markiert werden kann.^[202] Aufgrund einer fehlenden Signatur im sichtbaren bzw. UV-Spektralbereich kann das Intermediat auch nicht durch transiente Absorption nachgewiesen werden. Verschiedene Arbeiten zur massenspektrometrischen Analytik des Reaktionsmechanismus elektrophiler Fluorierungsreagenzien wie Selectfluor wiesen jedoch das Auftreten des entsprechenden Radikalkations von α -Methylstyrol sowie 1,1,2-Triphenylethylen

nach.^[203,204] Die beiden Arbeiten bestätigen eine terminale Radikal-Radikalrekombination. Dies scheint insbesondere im Falle des elektrophilsten bekannten Radikals erstaunenswert, da das einen *global electrophilicity parameter* von 3,95 eV aufweist, steht jedoch im Einklang mit dem im Rahmen der Arbeit postulierten Reaktionsmechanismus der Pentafluorsulfanylierungsreaktion.^[197] Man kann folgern, dass erst die Kombination aus Elektronenarmut, lokalisierter Spindichte und Stabilität einen produktiven Angriff des hochreaktiven Radikals **14** ermöglicht.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen ein Schlüsselproblem der untersuchten Reaktion. Die Verknüpfung der beiden Katalysezyklen erlaubt nur geringe Änderungen der stationären Konzentrationen der beteiligten transienten Spezies, da in jedem anderen Falle Nebenreaktionen begünstigt werden. Durch die Kommunikation beider katalytischer Zyklen existiert nur ein enges Fenster an Reaktionsbedingungen, die die Bildung guter Produktausbeuten und Selektivitäten erlauben. Die Sensitivitätskoeffizienten bezüglich Substrat- und Katalysatorkonzentration sind sehr hoch, weshalb auch verhältnismäßig kleine Änderungen zu einem starken Einbruch der Produktausbeute führen. Zur Erhöhung der Ausbeute ist zwingend die Verwendung niedriger Substratkonzentrationen indiziert, um die radikalkationvermittelte Dimerisierung des Substrats **1-a** zu **36** zu unterdrücken. Die Verminderung der Konzentrationen der Reaktanden geht jedoch, wie oben beschrieben mit einer Abnahme der Bildungsgeschwindigkeit des Produkts einher und begünstigt Nebenreaktionen, wie die Reaktion mit dem Lösungsmittel oder anderen Reaktionspartnern.

In einem ersten Ansatz wurde der Zusatz eines radikalischen Mediators zur Stabilisierung des Radikals erwogen. Bei Vorliegen einer hinreichend langen Radikalkette kann so die Radikalkonzentration in Lösung erhöht, und damit die Zahl produktiver Radikalrekombinationsprozesse gesteigert werden. Diese Strategie kann zur erhöhten Produktbildung führen. Hierzu wurde zunächst der Einfluss des Radikalstarters (t-BuO)₂ (**54**) untersucht. Die Anwesenheit von **54** führte zur Deoxyfluorierung des als Reaktionsprodukt entstehenden Alkohols unter Bildung von *tert*-Butylfluorid, das anhand seiner NMR-spektroskopischen Signatur

zweifelsfrei zugeordnet werden konnte. Das Radikal eröffnet damit einen *loss-channel*, der zum Verlust der aktivierten transienten Spezies führt. Interessant ist hierbei, dass Experimente unter Zusatz von verschiedenen Alkoholen nicht zur Zerstörung der reaktiven Spezies führen (vgl. Abschnitt 4.1.8). Die direkte Radikal-Radikal-Rekombination zwischen SF₅-Radikal **14** und *tert*-Butylhydroxyl-Radikal **55** scheint aufgrund der kurzen Lebensdauer der Radikale unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher scheint ein durch das Radikal initiiertes Reduktionsmechanismus unter Bildung des SF₅-Anions **15** oder eine direkte Oxidation des sekundär gebildeten Alkoholats durch das SF₅-Radikal. Letztere Hypothese wird durch Arbeiten von *Murphy* gestützt, die die Beteiligung des *tert*-Butanolat-Anions mit einem Reduktionspotenzial von nur 0,10 V (vs. SCE) an Einelektronentransferprozessen belegen.^[205,206] Aufgrund der beobachteten Nebenreaktionen wurde der Ansatz daher verworfen. Weiterhin wurde die Zugabe von Base zum Abfangen der im Laufe der Reaktion aus unproduktiven Nebenreaktionen entstehenden Fluorwasserstoffsäure erwogen, die wahrscheinlich ebenfalls zu einer Zerstörung des Radikals führt.^[11] Dies führte je nach konkreten Reaktionsbedingungen in manchen Fällen zur vollständigen Unterdrückung des Auftretens pentafluorsulfanylierter Verbindungen, führte aber in keinem Falle zur Steigerung der Ausbeute.

Weitergehende Überlegungen zur Möglichkeit der Stabilisierung des Radikals fordern zunächst die Zusammenfassung der zentralen Eigenschaften des Radikals **14**. Einerseits handelt es sich bei dem schwefelzentrierten Radikal um eine relativ weiche Spezies, die zwar wie oben ausgeführt einer Kontraktion der schwefelbasierten Orbitale durch die stark elektronegativen Fluoratome unterliegt. Andererseits kann die Reduktionsempfindlichkeit des Radikals als zentrales Problem verstanden werden. Die starke Tendenz zur Bildung von Schwefeltetrafluorid **16** kann durch metallvermittelte α -F-Eliminierung sowie durch direkte Reduktion und Fragmentierung eingeleitet werden. Ein geeigneter Katalysator muss also einerseits zur Stabilisierung des Radikals befähigt sein, darf andererseits jedoch nicht zur Induktion irreversibler Prozesse und zur thermodynamisch begünstigten Reduktion oder Fragmentierung des Radikals führen. Aufgrund ihrer elektronischen Struktur sind viele Übergangsmetalle in

besonderer Weise zu radikalstabilisierender Wirkung befähigt.^[207–209] Die Darstellung von SF₅-Metall-Komplexen ist herausfordernd, was insbesondere darin deutlich wird, dass der einzige Hinweis auf die mögliche Existenz eines solchen Metallkomplexes in einer Arbeit von *Peacock* und *Stocks* aus dem Jahre 1969 besteht. Hier wurde die Entstehung von PtCl(SF₅)(PPh₃)₂ (**56**) nach oxidativer Addition von **10** an *trans*-Stilbenbistriphenylphosphinplatin(0) in Benzol berichtet.^[210] Das Reaktionsprodukt **56** konnte jedoch ausschließlich durch IR-Spektroskopie sowie durch die Identität der Zersetzungsprodukte charakterisiert werden, weshalb die Existenz und Konfiguration des Komplexes nicht vollständig gesichert ist. Die beschriebene Verbindung wird als orangefarbener luftstabiler jedoch wasserempfindlicher Feststoff beschrieben, der weder in Benzol noch in Alkoholen löslich ist. Wird der Komplex durch Lösung in Dichlormethan oder Aceton solvatisiert, so beobachtet man seine Zersetzung unter Bildung von PtCl₂F₂(PPh₃)₂ **57** (vgl. Abb. 41).

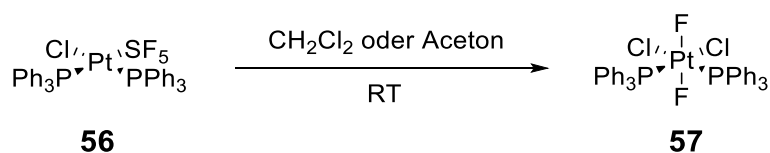


Abbildung 41: Zersetzung des von *Peacock* dargestellten Komplexes unter Extrusion des Schwefelzentrums. ^[210]

Die Ergebnisse von *Peacock* deuten erneut auf eine begünstigte Eliminierung von Schwefeltetrafluorid hin. Das verhältnismäßig weiche und stark elektrophile (vgl. Abb. 40) Schwefelzentrum des SF₅-Substituenten wird bevorzugt durch niedrige Oxidationsstufen eines weichen Metalls stabilisiert. Der weiche Charakter der niedrigen Oxidationsstufen der schweren Homologen der späten Übergangsmetalle Rh, Pd, Pt rückte diese Klasse von Metallen zunächst in den Fokus. Andererseits weisen diese Metalle aufgrund der geringen effektiven Kernladung eine bessere Stabilisierung hoher Oxidationsstufen auf, die eine reduktive Eliminierung des Produkts aus dem Komplex erschweren und als thermodynamische Senke fungieren können. Dieser Effekt wurde an Pd(II) im Kontext reduktiver Eliminierungen von Arylfluoriden beobachtet, weshalb die reduktive Eliminierung von Arylfluoriden erst im Jahre 2008 durch *Furuya* und *Ritter* unter Verwendung

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

eines stark elektronenarmen Pd(IV)-Sulfonamidkomplexes beschrieben wurde.^[211,212] Weiterhin wurde die Voraussetzung eines günstigen Orbitalüberlapps der kontrahierten Schwefelorbitale mit den härteren, leichteren 3d-Elementen erwogen. Die Stabilität der Fluoridokomplexe der Verbindungen weist jedoch einen ungünstigen Trend auf. Insbesondere die harten frühen 3d-Elemente weisen oftmals sehr hohe Komplexbildungskonstanten der Fluoridokomplexe auf und machen eine Fragmentierung des Ions wahrscheinlicher.^[213] Die Voraussetzung für unproduktive α -F-Eliminierung stellt das Vorhandensein einer freien Koordinationsstelle am Metallzentrum dar. Weiter muss die elektronische Situation des Metalls eine gewisse redoxchemische Variabilität durch Änderung des Ladungszustands der mediierten Ligandensphäre zulassen. Kupfer stellt als spätes Übergangsmetall der 3d-Elemente einen guten Kompromiss der oben beschriebenen teils gegenläufigen Trends dar. Aus diesem Grund scheint das weiche Cu^I-Zentrum ein aussichtsreicher Kandidat für die Vermittlung der Wechselwirkung mit dem Radikal. Der Übergang der tetraedrischen Geometrie des d¹⁰-konfigurierten Kupfer(I)-Zentrums zur quadratisch-planaren *Jahn-Teller*-verzerrten Konfiguration des d⁹-konfigurierten Cu(II)-Zentrums kann durch geeignete flexible Liganden mediiert werden.^[214] Die Veränderung der Orbitalgeometrien muss durch den Liganden mitgetragen werden, was durch den Einsatz flexibler mehrzähliger, schwacher Donorliganden, wie dem Acetylacetonatliganden gelingen kann. Ein ähnlicher Ansatz wurde von *Teng* in der oxidativen Kupplung von Sulfoximinen und Amidinen genutzt, dessen Mechanismus jüngst in einer theoretischen Untersuchung durch *Qi* untersucht wurde.^[209,215]

In einem naiven Analogieschluss zwischen Pentafluorsulfanylradikal **14** und dem Trifluormethylradikal wurden Vorarbeiten zur Wechselwirkung des Trifluormethylradikals bzw. des Anions mit Metallzentren studiert. *Grushins* intensive und bahnbrechende Untersuchungen zum Verständnis der Wechselwirkung von Trifluormethylanionen mit Kupferzentren sowie eine Vielzahl von Untersuchungen zur kupfervermittelten Trifluormethylierung von Aromaten, Alkenen und anderen Substraten unter Einsatz des *Rupperts*-Reagenz SiMe₃CF₃^[216] belegen die Fähigkeit des Metalls zur Vermittlung von Kohlenstoff-CF₃-Bindungen. Der Analogieschluss zwischen der beobachteten Bildung des

Difluorcarbens durch α -F-Eliminierung aus dem CF₃-Anion^[217] warnt insbesondere vor der postulierten α -F-Eliminierung aus CuSF₅ unter Extrusion von Schwefeltetrafluorid.

Die Überlegungen führten schließlich zum Vorschlag des folgenden Stabilisierungsmechanismus (vgl. Abb. 42). Die Koordination des geladenen Substrats **1-a⁺** an das härtere Cu(II)-Zentrum könnte die Radikal-Radikal-Rekombination zwischen den beiden Zentren vermitteln und auf diese Weise einen Cu(I)-(III) basierten Katalysemechanismus bedingen. Die Umsetzbarkeit eines solchen Zugangs wurde von *Lan* auf Basis der beiden kurzlebigen Cyclohexanylradikals und des Iminylradikales gezeigt, die unter Diffusionskontrolle keine Möglichkeit der Rekombination aufweisen.^[209]

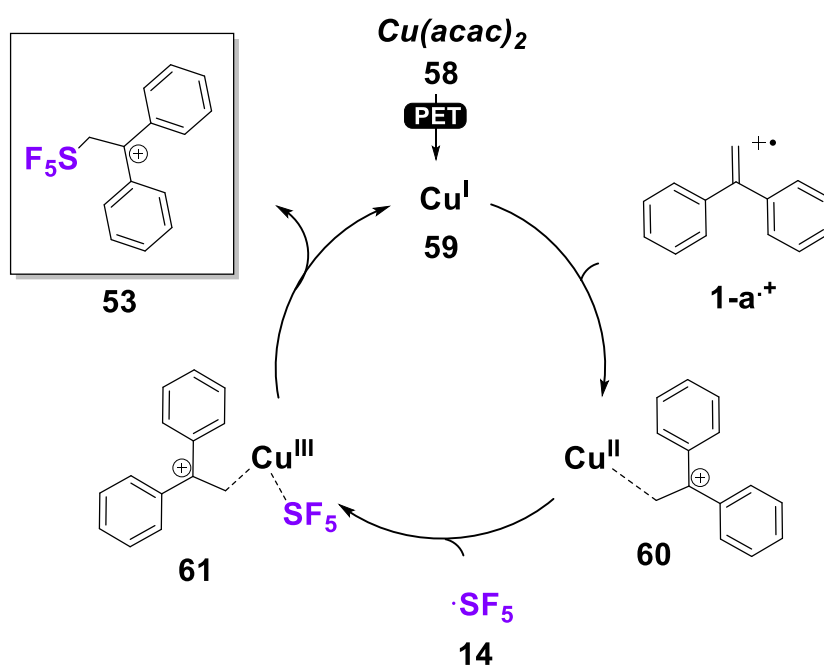


Abbildung 42: Postulierter Reaktionsmechanismus der Stabilisierung des hochreaktiven SF₅-Radikals **14** durch Cu-Zentrum.

Ein erster Elektronentransfer unter Reduktion des Cu(II)-Precursors **58** generiert die weiche tetraedrisch konfigurierte Kupfer(I)-Spezies **59**, die nach Dissoziation eines Liganden das Radikal **1-a⁺** unter Bildung von **60** koordinieren kann. Die Reihenfolge der Koordination der beiden Radikale wurde hierbei unter den Gesichtspunkten der

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

Spinpaarung sowie des Elektronenbedarfs im Vorschlag berücksichtigt. Die Koordination des weicheren Radikals an das Kupferzentrum liefert das härtere, schwer zu oxidierende System **60**. Die Wahrscheinlichkeit eines unproduktiven Elektronentransfers auf **14** wird hierbei durch die niedrigere Elektronendichte des Ions **60** minimiert. Das entstehende Kupfer(III)-zentrum kann nun in der Nettoreaktion einer reduktiven Eliminierung von **53** die Bindungsbildung vermitteln. Hierbei wird die Kupfer(I)-Spezies **59** zurückgebildet. Der Cu(III)-basierte Reaktionsmechanismus wird in diesem mechanistischen Vorschlag insbesondere durch die Koordination stark elektronenziehender Liganden wie im Falle des Hexafluorocuprat(III)-Ions wahrscheinlich.^[218]

Aufgrund der beschriebenen Überlegungen wurden erste Experimente unter Zusatz von Cu(acac)₂ **58** durchgeführt. Die ¹⁹F-NMR-spektroskopische Analyse der rohen Reaktionsmischung zeigte einen bemerkenswerten Einfluss des Salzes auf die beobachtete Selektivität der Reaktion (vgl. Abb. 43).

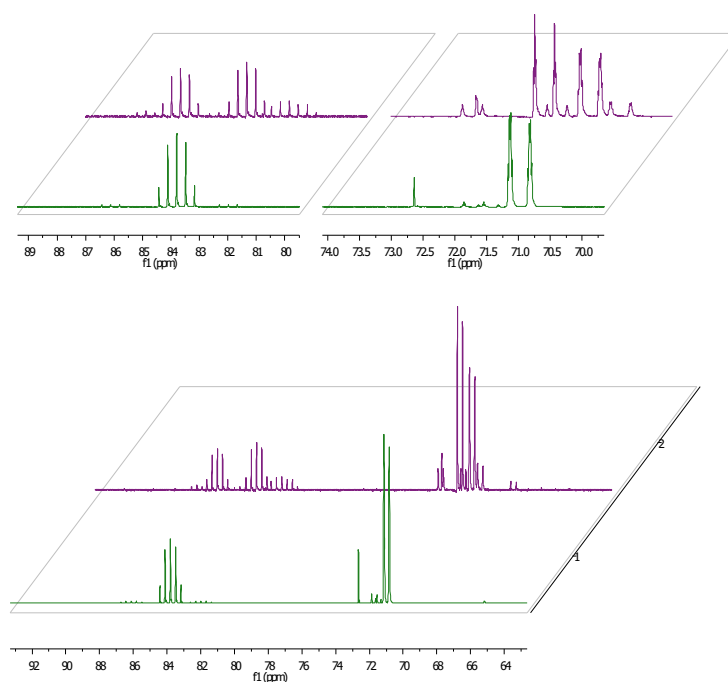


Abbildung 43: Tieffeld der ¹⁹F-NMR-Spektren der rohen Reaktionsmischung in Abwesenheit (oben) sowie unter Zusatz von 10 mol% Cu(acac)₂ **58** zur Reaktionsmischung.

Während in Abwesenheit des Metallsalzes eine komplexe Reaktionsmischung erhalten wurde, ermöglicht der Zusatz von 10 mol% Cu(acac)₂ die Reduktion der Photoredoxkatalysatormenge auf 5 mol% unter bemerkenswerter Selektivität der Produktbildung. Diese Erhöhung der Selektivität weist auf die Reduktion von Nebenreaktionen und damit auf eine Stabilisierung des Radikals durch das Metall. Eine weitere Erhöhung der Konzentration des Kupferkatalysators führte nicht zu einer Steigerung der Ausbeute der Reaktion. Dieser Sachverhalt kann durch eine Einelektronenreduktion des erzeugten Radikalkations durch Cu(I) erklärt werden, die einen stillen *loss-channel* eröffnet und durch Kurzschluss des katalytischen Zyklus zur Energiedissipation beitragen kann. Das Ergebnis wird auch durch GC-MS analytische Ergebnisse bestätigt. Hier zeigt sich erneut der in den oben beschriebenen NMR-Experimenten beobachtete Effekt. Der Zusatz des Kupferkatalysators führt in Kombination mit einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration zu einer gesteigerten Selektivität. Man erkennt jedoch auch, dass die Wahl beider Parameter stets einen Kompromiss darstellen. So steigt die Selektivität unter Erhöhung der Katalysatorkonzentration von 5 mol% auf 10 mol% in Anwesenheit von Cu(acac)₂ stark an, während die absolute Produktausbeute bereits beginnt abzufallen (vgl. Abb. 44).

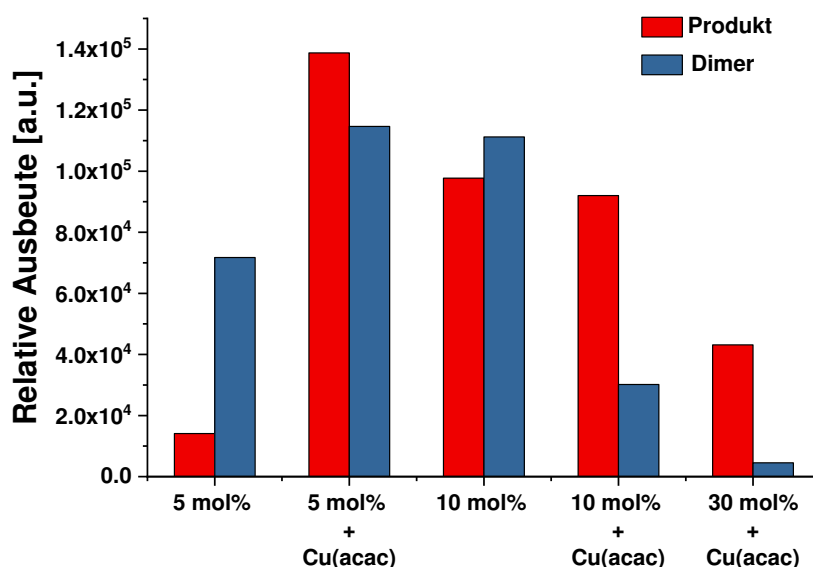


Abbildung 44: Qualitatives Screening der Ausbeuten an Produkt **2-a** und Dimer **36** in Abhängigkeit der Kupferkonzentration.

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

Im Rahmen der postulierten These kann auch dieser Sachverhalt erklärt werden. Unter ausreichend schneller Bildung von SF₅-Radikalen **14** erfolgt die schnelle Koordination und Oxidation des Kupferzentrums unter Bildung der Cu(II)-Spezies. Der Zusatz eines Überschusses an Kupfer(II) führt zur unproduktiven Reduktion des Katalysators unter Bildung des Radikalkations **26**^{•+} und anschließendem Quenching durch die Kupferspezies unter unproduktiver Rückbildung des Kupferkatalysators. Dieser Sachverhalt erklärt die fallende Reaktionsausbeute unter Zusatz einer Kupfermenge von > 10 mol% (vgl. Abb. 45). Trotz eindeutiger Hinweise auf eine stabilisierende Rolle von Cu(acac)₂ in der Reaktionsmischung konnte die detaillierte Rolle des Kupferkatalysator im Rahmen der Arbeit nicht abschließend geklärt werden und muss Gegenstand zukünftiger Arbeiten sein.

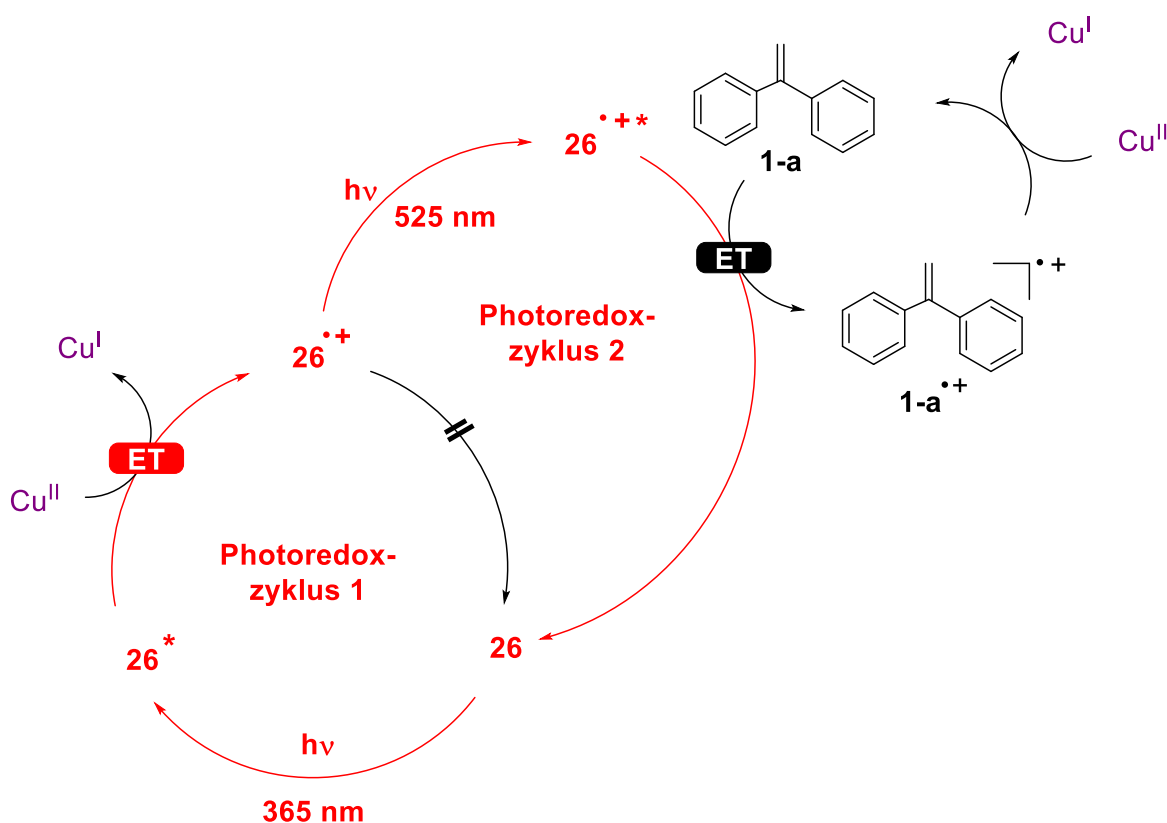


Abbildung 45: Postulierter durch Cu^{II} induzierter Löschmechanismus der reaktiven Spezies und unproduktive Hintergrundreaktion der Reaktion.

4.1.5 Transiente Absorption

In Zusammenarbeit mit PD Dr. Andreas-Neil Unterreiner und Dr. Caroline Schweigert wurde die Ultrakurzzeitdynamik des Reaktionssystems unter Nutzung transienter Absorptionsspektroskopie untersucht. Über die Dynamik der Photoanregung des N-Phenylphenothiazins ist nur wenig bekannt. Hierzu wurde zunächst die transiente Absorption einer 2,3 mM Lösung von **26** in Acetonitril zwischen 350 nm und 700 nm unter Verwendung eines Weißlichtkontinuums zu konkreten Verzögerungszeiten von 0,3 ps bis 600 ps abgefragt. Unmittelbar nach der Photoanregung werden zwei positive transiente Absorptionsbanden zwischen 350 nm und 450 nm sowie 450 nm und 700 nm beobachtet. Mit zunehmenden Verzögerungszeiten steigen die beiden transienten Antworten an und erreichen nach etwa 40 ps ihr Absorptionsmaximum bei 390 nm bzw. 650 nm in konstantem Verhältnis an. Im Bereich von 420 nm bis 520 nm zeigt sich ein auffälliges Plateau in diesem Fenster von Verzögerungszeiten. Im Vergleich mit stationären Fluoreszenzmessungen zeigt sich eine gute Übereinstimmung dieses spektralen Bereichs mit der Fluoreszenz des Moleküls zwischen 400 nm und 600 nm. Möglicherweise kann dieser Effekt durch eine Überlagerung des positiven TA-Signals mit dem negativen TA-Signal der stimulierten Emission von **26** mit Maximum bei ~ 443 nm erklärt werden. Nach Durchlaufen des Maximums bei ca. 40 ps klingen die Banden etwas langsamer wieder ab, während der Anstieg einer neuen positiven TA-Bande bei ~460 nm beobachtet wird.

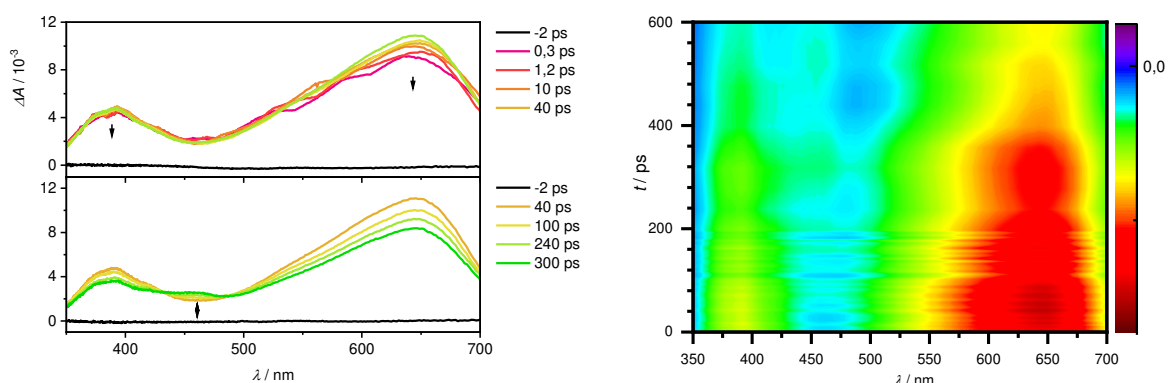


Abbildung 46: Querschnitte und Konturplot der Messungen der transienten Absorption bis 600 ps einer Lösung von PTA **26** in Acetonitril.

Auffällig sind hier das Auftreten zweier isosbestischer Punkte, die auf eine Relaxation der Population des angeregten Zustands über einen Hauptkanal hindeuten. Innerhalb des verfügbaren Abfragefensters (600 ps) wird kein vollständiges Abklingen der beobachteten TA-Banden beobachtet, was auf das Vorliegen langlebiger Zustände hinweist (vgl. Abb. 46). Die nach ~ 40 ps ansteigende positive TA-Bande im Bereich von 460 nm ist in guter spektraler Übereinstimmung mit der Untersuchung und Charakterisierung der Triplettabsorption von **26** auf μ s-Zeitskala durch *Guo et al.* überein.^[178] Diese Signatur wurde daher in Einklang mit vorherigen photophysikalischen Untersuchungen von ähnlichen Phenothiazinen der TA-Signatur eines angeregten Triplettzustands zugeordnet.^[219,220] Auffallend ist der Anstieg der ESA-Banden direkt nach der Anregung, die sich nicht vollständig durch die Dynamik angeregter Singulettzustände erklären lässt. Die verwendete Anregungswellenlänge von 313 nm entspricht als langwelligster anregbarer Übergang dem Übergang S₀->S₁. Die Population des S₁-Zustandes schließt jedoch im untersuchten Fenster bis 40 ps typischerweise auftretende interne Konversion aus. Dementsprechend könnte es sich bei der beobachteten TA-Signatur um eine Superposition mit der transienten Antwort entstehender Photoprodukte handeln. In stationären Experimenten unter Bestrahlung von **26** in Acetonitril zeigen sich keine Hinweise auf die Bildung des Radikalkations **26**⁺ unter Bildung eines solvatisierten Elektrons wie es für Rhodamin-6G in Dichlormethan beschrieben wurde.^[166] Die optische Signatur der Spezies weist eine breite Absorption mit Maximum bei ~ 700 nm in Acetonitril auf und liegt damit im Abfragebereich des durchgeführten Experiments.^[221] Dieses Ergebnis wird auch durch die Ergebnisse der TA-Messungen zunächst bestätigt. Im Folgenden wurde das Experiment unter identischen Bedingungen in Anwesenheit von Schwefelhexafluorid **9** wiederholt. Die Experimente zeigen keine signifikante Änderung der optischen Signatur oder der Abklingzeiten der beobachteten Transienten. Dies deutet zunächst darauf hin, dass die Reduktion von **9** durch einen populierte langlebigen Triplettzustand induziert wird, der im Rahmen der erreichbaren Verzögerungszeiten bis 600 ps nicht mehr aufgelöst werden kann. Interessanterweise würde man in diesem Falle jedoch eine Anreicherung des Radikalkations **26**⁺ während der Messzeit von ca. 10 min erwarten und damit eine Superposition der Photodynamik von **26**⁺ und der transienten Absorption des

Neutralkomplex **26** im Verlauf des Experiments, die jedoch nicht beobachtet wird. Das unmittelbar nach Ende des Laserexperiments gemessene UV-VIS-Absorptionsspektrum zeigt hingegen eine schwache Absorptionsbande zwischen 400 nm und 600 nm, die der Signatur des Radikalkations entspricht (SEC-Messungen, vgl. Abb. 31). Dieses Ergebnis zeigt, dass unter den gewählten experimentellen Bedingungen die niedrige Konzentration des gebildeten Radikalkations **26⁺** nicht aufgelöst werden kann. Extrapoliert man die während eines einzelnen Laserpulses gebildete Menge an **26⁺**, so wird deutlich, dass die erhaltenen Daten keinen Rückschluss auf den Verlauf des postulierten Prozesses zulassen. Die oben beschriebene Interpretation der Ergebnisse muss daher verworfen werden. Vielmehr kann die Frage der Zeitskala der Bildung des SF₆-Anions **13** oder eines solvatisierten Elektrons auf Basis der durchgeführten Experimente nicht beantwortet werden. Eine Aussage über eine mögliche Grundzustandswechselwirkung des Schwefelhexafluorid **9** mit **26** oder eine Zuordnung des reaktiven angeregten Zustands ist daher auf Basis des Datensatzes nicht möglich und erfordert weitere Messungen.

4.1.6 Optimierung des Systems

4.1.6.1 Untersuchung der Druckabhängigkeit

Zunächst wurde die Druckabhängigkeit der Reaktion vom Partialdruck des Schwefelhexafluorids **9** untersucht. Hierzu wurden mittels der *van-der-Waals*-Gleichung die korrespondierenden Drücke im Reaktionsgefäß berechnet und das entsprechende Gasvolumen in Vielfachen des Normvolumens der Glasapparatur zudosiert.

$$\frac{d26^+}{dt} = [26]^x [9]^y \quad (14)$$

Gleichung 14: Angenommenes Geschwindigkeitsgesetz der Oxidation des Katalysators **26** durch Schwefelhexafluorid **9**.

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

Aufgrund des postulierten Geschwindigkeitsgesetzes (vgl. Gl. 14) der vermutlich bimolekularen Reaktion zwischen Photoredoxkatalysator **26** und Schwefelhexafluorid wurde ein starker Einfluss des Gasdrucks auf die Reaktion angenommen.

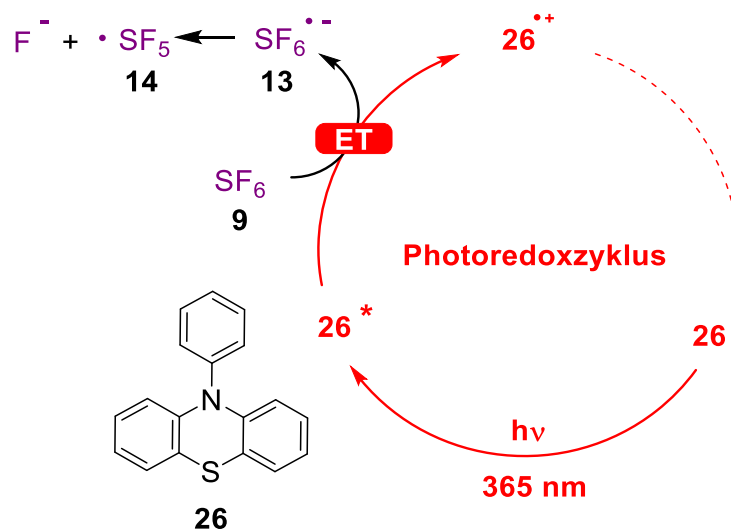


Abbildung 47: Schematische Darstellung des ersten Elementarschritts der Reaktion.

Es zeigte sich in Experimenten, in welchen der Gasdruck von 2 bar auf 6 bar erhöht wurde, dass die Reaktion nur einer sehr schwachen Druckabhängigkeit unterliegt. Die Ausbeute erhöhte sich hierbei zwar linear, jedoch in einem vernachlässigbaren Bereich von 41 % auf 46 %. In der Tat beobachtet man einen annähernd linearen Anstieg der Produktbildung, der jedoch mit einem Wert von 12 % bei Verdreifung des Gasdrucks vernachlässigbar erscheint. Dieser Sachverhalt deutet auf eine nur sehr schwach ausgeprägte Druckabhängigkeit der Reaktion im Bereich niedriger Drücke hin. Nach den Untersuchungen von *Henry*, ist bei Erhöhung des Partialdrucks eines Gases über einer Flüssigphase mit einer proportional zum Partialdruck des Gases gesteigerten Löslichkeit zu rechnen. Das Ergebnis deutet darauf hin, dass der erste Elektronentransfer nicht den geschwindigkeitsbestimmenden Elementarschritt der Reaktion darstellen kann. Im Folgenden wurden daher weitere Reaktionen aus gasökonomischen Gesichtspunkten und Handhabungsgründen mit einem Druck von 2.9 bar durchgeführt. Eine technische Nutzung unterliegt nicht den entsprechenden

Einschränkungen, da einerseits die Nutzung hoher Gasdrücke für die technische Umsetzung kein Problem darstellt und andererseits eine Rückführung überschüssigen Gases möglich ist.

4.1.6.2 Katalysator- und Substratkonzentration

Die Analyse der GC-MS-Ergebnisse sowie NMR-spektroskopische Daten zeigten eine starke Varianz der Abhängigkeit der Produktbildung von den relativen und absoluten Konzentrationen von Substrat und Katalysator. Dieser Effekt ist insbesondere bei Vorliegen zweier verknüpfter Katalysezyklen zu erwarten, da die stationären Konzentrationen der Reaktanden an der Schnittstelle der Zyklen drastischen Einfluss auf beide Zyklen haben. Aus diesem Grund schien zunächst eine Voroptimierung unter Ableitung qualitativer Aussagen sinnvoll. Hierzu wurde ein Screening durch GC/MS-Analytik durchgeführt.

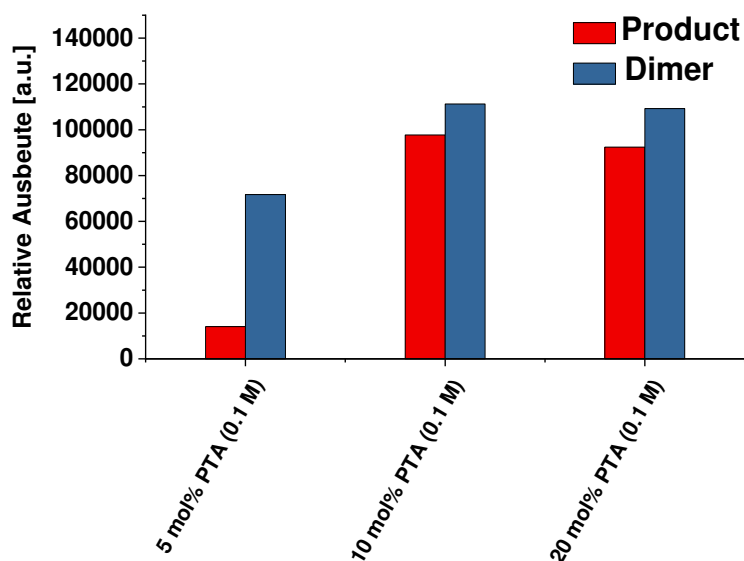


Abbildung 48: Relative GC/MS Ausbeuten des Produkts **2-a** und des Dimers **36** unter Veränderung der Konzentrationen des Katalysators **26**.

Die Steigerung der Katalysatorkonzentration von 5 % auf 10 % zeigte im Falle einer Substratkonzentration von 0,1 M eine deutliche Steigerung der Produktbildung in den GC-MS-Experimenten (vgl. Abb. 48). Nun wurden weitere Reaktionen quantifiziert, um den absoluten Einfluss auf die Ausbeuten zu untersuchen. Zur

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

genaueren Untersuchung des Einflusses der Katalysatorkonzentration wurde mit 0,05 M Substratkonzentration in frisch destilliertem Acetonitril bei 10°C gearbeitet. Hierbei zeigte sich unter Ausgangsbedingungen von 2 mol% Katalysator eine Ausbeute von 37 % des Produkts. Die Reduktion der Katalysatormenge auf 1 mol% führt zum Verschwinden der gewünschten Reaktivität und zur Reduktion der Produktausbeute auf nur 9 %. Die Erhöhung der Katalysatorkonzentration **26** auf 10 mol% führte schließlich zu optimalen Produktausbeuten von 59 %. Eine Steigerung der Katalysatorkonzentration über 10 mol% führt ebenfalls zu geringen Produktausbeuten wie bereits im GC-MS-Ergebnis beobachtet.

Tabelle 1: Entwicklung der Ausbeute unter Variation der Katalysatorkonzentration **26** unter Verwendung von frisch destilliertem Lösungsmittel in Abwesenheit des Kupferkatalysators (22 h Reaktionszeit, 10°C).

No.	C _{substrat, 1-a}	n _{cat, 26}	λ	Ausbeute
AD-1	0,05 M	1 mol%	368 nm	9 %
AD-2	0,05 M	2 mol%	368 nm	37 %
AD-3	0,05 M	10 mol%	368 nm	59 %
AD-4	0,05 M	10 mol%	368 nm	41 ^[1] %

^[1] Sureseal Qualität

Hier zeigten sich deutliche Reaktivitätsunterschiede unter Verwendung von frisch destilliertem im Vergleich zu SureSeal®-Lösungsmittel. Die Substratkonzentrationen wurden im Konzentrationsbereich zwischen 0,03 und 0,10 M variiert, da sich in Vorexperimenten zeigte, dass höhere Substratkonzentrationen die Bildung des Dimerisierungsprodukts **36** begünstigen. Optimal erwies sich eine Substratkonzentration von 0,05 M (56%). Weiter scheint der Einfluss des Kupfer-Co-Katalysators **58** insbesondere unter Verwendung von niedrigerer Lösungsmittelqualität und höheren Temperaturen markant zu sein, wie die Experimente unter Verwendung von scharf getrocknetem Lösungsmittel zeigen. Hier werden auch verhältnismäßig gute Ausbeuten in Abwesenheit des Co-Katalysators erhalten. Dies deutet darauf hin, dass der Hauptzersetzungschanal des SF₅-Radikals von Spuren von Wasser abhängig ist und in Abwesenheit der

Abfangreaktion durch das gewünschte Substrat **1-a** die Dimerisierung das Reaktionsgeschehen dominiert. Möglicherweise spielt bei der H-Abstraktion vom Lösungsmittel ein in-situ gebildetes Hydroxylradikal eine Mediatorrolle. Die konkreten Vorgänge scheinen komplex und die Rolle des Kupferkatalysators konnten wie oben beschrieben im Rahmen der Arbeit nicht näher untersucht werden.

4.1.6.3 Einfluss von Modifikationen des Katalysators

Um die Toleranz von Modifikationen des Katalysators zu untersuchen, wurden zwei weitere N-Phenylphenothiazinderivate dargestellt. Hierbei wurde erwogen, die Phenylgruppen des Katalysators **26** durch 4-Fluorphenyl- (**62**) bzw. 3,5-Difluorphenylgruppen (**63**) zu ersetzen. (vgl. Abb. 49).

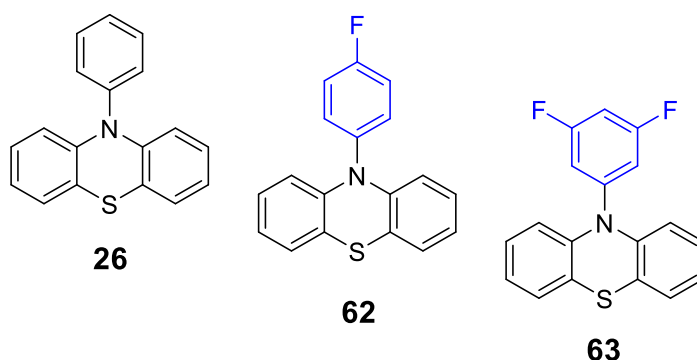


Abbildung 49: Strukturen der modifizierten N-Phenylphenothiazinkatalysatoren **62** und **63** im Vergleich zum Stammsystem **26**.

Der induktive Elektronenzug der Fluorsubstituenten kann hierbei eine duale Funktion erfüllen. Einerseits vermag dieser eine vorgelagerte Wechselwirkung mit dem fluorierten Substrat zu vermitteln, andererseits senkt dieser das Reduktionspotenzial des Systems durch einen milden elektronischen Beitrag ab. Damit ist eine leichte Steigerung des elektrochemischen Potentials zu erwarten. Die Verbindungen wurden zunächst durch Cyclovoltammetrie charakterisiert. Hier zeigt sich, wie erwartet, nur eine geringe Anhebung des Reduktionspotentials des Grundzustands $E_0(\text{PTA}^+/\text{PTA})$ auf einen Wert von 0,75 V für **62** bzw. 0,77 V (vs. SCE) im Falle von **63** im Vergleich zum unmodifizierten System **26** (0,73 V)

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

(cyclovoltammetrische Daten und Spektroelektrochemie vgl. Abschnitt 7.6). Auch die optischen Signaturen weisen im Falle des 4-Fluorderivats **62** keine signifikanten Abweichungen vom Stammsystem auf. Die Absorption des 3,5-difluorierten Derivats **63** weist hingegen eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums zu 280 nm auf. (vgl. Abb. 50). Weiterhin zeigt sich eine leichte Vergrößerung der HOMO-LUMO-Lücke für beide Derivate. Die optischen Eigenschaften spiegeln sich auch in den durch die *Rehm-Weller-Gleichung* abgeschätzten Reduktionspotenzialen des angeregten Zustands $E^0(\text{PTA}^+/\text{PTA}^*)$ wider. Diese steigen aufgrund des Anstiegs der HOMO-LUMO-Lücke von einem Betrag von -2,5 V des unmodifizierten Systems **26** auf bis zu -2,6 V in **63**. Damit weisen die fluorierten Derivate nach diesen Abschätzungen sogar eine leicht erhöhte Reduktionskraft auf, die möglicherweise durch einen mesomeren Beitrag der Fluorzentren zu begründen ist.

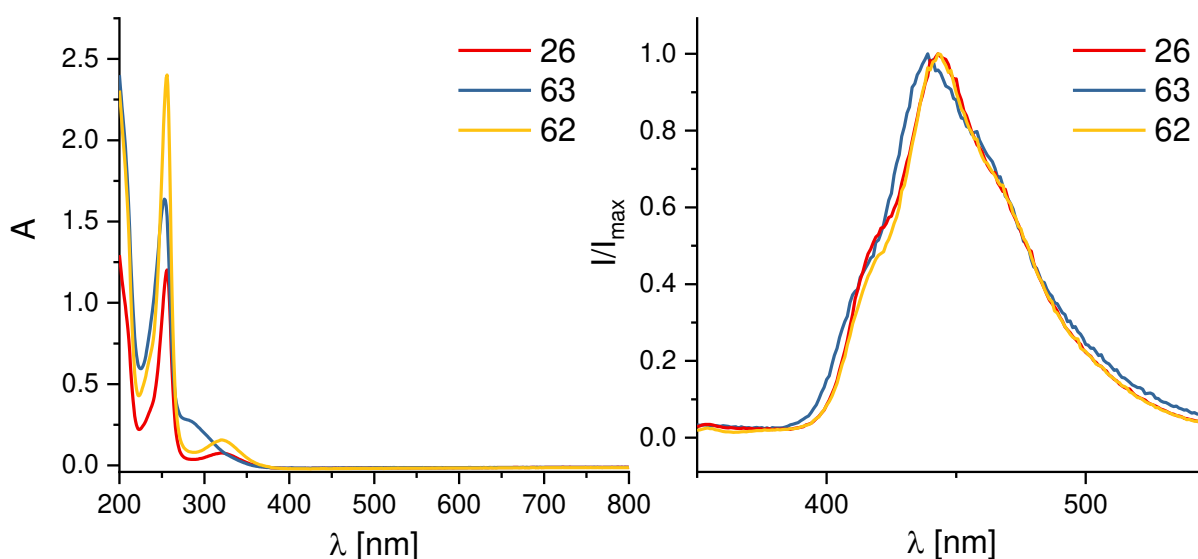


Abbildung 50: UV-VIS-Absorptionsspektren (links) und Fluoreszenzspektren (rechts) der drei Katalysatoren **26**, **62** und **63** im Vergleich.

Die beiden neu dargestellten Katalysatoren wurden auf Ihre Eignung in der entwickelten Additionsreaktion von Schwefelhexafluorid auf Ihre Reaktivität untersucht. In der Additionsreaktion von SF₆ an Diphenylethylen wird hierbei mit 41 % (**62**) bzw. 43 % (**63**) eine mit **26** vergleichbare Reaktivität (40 %) unter

identischen Reaktionsbedingungen festgestellt. Ein signifikant positiver Einfluss konnte im Rahmen der ersten Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Es wird jedoch deutlich, dass die Methode auch die Nutzung modifizierter N-Phenylphenothiazine toleriert. Die Modifikation der elektronischen Eigenschaften der Katalysatoren wurde hier jedoch vergleichsweise gering gehalten, wie der Vergleich der Absorptionsspektren und der cyclovoltammetrischen Daten zeigt. Eine größere Modifikation der elektronischen Struktur könnte hier in Zukunft eine Optimierung des Systems erlauben.

Tabelle 2: Produktausbeuten von **1-a** unter Verwendung der drei Katalysatoren **26**, **62** und **63** in der Additionsreaktion von Schwefelhexafluorid an 1,1-Diphenylethylen. (0,1 M in MeCN, SureSeal[®], 22h, 20°C).

No.	PTA	C _{substrat, 1-a}	n _{cat}	Cu(acac) ₂	λ	Ausbeute
AD-5	26	0,1 M	10 mol%	10 mol%	368 nm	40 %
AD-6	62	0,1 M	10 mol%	10 mol %	368 nm	41 %
AD-7	63	0,1 M	10 mol%	10 mol %	368 nm	43 %

4.1.6.4 Zweiwellenlängenexperimente und Temperatureinfluss

Die durchgeführten mechanistischen Studien legen aufgrund der beobachteten lichtabhängigen Löschung des Radikalkations **26⁺** das Vorliegen eines conPET-Prozesses nahe. Dieser Sachverhalt sollte sich auch in den experimentellen Ergebnissen widerspiegeln und wurde daher im direkten Vergleich zwischen Einwellenlängen- und Zweiwellenlängenexperimenten untersucht. Hierzu wurde ein Experiment durchgeführt, in welchem die Reaktionsmischung entweder bei 365 nm oder durch eine Kombination zweier LEDs bei 365 nm und 525 nm bestrahlt wurde. Es zeigte sich unter gleichen Reaktionsbedingungen eine relative Ausbeutesteigerung der Bildung des Produkts **2-a** von 53% unter Verwendung beider Anregungswellenlängen im Vergleich zur ausschließlichen Anregung bei 365 nm. Die erhaltenen Produktausbeuten stiegen von 32% auf 49% unter den gegebenen Reaktionsbedingungen der Untersuchung (vgl. Abb. 51).

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

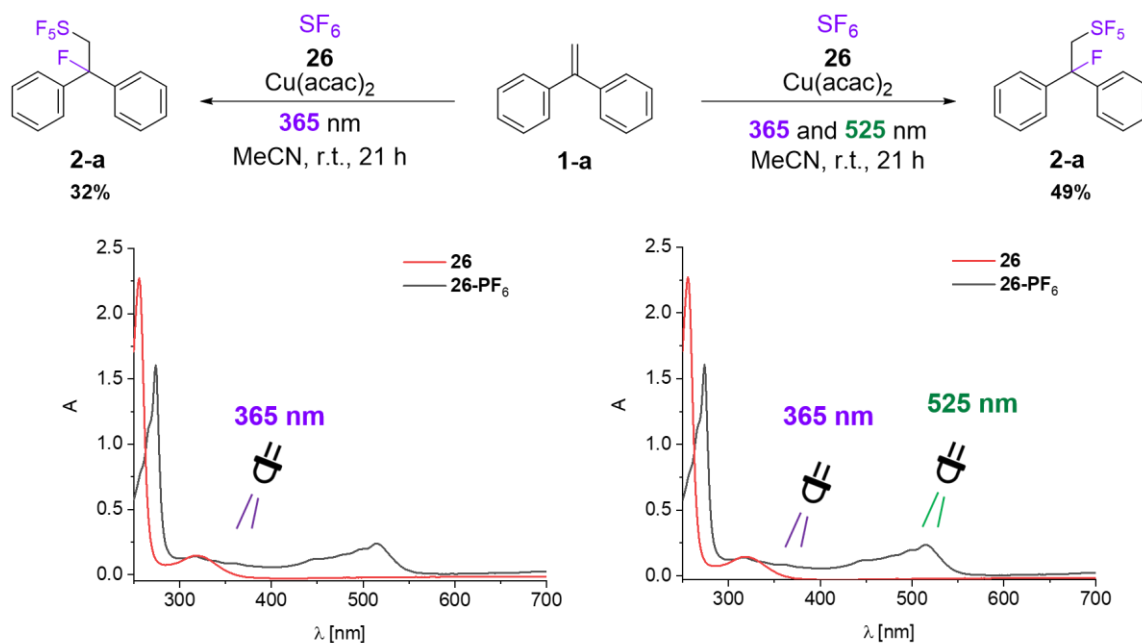


Abbildung 51: Konkurrenzexperiment unter Anregung bei 365 nm sowie unter dualer Anregung bei 365 nm und 525 nm (0,1 M Substrat, 10 mol% **1**, 20 mol% Cu(acac)₂, 16 h).

Die Experimente bestätigen den Einfluss der zweiten Wellenlänge auf den Verlauf des Experiments. Der Einfluss der Bestrahlung unter Verwendung der dualen Anregung bei 525 nm ist jedoch nur unter Verwendung von reinstem Lösungsmittel signifikant zu beobachten. Bei Verwendung von gelagertem Lösungsmittel konnte dieser Effekt nicht mehr beobachtet werden, was erneut auf die Anwesenheit von Spuren von Wasser zurückgeführt wurde. Die effizientere Anregung des Radikalkations führt hier offensichtlich zu einer Beschleunigung der Nebenreaktion und zu einer Verminderung der Ausbeute.

Die Steigerung der Ausbeute des Produkts **2-a** unter Einstrahlung bei 525 nm kann auch auf eine direkte Anregung des Kupferkatalysators zurückzuführen sein, welcher eine schwache Absorptionsbande ($\epsilon_{525\text{nm}} < 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) im Bereich zwischen ca. 500 nm und 850 nm aufweist. Aufgrund des kleinen Extinktionskoeffizienten scheint die Zuordnung des Effekts auf die direkte Anregung unwahrscheinlich, kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Direkte Konkurrenzexperimente in An- und Abwesenheit von Kupfer zeigen deutlich, dass die signifikante Steigerung der Ausbeute auch in Abwesenheit des Kupfersalzes

unter dualer Anregung zu beobachten ist. Dieser Sachverhalt schließt nicht zwingend eine Anregung des Metallkomplexes aus, zeigt jedoch den bereits beobachteten Effekt der notwendigen Vermittlung des Kupfer-(II)-salzes zur Selektivitätserhöhung. Grundsätzlich muss in komplexen Reaktionsmischungen eine Anregung eines während der Reaktion entstehenden Intermediats oder einer transienten Spezies in Betracht gezogen werden, die die Steigerung der Reaktionsausbeute bedingt. Es ist nicht auszuschließen, dass diese Effekte Beiträge zur Reaktivität des Systems leisten. In Absorptionsexperimenten mit dem Radikalkation **26^{•+}** wurde jedoch gezeigt, dass es möglich ist, das Radikalkation unter Belichtung bei einer Wellenlänge von 525 nm zu löschen. Das Auftreten eines conPET-Prozesses, der zur Steigerung der Ausbeute beiträgt wird damit sehr wahrscheinlich. Sowohl der Zusatz von Kupfersalz als auch die Belichtung bei der Anregungswellenlänge des Radikalkations **26^{•+}** in Abwesenheit von Kupfersalz führten in Experimenten zur deutlichen Erhöhung der Ausbeute. Die gewünschte bimolekulare Reaktion kann entweder durch die Stabilisierung des SF₅-Radikals **14** oder durch die schnellere Bereitstellung des Radikalkations **26^{•+}** beschleunigt werden. Die am Modellsystem 1,1-Diphenylethylen erhaltenen Ergebnisse zur Steigerung der Ausbeute können auf die Verwendung von α -Methylstyrol **1-b** übertragen werden. Die duale Anregung bei 368 nm respektive 525 nm führt hier zu einer Ausbeutesteigerung von 23 % gegenüber der Vergleichsreaktion. Die Anwesenheit von Silicapartikeln zeigt erneut die Beschleunigung einer Nebenreaktion unter dualer Anregung sowie eine Verminderung der Ausbeute des Produkts **2-b**. Auch hier wird deutlich, dass die Anwesenheit von silicatbasierten Verunreinigungen kritisch zu bewerten ist. Die Glaswand scheint aufgrund des geringen Oberflächen-Volumenverhältnisses jedoch keinen Einfluss auf das Reaktionsverhalten zu haben, wie Experimente unter Verwendung von PFA-Röhrchen zeigten. Hierdurch konnte keine Steigerung der Ausbeute erreicht werden. Die Reaktion unterliegt, wie zu erwarten, einer starken Temperaturabhängigkeit, wie Experimente unter Variation der Temperatur auf bis zu 80°C zeigen. Die Ausbeute der Reaktion vermindert sich unter Steigerung der Temperatur von 10°C auf 80°C um 75 % und beträgt damit nur noch ein Viertel der Vergleichsreaktion. Wie diskutiert führen die Änderungen der Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer bei konstanter Temperatur zu einer Änderung der

Bildungsgeschwindigkeiten der kritischen sekundären Radikale. Die optimierten Bildungsgeschwindigkeiten und stationären Konzentrationen werden durch Erhöhung der Temperatur empfindlich und inhomogen gestört und führen zur Entgleisung der TOFs der katalytisch aktiven Zyklen. Weiterhin ändert sich der Wert der freien Reaktionsenthalpien aller Prozesse bei in erster Näherung konstantem Druck wegen $dG/dT = -S$. Die Reaktionsmischung erfährt eine Beschleunigung entropisch getriebener Prozesse durch eine Erhöhung der Temperatur. Der positive Entropieterm der Fragmentierung des SF₅-Radikals bzw. Anions führt damit unter Steigerung der Temperatur primär zur Zerstörung der reaktiven Spezies. Die Addition des Radikals **14** an das Substrat weist hingegen einen negativen Entropiebeitrag auf und wird daher durch die Steigerung der Temperatur unterdrückt.

4.1.6.5 Lösungsmittelqualität

Es zeigte sich ein starker Einfluss der Qualität des verwendeten Lösungsmittels auf die Produktausbeute. So stellt der Wassergehalt einen kritischen Parameter dar, der vermutlich zur Deaktivierung des Radikalkations **26**⁺ sowie des SF₅-Radikals führt. Entsprechende Hinweise beobachtete *Barker* im Rahmen seiner Experimente zur Reduktion von Schwefelhexafluorid durch Pulsradiolyse.^[185] Die Produktausbeute bricht bereits nach einer Lagerung von wenigen Tagen unter Schutzgasbedingungen ein. Aus diesem Grund wurden *Benchmark*-Experimente mit frisch destilliertem Lösungsmittel durchgeführt. Weiterhin erwies sich der Gehalt an Molekularsiebpartikeln in SureSeal®-Lösungsmittel als relevant. Kontrollexperimente bestätigen den Trend einer gesteigerten Ausbeute unter Filtration des Lösungsmittels vor der Verwendung in der Katalyse. So wurde die Ausbeute in Anwesenheit von Spuren von Molekularsieb um bis zu 40 % vermindert. Aufgrund der hohen Bindungsenthalpie der Si-F-Bindung und der großen aktivierten Oberfläche des Zeoliths fungiert dieser vermutlich als Quencher des Fluoridanions. Die Diffusion des Reaktanden in die Poren des Zeoliths kann

unter Berücksichtigung des kinetischen Durchmessers des Moleküls von 5,5 Å ausgeschlossen werden.^[222]

4.1.6.6 Finale Optimierung der Reaktionsbedingungen und Untersuchung der Substratbreite der Reaktion

Die Screeningergebnisse zeigen eine komplexe Abhängigkeit der einzelnen Reaktionsparameter von einer Modulation der jeweils anderen Parameter und legen das Vorliegen eines komplexen, möglicherweise nicht-linearen Systems nahe. Dementsprechend liefern die durchgeführten Experimente lediglich Optimierungsmöglichkeiten eines einzelnen Parameters bei konstanten anderen Parametern. Diese jeweilige Einzeloptimierung zeigt nach der Variation der anderen Parameter teilweise gegensätzliche Trends durch die starke Verkettung der kinetischen Prozesse, wie sie für den komplexen Katalysezyklus zu erwarten ist. Die Störung eines durch einen Satz kinetischer Parameter definierten Systems durch Beschleunigung eines einzelnen Prozesses lässt damit nicht zwingend eine allgemeingültige Aussage von Abhängigkeiten und Effekten ableiten.

Eine Besonderheit der Reaktionsmischung und der enthaltenen transienten Spezies stellt das extreme Spannungsfeld zwischen stark oxidierenden Spezies wie dem SF₅-Radikal **14** sowie dem angeregten Zustand des Radikalkations **26^{•+}** einerseits, sowie stark reduzierenden Spezies, wie dem angeregten Zustand des Photoredoxkatalysators **26⁺** andererseits dar. Das gleichzeitige Vorliegen all dieser Spezies in der Reaktionsmischung ist jedoch für die Verknüpfung der postulierten katalytischen Zyklen Voraussetzung und kann nur durch feine Abstimmung der Kinetiken gelingen. Wenn die stationären Konzentrationen der beteiligten Spezies sehr gering sind, kann eine direkte Löschung der transient gebildeten Spezies weitgehend ausgeschlossen werden. Eine weitere Erklärung besteht in einer möglichen kinetischen Hemmung der stark exergonischen Löschung, die unter Berücksichtigung der *Marcus*-Theorie durch das extreme Potentialgefälle von ca. 4 V zu erwarten ist. Aus den beschriebenen Gründen ist die Veränderung der Konzentrationen der Reaktanden als kritischer Parameter zu betrachten.

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

Die besondere Eignung von Photoredoxkatalyse zur Entwicklung der beschriebenen Methode wurde an der Tatsache festgemacht, dass die lokale Reduktivität des Mediums durch die Katalysatorkonzentration präzise gesteuert werden kann. Aufgrund der alternierenden Bindungsdissoziationsenthalpien muss sichergestellt sein, dass innerhalb der Lebenszeit eines gebildeten Pentafluorsulfanylradikals keine Reaktion mit einem weiteren Äquivalent des Reduktionsmittels erfolgen kann. Der Begriff des Reduktionsmittels ist hier aufgrund der stark oxidierenden Eigenschaften des Radikals weit zu fassen. Diese Anforderung kann nicht durch klassische *bulk*-Bedingungen erfüllt werden, was die vollständige Reduktion von Schwefelhexafluorid zu den korrespondierenden Sulfiden erklärt, die auch zum Abbau des Gases verwendet wurden. Eine Erhöhung der Konzentration des Photoredoxkatalysators **26** hat dementsprechend nicht nur eine Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit des reaktiven Radikals zur Folge, sondern auch der Geschwindigkeit der Reduktion des kritischen Radikals und damit einen Einbruch der Ausbeute des gewünschten Produkts. Das Geschwindigkeitsgesetz der Kinetik kann unter Annahme eines irreversiblen Zerfalls des SF₆-Radikalanions und damit einer verschwindenden Geschwindigkeitskonstante für die Rückreaktion als

$$\frac{d[\mathbf{14}]}{dt} = k_1[C][SF_6] - k_2[SF_5][DPE^+] - k_3[C][SF_5] \quad (15)$$

Gleichung 15: Kinetisches Modell der Bildung des SF₅-Radikals.

beschrieben werden. Hierbei wird die produktbildende Reaktion des Radikals durch die Geschwindigkeitskonstante k_2 beschrieben, welche aufgrund der extremen Reaktivität und niedrigen Stabilität des Hochenergieradikals in der Größenordnung des Diffusionslimits zu erwarten ist. Unter der Annahme, dass $k_2 \gg k_{1/3}$ ist, muss die Konzentration des Katalysators möglichst gering gehalten werden, um Überreduktion zu vermeiden, während der produktbildende Term nicht direkt von der Konzentration des Photoredoxkatalysators abhängig ist. Natürlich ist dieser mittelbar abhängig, da die Bildung des Radikalkations durch

$$\frac{d[1-a^+]}{dt} = k_4[26][DPE] \quad (16)$$

Gleichung 16: Mittelbare Abhängigkeit der Bildung von **1-a⁺**.

beschrieben werden muss. Die Analyse der kinetischen Zusammenhänge zeigt, dass eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration über einen kritischen Wert zur Reduktion der Gesamtausbeute führt. Eine Erhöhung über einen Wert von 5 % bzw. 10 % hinaus führt in Einklang mit den Überlegungen zur Abnahme der Effizienz der Reaktion. Auch eine erniedrigte Katalysatorkonzentration führt aufgrund der reduzierten Konzentration des Schlüsselradikals zu einer Abnahme der Produktausbeute.

Da der Nutzen einer Steigerung der Katalysatorkonzentration ausgeschlossen werden konnte, wurde eine Erhöhung der Ausbeute durch Steigerung der Substratkonzentration erwogen. Hierbei muss insbesondere die dominante Konkurrenzreaktion, namentlich die Dimerisierung des Substratradikalkations mit dem Substrat berücksichtigt werden. Vereinfacht kann hier das folgende Geschwindigkeitsgesetz formuliert werden:

$$\frac{d[1-a^+]}{dt} = k_1[C^+][DPE] - k_2[DPE^+][SF_5] - k_3[DPE^+][DPE] \quad (17)$$

Gleichung 17: Kinetisches Modell der Bildung des Kation **1-a⁺**.

Aus diesem lassen sich bereits wesentliche Effekte ableiten. Die Erhöhung der Substratkonzentration führt zu einer direkten Erhöhung der Bildungsgeschwindigkeit des Radikalkations. Dieses geht jedoch nur linear in das Geschwindigkeitsgesetz ein. Die mechanistischen Experimente rechtfertigen die Annahme, dass die Löschung des Radikalkations durch das Substrat als vergleichsweise langsamer Prozess verstanden werden kann, was vor allem mit der

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

kurzen Lebenszeit des angeregten Radikalkations und einer damit im Vergleich zu den übrigen Prozessen ineffektiven Aktivierung des Substrats erklärt werden kann. Weiterhin wird diese Annahme durch den drastischen Einfluss des Zweiwellenlängenexperiments und den niedrigen Einfluss der Gaskonzentration auf die Reaktionsausbeute gestützt. Im Folgenden wurde dieser Prozess daher als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Produktbildung angenommen. Eine Erhöhung der Substratkonzentration führt zu einer direkten Beschleunigung der Reaktion, während die Bildung des Nebenprodukts eine effizientere Beschleunigung erfährt, da sowohl die Konzentration des Radikalkations als auch die Substratkonzentration ansteigen.

Optimierte Ausbeuten der Additionsprodukte von Schwefelhexafluorid an α -substituierte Styrole wurden schließlich unter Verwendung frisch destillierten Lösungsmittels in Kombination mit 10 mol% Cu(acac)₂ und einer dualen Anregung bei 365 nm und 525 nm erhalten. Hierbei wurden Ausbeuten des Reaktionsprodukts **2-a** von 63% im Falle des Addukts an 1,1-Diphenylethylens **1-a** sowie 27% des Produkts **2-b** unter Verwendung von α -Methylstyrol erhalten. Weiterhin wurde die Bildung von 15 % des Eliminierungsprodukts **33-b** in dieser Reaktionsmischung beobachtet (vgl. Abb. 52).

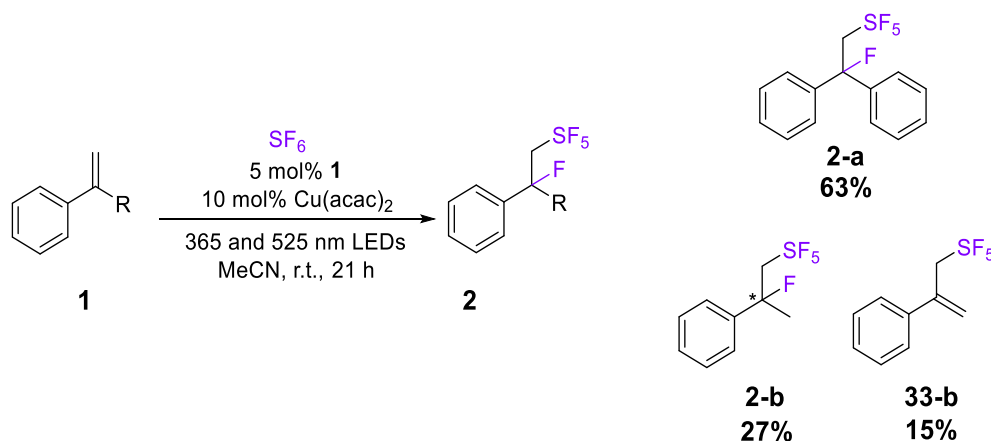


Abbildung 52: Finale Ausbeuten und Substratbreite der Reaktion nach Optimierung des Systems.

Die Verwendung weiterer Substrate wie Vinylanisol, Fluorstyrol, Trifluormethylstyrol und Styrol, aber auch nicht aktivierter Substrate, wie unaktivierten Alkenen, führte

entweder zum Ausbleiben einer Reaktivität, was auf die schlechte Oxidierbarkeit der Verbindungen zurückzuführen ist oder zur äußerst effizienten Dimerisierung dieser Alkene. Die bisher nur sehr begrenzte Substratbreite wird im Wesentlichen zwei Effekten zugeschrieben. Die Voraussetzungen einer Wechselwirkung und Aggregation in Lösung sind nur unzureichend verstanden und können nicht bzw. nur in sehr engen Grenzen *ab initio* vorhergesagt werden. Die wesentliche Rolle der Vorkoordination des Substrats an das Katalysator-Radikalkation **26**⁺ wurde oben beschrieben. Das Verständnis der zugrunde liegenden Faktoren stellt eine der wesentlichen Herausforderungen der Entwicklung zeitgemäßer Photoredoxkatalysatormethoden, insbesondere von conPET-Prozessen dar.^[223] Das Überschreiten des elektrochemischen Fensters oder das Unterschreiten der Potenziale der gekoppelten Elektronentransferprozesse führt zum Zusammenbruch der Reaktivität. Das Substratscreening zeigt, dass β -substituierte Substrate in der vorliegenden Methode ebenso wenig toleriert werden wie stark elektronenarme oder elektronenreiche Substrate. Der sterische Anspruch β -substituierter Verbindungen interferiert offenbar mit dem Angriff des Radikals an das Radikalkation. Die Anhebung des HOMO durch elektronenschiebende Substituenten scheint zu unproduktiver Oxidation des Substrats durch das Pentafluorsulfanylradikal und damit der Zerstörung der reaktiven Spezies zu führen. Eine Absenkung des LUMOs hingegen führt zur Reduktion des Substrats durch den Photoredoxkatalysator. In jedem beobachteten Fall fallen die Produktausbeuten drastisch ab.

4.1.7 Dehydrofluorierung der vicinalen SF₅-Fluoride

Im Folgenden wurde versucht die dargestellten Verbindungen **2** zur Darstellung weiterer pentafluorsulfanylierter Bausteine zu verwenden. Hierzu wurde zunächst eine Dehydrofluorierungsreaktion entwickelt, um die Substrate zum homologen pentafluorsulfanylierten Alken umzusetzen. Dehydrofluorierungsmethoden werden aufgrund der hohen Bindungsenthalpie von ca. 450 kJ/mol der Kohlenstoff-Fluor-Bindung nur selten beobachtet. Im Wesentlichen erscheinen hier zwei Zugänge sinnvoll, die auf klassischer Reaktionsführung beruhen: Einerseits kann die durch induktiven Elektronenzug stark erhöhte Acidität des α -ständigen Protons genutzt

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

werden, um durch Deprotonierung und anschließende Eliminierung des Fluoridanions durch E_{1cb}-Eliminierung das homologe Alken darzustellen. Eine alternative Strategie besteht in der Erhöhung der Abgangsgruppenqualität. Diese Strategie nutzt die hohe Fluoridionenaffinität im Bereich klassischer starker Lewisäuren, wie beispielsweise AlCl₃ (481 kJ mol⁻¹) oder BF₃ (347 kJ mol⁻¹), die den Enthalpiebeitrag des Bruchs der C-F-Bindung möglicherweise zu kompensieren vermögen. Zunächst wurde der erstbeschriebene Zugang untersucht indem das Addukt an 1,1-Diphenylethylen **2-a** mit Kaliumcarbonat und Triethylamin für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Anschließend wurden die Reaktionsmischungen NMR-spektroskopisch untersucht, um das Eliminierungsprodukt nachzuweisen. Hier zeigte sich keine Reaktion. Im Anschluss wurde der zweite Ansatz näher untersucht. Hierbei wurde die starke Lewisäure BF₃ als Etheraddukt verwendet. Es zeigte sich, dass der Zusatz von 32,3 eq. BF₃-Etherat innerhalb von 3 h in einer sehr sauberen Reaktion zur quantitativen Eliminierung von Fluorwasserstoff unter Bildung von Tetrafluoroborsäure führte (vgl. Abb. 53).

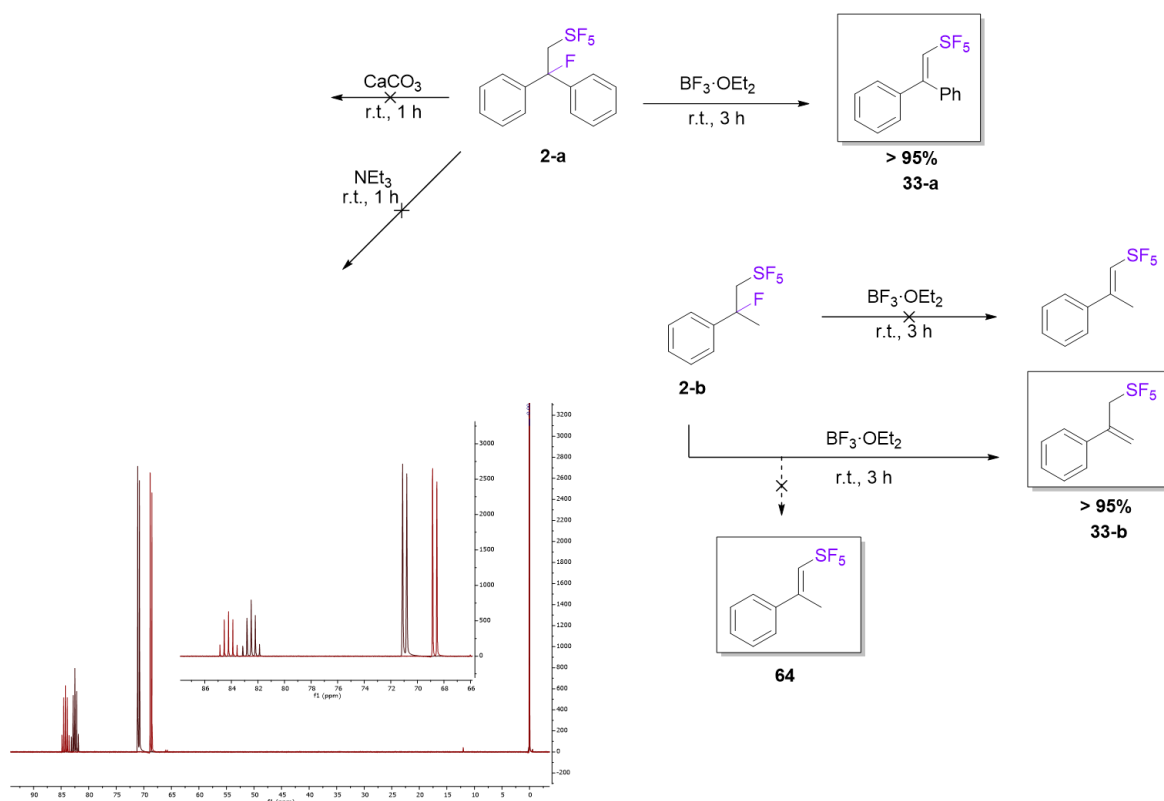


Abbildung 53: Ansätze zur Dehydrofluorierung der dargestellten Addukte **2** mittels klassischer Basen sowie BF₃-Etherat.

Diese Reaktion ist bemerkenswert, da Dehydrofluorierungen nur selten beobachtet werden. Nach thermodynamischen Überlegungen ist eine Abstraktion nur dann zu erwarten, da die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion den Bindungsbruch der starken C-F-Bindung überkompensieren sollte. Die Reaktion kann unter Atmosphäre in Chloroform durchgeführt werden und erlaubt eine saubere Transformation des Edukts ins Produkt **33-a** (vgl. Abb. 53). Im Weiteren wurde die Methode auch auf das Additionsprodukt an α -Methylstyrol **2-b** angewendet. Hierbei wurde der elektronische und sterische Einfluss der Pentafluorsulfanylgruppe auf das Substrat untersucht. Während im Falle des Addukts an **1-a** die langsame Eliminierung zum thermodynamischen *Sayzew*-Produkt erfolgen muss, ist im Falle des α -Methylstyrols die Entstehung zweier Regioisomere des Eliminierungsprodukts denkbar. Die experimentellen Ergebnisse lassen eine regioselektive Eliminierung zum *Hofmann*-Produkt erkennen. Um einen detaillierteren Einblick in die Gründe dieser Differenzierung zu erhalten, wurde eine Serie von Geometrieoptimierungen unter Rotation der CH₂SF₅-Gruppe in 10°-Schritten durchgeführt (vgl. Abb. 54).

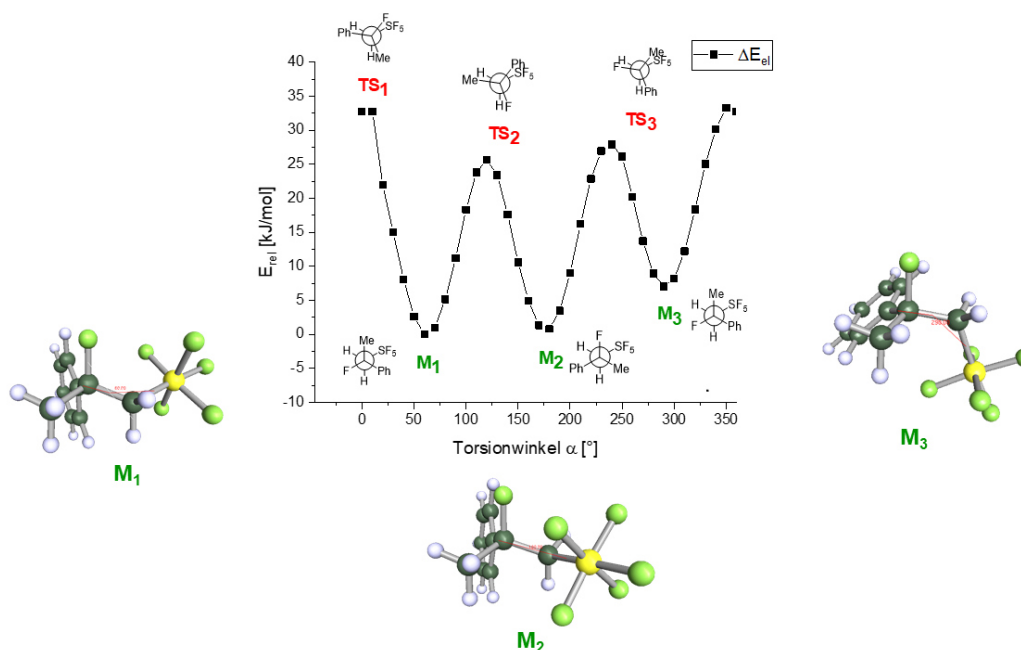


Abbildung 54: Energieprofil der Rotation um die C₁-C₂-Einfachbindung des Addukts **1-b** in Newman-Projektion. Energien der Übergangszustände (+/- 1 kJ/mol) wurden nach dem Scan des Torsionswinkels aufgrund der hinreichend kleinen Schrittweite nicht weiter optimiert. (DFT/B3-LYP/def2-TZVP/COSMO).

Hierbei zeigt sich das Auftreten zweier energetisch vergleichbarer Minima **M₁** und **M₂**, die durch eine Rotationsbarriere von ca. 26 kJ/mol getrennt werden und bei Raumtemperatur im Gleichgewicht liegen. Beide Minimumskonformationen weisen anti-periplanare Wasserstoffatome auf und erlauben damit prinzipiell eine kinetisch günstige Eliminierung zum Sayzew-Produkt **64** (vgl. Abb. 53). Eine dritte Minimumsgeometrie **M₃** wird mit 7 kJ/mol ungünstigerer Energie nach Passieren des ca. 20 kJ/mol energetisch höherliegenden **TS₃** gefunden. Bei Raumtemperatur berechnet sich hieraus unter Berücksichtigung der energetischen quasi-Entartung der beiden Minima **M₁** und **M₂** nach *Boltzmann* eine Verteilung von ca. 90:10 auf die Zustände (**M₁/ M₂:M₃**). Die beiden Minimumskonformationen **M₁** und **M₂** weisen jedoch starke 1,3-diaxiale Wechselwirkungen durch die vier äquatorialen Fluoratome auf und schirmen damit das vicinale Fluoratom ab. Der Angriff der Lewissäure wird hierdurch in den Konformationen **M₁** und **M₂** erschwert. Dieser Effekt bedingt einen kinetisch schnellen Angriff der Lewissäure nur aus der schwach populierte Konformation **M₃**, die jedoch anti-periplanar konfigurierte Protonen nur an der benachbarten Methylgruppe aufweist und damit nicht zu schneller Eliminierung befähigt ist.

4.1.8 α -Alkoxy-pentafluorsulfanylierung von Styrolen

Um weitere Informationen über den vorliegenden Reaktionsmechanismus zu erhalten und die bisher angenommenen Hypothesen auf Konsistenz zu überprüfen, wurde erwogen weitere Experimente durchzuführen, die einerseits den Mechanismus erneut prüfen und andererseits die Erweiterung der Methode erlauben. Ein kritischer Schlüsselschritt besteht in der Addition des SF₅-Radikals **14**. Die schwache Nucleophilie des Fluoridions lässt einen Angriff des gebildeten Fluoridanions innerhalb des Lösungsmittelkäfigs oder die Addition über eine konzertierte Addition des Schwefelhexafluorid-Anions nicht ausschließen. Alternativ kann eine vollständige Fragmentierung unter Trennung der beiden Reaktionsprodukte, dem Fluorid-Anion und dem Pentafluorsulfanylradikal, diskutiert werden.

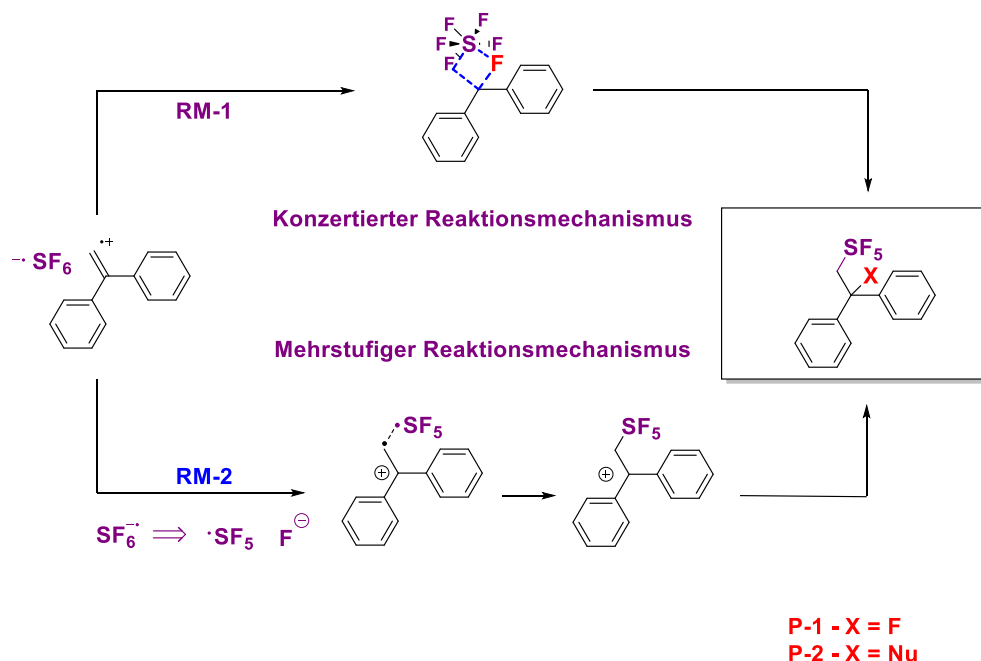


Abbildung 55: Vorgeschlagene Mechanismen der Addition des SF₆ **13** an **1-a⁺**.

Laserspektroskopische Experimente konnten keine Aussage zu einer möglichen direkten Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator **26** treffen (vgl. Abschnitt 4.1.5). Zur Bestätigung der bisherigen Datenlage wurde daher zunächst ein einfaches Konkurrenzexperiment vorgeschlagen. Bei Vorliegen eines konzertierten Additionsmechanismus **RM-1** des gestörten Schwefelhexafluorid-Anions **13**, der unter elektrostatischen und spindichte-basierten Gesichtspunkten denkbar erscheint, ist die ausschließliche Bildung des Reaktionsprodukts **P-1** durch das Auftreten eines einzigen Übergangszustands vorgegeben und liefert unabhängig vom Zusatz eines konkurrierenden Nucleophils ausschließlich **P-1**. Liegt ein zweistufiger Reaktionsmechanismus vor, hängt das Produktverhältnis zwischen **P-1** und **P-2** von der Nucleophilie des Konkurrenz-nucleophils ab. Konzentrationsabhängige Experimente zeigen dann eine Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der relativen Konzentration des zugesetzten Nucleophils. Durch die starke Solvatisierung mit Acetonitril ist mit einer stark verminderten Nucleophilie des Fluorid-Anions zu rechnen. Im Folgenden wurde daher versucht, das Intermediat durch externe Nucleophile abzufangen. Die Wahl des Nucleophils wurde unter dem Gesichtspunkt des maximalen Informationsgewinns über den vorliegenden Reaktionsmechanismus und dem Zugang zu synthetisch interessanten Strukturen getroffen. Kompatible Nucleophile müssen jedoch

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

verschiedene Voraussetzungen erfüllen. Einerseits dürfen, wie oben beschrieben, die Verbindungen nicht oxidierbar oder reduzierbar sein. Die Überlegungen legten schließlich die Wahl von sauerstoffbasierten Nucleophilen nahe. Sauerstoffzentrierte Nucleophile weisen eine höhere Nucleophilie als das solvatisierte Fluoridion auf. Die Nucleophilie kann weiter durch den Einsatz von Alkoholen deutlich erhöht werden und der Einfluss acider Protonen auf den Mechanismus kann untersucht werden. Weiter kann der Einsatz von aktivierten Alkoholen wertvolle indirekte Informationen über das Auftreten der wirkenden reaktiven Schwefelspezies geben. Während die bisher entwickelten Methoden zur Aktivierung von Schwefelhexafluorid auf der Deoxygenierung von Alkoholen basieren, die vermutlich durch die Anwesenheit des SF₅-Anions **15** induziert wird und damit, wie oben beschrieben, auf der Reaktivität des Schwefeltetrafluorids **16** basiert, fußt der im Rahmen der vorliegenden Arbeit postulierte Reaktionsmechanismus auf der Bildung des SF₅-Radikals **14**. Aufgrund der für Radikale untypischen Reaktion mit sauerstoffbasierten Nucleophilen und der stark reduzierten Empfindlichkeit gegenüber protischen Gruppen liefert die Beobachtung eines potenziellen alkoxy-modifizierten Reaktionsprodukts weitere Hinweise auf das Vorliegen eines radikalbasierten Reaktionsmechanismus. Sauerstoffzentrierte Nucleophile sollten weiterhin die stark oxidierenden Bedingungen im Reaktionsmedium tolerieren, da die Bildung der meisten Alkoxyradikale thermodynamisch ungünstig ist.

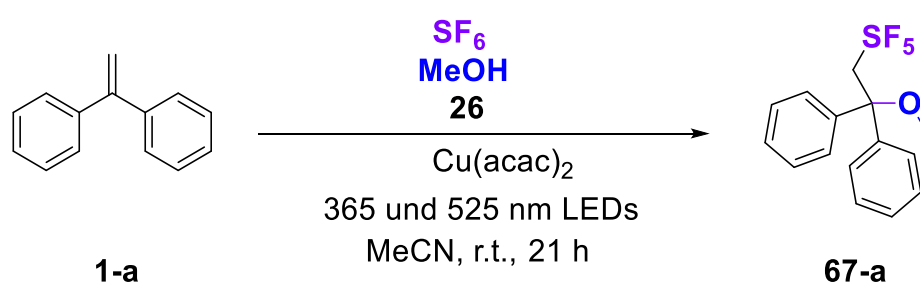


Abbildung 56: Schema der vorgeschlagenen α -Alkoxy-pentafluorsulfanylierungsreaktion.

Um zunächst Anfangsbedingungen zu erhalten, wurden 10 eq. MeOH zu Substrat **1-a** (0,1 M) und Katalysator **26** (10 mol%) in Acetonitril gegeben und die Reaktionsmischung belichtet. Es zeigte sich eine Ausbeute des gewünschten

alkoxylierten Produkts **67-a** von 25% in Abwesenheit eines Cokatalysators. Um die Ausbeute zu erhöhen, wurde zunächst erneut der Zusatz von Cu(acac)₂ **58** erwogen. (vgl. Tab. 3).

Tabelle 3: Produktausbeuten in Abhängigkeit der Variation der Substratkonzentration.

No.	C _{substrat,1-a}	n _{cat}	eq-MeOH	Cu(acac) ₂	λ	Ausbeute
AL-1	0,1 M	10 mol%	10	-	368 nm	25 %
AL-2	0,1 M	10 mol%	10	10 mol%	368 nm	44 %
AL-3	0,05 M	10 mol%	10	10 mol%	368 nm	31 %
AL-4	0,1 M	10 mol%	50	10 mol%	368 nm	45 %

Die Zugabe von Cu(acac)₂ **58** führt zu einer Steigerung der Ausbeute auf 44%. Auch hier wird der stabilisierende Einfluss des Kupferkatalysators auf die Reaktion deutlich. Eine weitere Variation der Substrat- oder Katalysatorkonzentration im für die SF₅-Bildung tolerierten Bereich von 5 - 10 mol% bzw. 0,05 - 0,1 M oder der Zusatz von bis zu 50 eq. des Alkohols führten jedoch zu keiner signifikanten Ausbeutesteigerung. Aufgrund der Ergebnisse wurde erwogen, einen alternativen Stabilisator zu untersuchen. Als geeigneter Mediator wurde im Kontext sauerstoffbasierter Nucleophile die Nutzung von Triethylboran **68** vorgeschlagen. Boran **68** kann hierbei verschiedene Funktionen erfüllen. Einerseits zeigt das Molekül die Fähigkeit zur Vermittlung von Radikalreaktionen, andererseits bildet es lewissaure transiente Borspezies, die durch hohe Fluoridionenaffinität das gebildete Fluorid effizient aus dem Reaktionsgeschehen entfernen können. Um den Einfluss von Triethylboran auf die Reaktionsmischung zu untersuchen, wurde zunächst ein Vergleichsexperiment in Abwesenheit von **68** durchgeführt und durch GC-MS untersucht. Es zeigte sich, dass die Reaktion in Anwesenheit von **68** deutlich selektiver verläuft, der Umsatz verbessert wird und die Bildung des α-fluorierten Addukts **2-a** praktisch vollständig unterdrückt wird. Die Konkurrenzsituation der angebotenen Nucleophile bestätigt einen schrittweisen Reaktionsverlauf nach **RM-2**. Der Zusatz von Methanol (2,0 eq.) zeigt die kompetitive Bildung des Methylethers an. Aufgrund der protischen Eigenschaften des Alkohols wurde ebenfalls eine Vergleichsreaktion unter Verwendung des Alkoholats durchgeführt. Hierbei erhält

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

man eine komplexe Reaktionsmischung, in der nicht nur das methoxylierte sondern auch das ethoxylierte Produkt unter massenspektrometrischer Analyse nachgewiesen wurde, das vermutlich durch direkte Aktivierung von Triethylboran gebildet wird. Die Entstehung des freien SF₅-Alkohols ist vermutlich auf *in-situ* Entschützung des primär entstehenden Ethers **67-a** zurückzuführen (vgl. Abb.57).

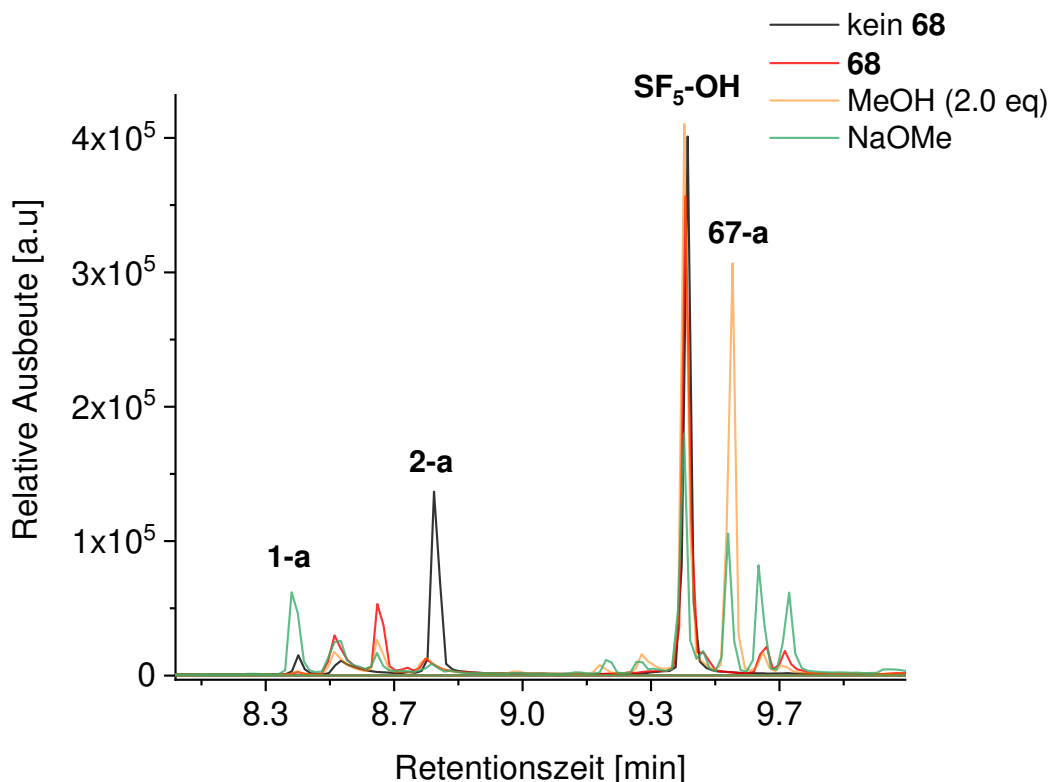


Abbildung 57: Qualitatives GC-MS-Spektrum unter Zusatz von **68** sowie Alkoholat im Vergleich.

Um die Selektivität und Effizienz der Methode unter Verwendung von Triethylboran zu erhöhen, wurde nun die Effizienz des Modellsystems optimiert. Ausgehend von initialen Reaktionsbedingungen basierend auf einer Katalysatorbeladung von 10 mol% sowie 5,0 eq. MeOH wurde unter Verwendung einer Substratkonzentration von 0,1 M in Anwesenheit von 20 mol% BEt₃ die Bildung des Produkts **67-a** in 29 % Ausbeute nach 22 h beobachtet. Unter Erhöhung der Konzentration des Alkohols auf 10 eq. konnte die Produktausbeute auf 44 % gesteigert werden. Die Ergebnisse zeigen deutlich die Konkurrenz der beiden Nucleophile um das entstehende Diphenylethylkation an. Der operierende Reaktionsmechanismus erlaubt höhere Flexibilität bei der Wahl der Nucleophilkonzentrationen. Aufgrund des hohen Überschusses des Nucleophils

kann die Dimerisierung sowie andere Nebenreaktionen effektiv unterdrückt werden. Der Zusatz externer Fluoridquellen wurde zwar auch in der oben beschriebenen Additionsreaktion untersucht, konnte jedoch keine Steigerung der Produktausbeute erzielen.

Nach Reduktion der Katalysatorbeladung auf 5 mol% sowie 5 eq. des Alkohols zeigte sich der Einbruch der Ausbeute um 10 %. Wie zu erwarten finden sich auch im vorliegenden System Hinweise, dass das System stark von den absoluten Konzentrationen der Reaktanden abhängt. Die Untersuchung der Substratabhängigkeit der Reaktion zeigt ebenfalls einen starken Einfluss auf die Effizienz der Reaktion. (vgl. Tab. 4).

Tabelle 4: Produktausbeuten in Abhängigkeit der Variation der Substratkonzentration.

No.	C _{substrat, 1-a}	n _{cat, 26}	eq-MeOH	BEt ₃	λ	Ausbeute
AL-5	0,05 M	10 mol%	10	20 mol%	368 nm	38 %
AL-6	0,10 M	10 mol%	10	20 mol%	368 nm	44 %
AL-7	0,15 M	10 mol%	10	20 mol%	368 nm	52 %
AL-8	0,20 M	10 mol%	10	20 mol%	368 nm	53 %

Die relative Ausbeute konnte nach Erhöhung der Substratkonzentration um bis zu 39 % gesteigert werden. Unter Verminderung der Substratkonzentration auf 0,05 M wird ein Einbruch der Ausbeute beobachtet, während die Steigerung der Konzentration auf 0,15 M das Erreichen eines Plateaus andeutet und eine maximierte Ausbeute von 52 % liefert. Höhere Konzentrationen an Substrat konnten die Ausbeute nicht mehr signifikant steigern (vgl. Abb. 58). Die Effizienz der Reaktion ist im unteren Konzentrationsbereich abhängig von der Konzentration des Substrats **1-a**, geht schließlich in die Unabhängigkeit über, da das Molekül nun diffusionskontrolliert mit dem Radikalkation **26⁺** reagiert und die Reaktion ausschließlich von der Konzentration des Radikalkations **26⁺** bzw. des SF₅-Radikals **14** abhängt. Weiter wurde der Einfluss von Triethylboran **68** auf die Reaktion detaillierter untersucht.

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

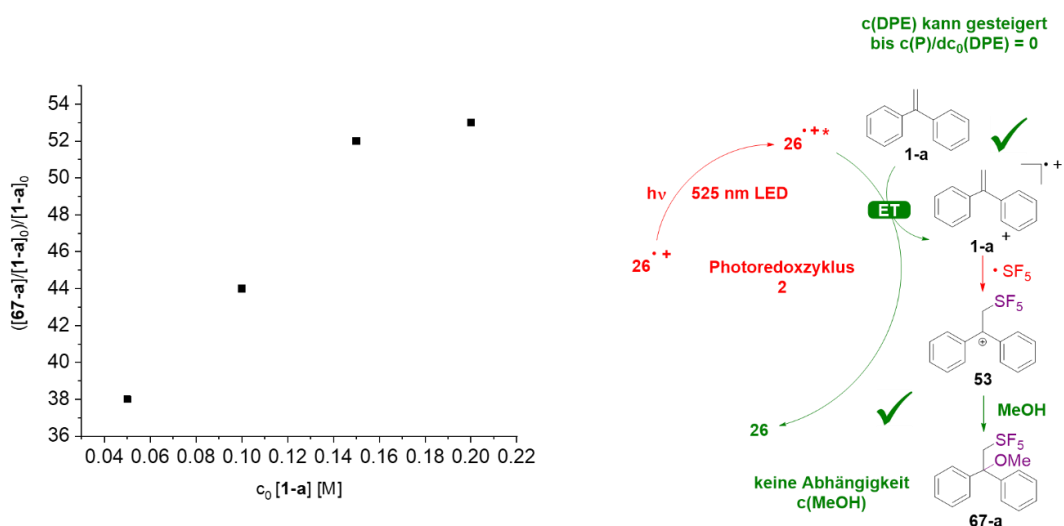


Abbildung 58: Produktausbeuten von **67-a** in Abhängigkeit der Variation der Substratkonzentration (22 h, 365 nm, 20°C).

Hierbei wurden Reaktionen in Anwesenheit verschiedener Konzentrationen von Triethylboran (TEB) durchgeführt. Triethylboran kann in verschiedenen Teilmechanismen die Reaktion beeinflussen. Hierbei steht, wie oben bereits erwähnt, einerseits die Affinität der Reaktionsprodukte zu anorganischem Fluorid im Vordergrund. Andererseits ist bekannt, dass das Molekül in Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff Radikalreaktionen initiiert. Wie oben beschrieben, konnte der selektivitätserhöhende Effekt durch GC/MS Analytik gezeigt werden (vgl. Abb. 57).

Tabelle 5: Einfluss der Borankonzentration und Kontrollexperimente (MeCN).

No.	c_{substrat}	$n_{\text{cat, 26}}$	eq-MeOH	BET ₃	λ	Ausbeute
AL-9	0,1 M	10 mol%	10	40 mol%	368 nm	30 %
AL-10	0,1 M	10 mol%	10	20 mol%	368 nm	29 %
AL-11	0,1 M	10 mol%	10	-	368 nm	25 %
AL-12	0,1 M	10 mol%	-	20 mol%	368 nm	-
AL-13	0,1 M	10 mol%	10	20 mol%	-	-
AL-14	0,1 M	-	10	20 mol%	368 nm	-

Eine Serie von Screeningexperimenten in Anwesenheit von variierten TEB-Konzentrationen unter Verwendung einer Substratkonzentration von 0,1 M zeigt jedoch nur einen schwachen Einfluss auf die Produktausbeute. Die Ausbeute

konnte unter Zugabe von 20 mol% **68** auf niedrigem Ausbeuteniveau um 20 % gesteigert werden, stagnierte dann jedoch (vgl. Abb. Tab. 5). Weitere Ergebnisse unter Verwendung höherer Substratkonzentrationen zeigen hingegen keine signifikante Steigerung der Ausbeute. Die Rolle des Borans konnte daher nicht abschließend geklärt werden. Der Zusatz von **68** wurde jedoch in folgenden Screeningexperimenten aufgrund der gezeigten Erhöhung der Selektivität berücksichtigt. Um einen analogen Reaktionsmechanismus zu sichern, wurde eine Serie von Kontrollexperimenten durchgeführt. Wie erwartet, wurde keine Produktbildung in Abwesenheit von Licht, des Katalysators oder des Alkohols beobachtet (vgl. Tab. 5). Die präparative Darstellung des Methoxyaddukts **67-a** gelingt mit bis zu 50 % Ausbeute. Auch im Falle der Alkoxylierungsreaktion wurde die Performance der beiden fluorierten N-Phenylphenothiazinderivate **62** und **63** untersucht. Hier zeigte sich ein ähnliches Ergebnis wie im Vergleich der Aktivität in der Additionsreaktion: Beide Katalysatoren zeigen eine mit dem Stammsystem vergleichbare Reaktivität von 45 % (**62**) bzw. 46% (**63**) im Vergleich zu Stammsystem **26** (50%) unter Belichtung bei 365 nm.

Tabelle 6: Produktausbeuten unter Verwendung der drei Katalysatoren **26**, **62** und **63** in der Alkoxy-pentafluorsulfanylierungsreaktion an Diphenylethylen (SureSeal[®], 16 h, 368 nm, 20°C).

No.	Cat.	C _{substrat, 1-a}	n _{cat}	eq-MeOH	BEt ₃	λ	Ausbeute
AL-15	26	0,2 M	10 mol%	10	10 mol%	368 nm	50 %
AL-16	62	0,2 M	10 mol%	10	10 mol%	368 nm	45 %
AL-17	63	0,2 M	10 mol%	10	10 mol%	368 nm	46 %

Die entwickelte Reaktion lässt sich auch auf das Substrat **1-b** anwenden und generiert das Additionsprodukt **69-a** in 29 % Ausbeute. Untersuchung der Addition weiterer Nucleophile an **1-a** und **1-b** zeigten gute bis moderate Ausbeuten im Bereich von 38 % - 17 % (vgl. Abb. 59).

Aufgrund der bisher beobachteten Orthogonalität von nicht aktivierten Doppelbindungen sowie Dreifachbindungen wurden Testreaktionen unter Verwendung von Allylalkohol sowie 3-Pentin-1-ol sowie 4-Pentin-1-ol durchgeführt.

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

In allen Fällen zeigte sich, dass sowohl terminale Doppel- und Dreifachbindungen als auch interne Alkine toleriert werden und die entsprechenden α -alkoxylierten Produkte liefern, wenn auch mit verminderten Ausbeuten, die auf Nebenreaktionen unter Bildung alternativer pentafluorsulfanylierter Verbindungen zurückgeführt werden können.

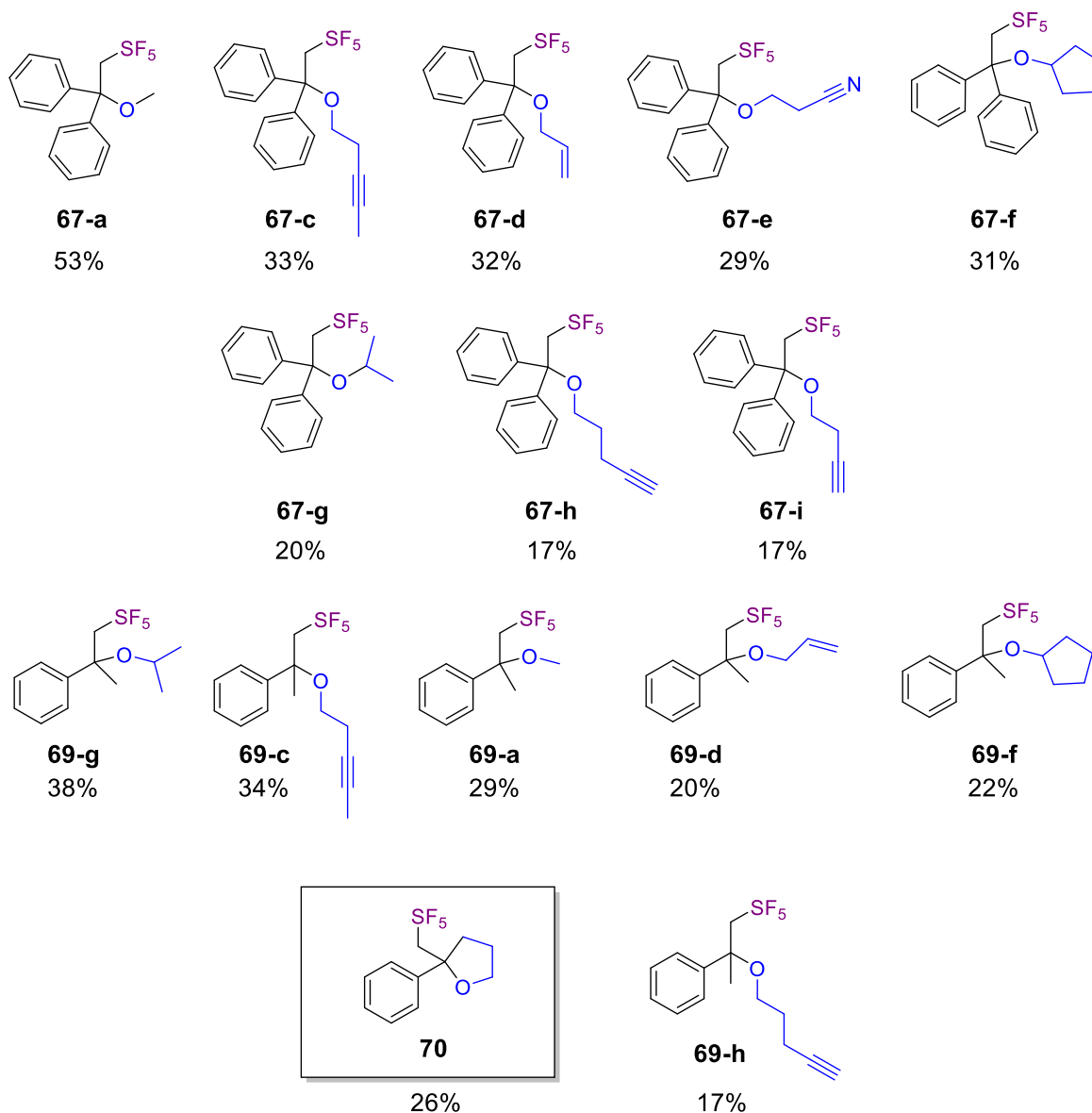


Abbildung 59: Substratbreite und Ausbeuten der Alkoxy-pentafluor-sulfanylierungsreaktion.

Unter Einsatz von cyclischen Alkinolen werden verschiedene Reaktionsprodukte erhalten. Die Verwendung von 4-Methoxyphenol und Phenol zeigt jedoch klar die

Grenze der Methode auf. Die Nutzung stark elektronenreicher Alkohole führt zur Zerstörung des Radikals durch Oxidation des Arens. Die beiden Probleme bei der Ausweitung der Methode liegen im hohen sterischen Anspruch der SF₅-Gruppe sowie in den stark oxidierenden Eigenschaften des transienten SF₅-Radikals.

4.1.9 Komplexere Pentafluorsulfanylierungstransformationen

Die Verwendung terminaler Alkynylalkohole wie 4-Pentin-1-ol und 3-Butin-1-ol zeigte die Bildung eines Hauptprodukts, das nicht in die Serie der bisherigen Reaktionsprodukte eingereiht werden konnte. Einerseits wurden die erwarteten linearen Additionsprodukte **67-h** und **67-i** gebildet. Das Hauptprodukt **71** zeigt jedoch im ¹H-NMR-Spektrum ein Pentett im Bereich ungesättigter Verbindungen bei einer chemischen Verschiebung von ca. 5,3 ppm, welches als ein vinyloges Proton mit ³J_{FH} zur SF₅-Gruppe identifiziert wurde. Die detaillierte Analyse der ¹H-¹³C-HSQC- und ¹H-¹³C-HMBC- Daten zeigt zwei Strukturelemente. Einerseits existiert eine Methylengruppe ohne weitere Protonenkorrelation. Andererseits beobachtet man einen Satz von drei Methylenheiten, die eine starke Kopplung zu den Nachbareinheiten aufweisen während die Symmetrie der Phenylgruppen erhalten bleibt. Die Strukturinformationen deuten auf die Bildung eines 7- bzw. 6-*exo-dig*-Cycliserungsprodukts hin.

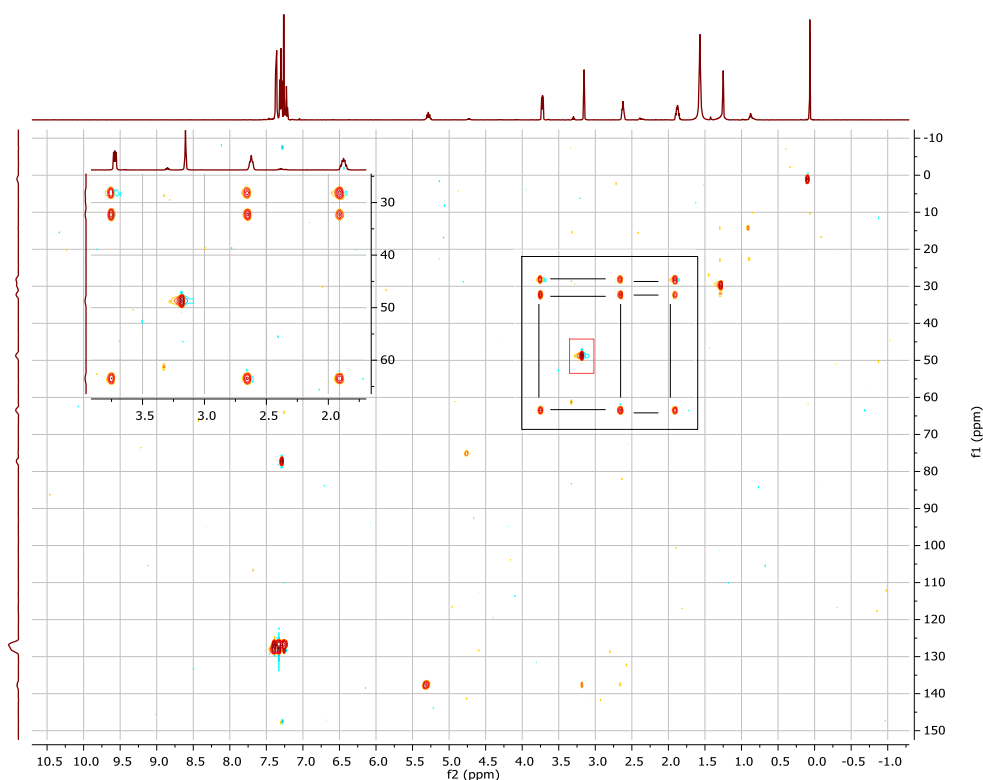


Abbildung 60: HSQC-TOCSY-Spektrum des Reaktionsprodukts **69**.

Die erhaltenen Reaktionsprodukte **71-h**, **71-i** und **72-h** deuten erneut auf das Vorliegen eines SF₅-radikalbasierten Reaktionsmechanismus hin, da, wie oben

gezeigt, eine Lokalisierung der Spindichte auf dem terminalen Kohlenstoffatom vorliegt und hier die Addition des Alkins erfolgen muss. Eine Oxidation des Alkins unter Bildung des Alkenyl-Radikalkations und anschließende Addition des SF₅-Anions scheint aufgrund des Redoxpotenzials sowie der Stabilität und der geringen Nucleophilie des SF₅-Anions des Alkenylradikals sehr unwahrscheinlich.

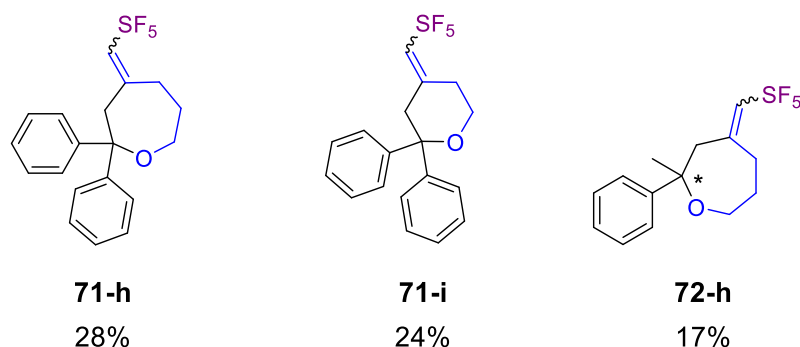


Abbildung 61: Substratbreite der dargestellten Derivate der Alkin-Alken-Additionsreaktion.

Mechanistisch kann die Bildung der Produkte durch Addition des Alkins an die Doppelbindung und anschließenden Abfang der Hydroxylfunktion durch das Radikalkation **1-a⁺** erklärt werden. Das entstehende Alkylradikal **73** kann nun intramolekular an das vorkoordinierte Alkin im Sinne einer Alkinaddition addieren (**74**) und wird schließlich durch Radikal-Radikal-Rekombination durch das SF₅-Radikal abgefangen. Andererseits ist ein intermolekulares Gleichgewicht mit finalem Anfang des Benzylkations **53** denkbar. Hierbei wird die ungünstige Isolation des Radikals aus der elektronischen Kopplung zum Ringsystem vermieden. Das erhaltene Vinylradikal **74** ist vermutlich nicht konfigurationsstabil.^[224] Aus thermodynamischer Sicht ist daher mit der Bildung einer Isomerenmischung des cis- und trans-Isomers **71-h-cis/trans** zu rechnen, die jedoch im Rahmen der Arbeit nicht nachgewiesen werden konnte. In der vorgeschlagenen Hypothese konkurrieren die beiden Prozesse der Alkinaddition und der Radikal-Radikal-Rekombination um die Spindichte des zentralen Radikalkations **1a⁺** (vgl. Abb. 62). Hierbei werden die Schlüsselintermediate **53** bzw. **73** gebildet. Um diese Hypothese zu untersuchen, wurde ein Konkurrenzexperiment unter Verwendung verschiedener Alkoholkonzentrationen erwogen. Der Effekt unter Verwendung von Substrats **1-b**

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

untersucht. Es zeigte sich ein interessantes Ergebnis von synthetischer und mechanistischer Relevanz.

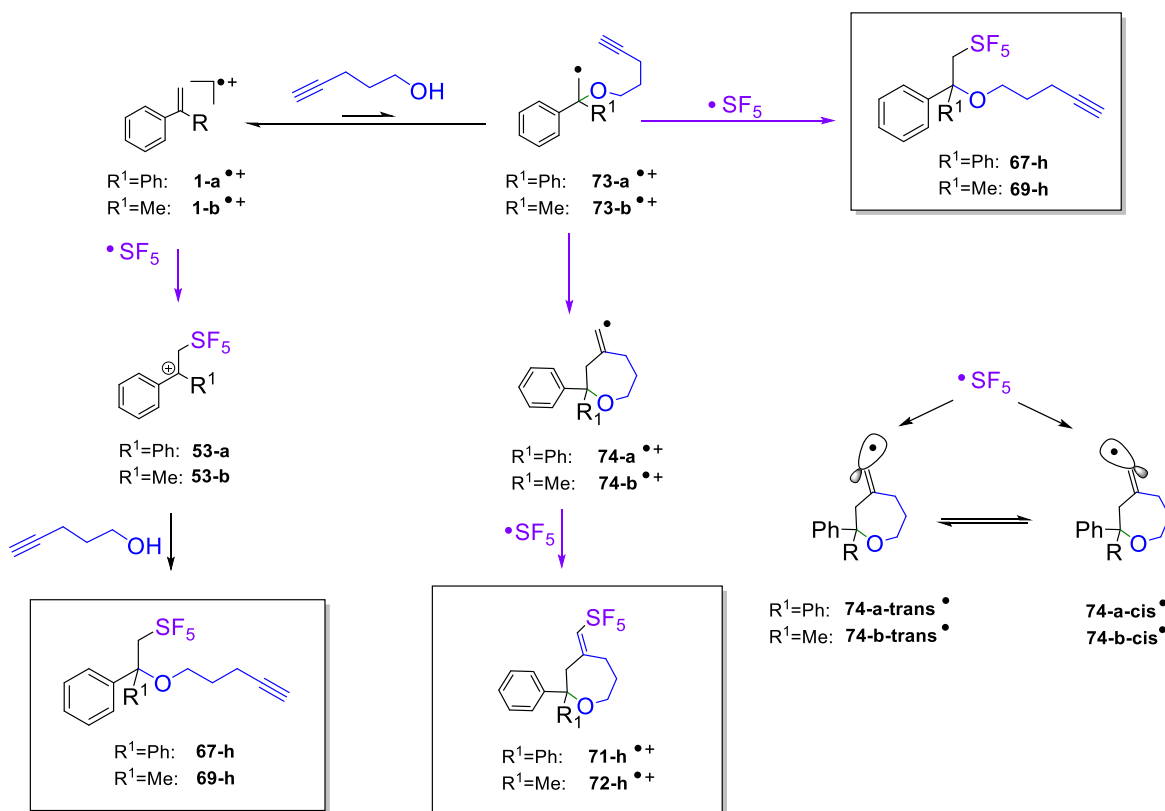


Abbildung 62: Vorgeschlagener Bildungsmechanismus des Reaktionsprodukts.

Bei Vorliegen einer Konkurrenz zwischen beiden Prozessen ist eine Abhängigkeit des Verhältnisses der beiden Produkte **69-h** und **72-h** von der Konzentration des Alkohols zu erwarten. Die Ergebnisse des Experiments bestätigen diese These und zeigen, dass das Verhältnis der Reaktionsprodukte durch die Konzentration des Alkohols variiert werden kann. Unter Verwendung von 10 eq. des Alkinols wird die Addition des konkurrierenden Alkins beschleunigt und das Gleichgewicht auf die Seite des Vinylradikals **73-b** verschoben. Die Produkte werden in einem 1:1 Verhältnis von linearem Produkt **69-h** und dem Zyklisierungsprodukt **72-h** erhalten. Wird die Konzentration des Alkins gesenkt, so verschiebt sich die Produktausbeute zu Gunsten des offenkettigen Produkts **69-h**. **72-h** wird unter Verwendung von 3,0 eq. des Alkohols nur noch zu 25 % gebildet. Das offenkettige Produkt **67-h** wird nun als klares Hauptprodukt mit 75 % gebildet (vgl. Tabelle 7). Damit erscheint die

Hypothese der späten Konkurrenz zwischen Ringschluss zu **74** oder Radikal-Radikal-Rekombination zu **67** bzw. **69** unwahrscheinlich.

Tabelle 7: Verhältnis der beiden gebildeten isomeren Reaktionsprodukte unter Variation der Alkoholkonzentration (10 mol% PTA, 10 mol% BEt₃, 0,1 M **1-b**). In der letzten Spalte ist die Gesamtausbeute beider Verbindungen berechnet.

No.	eq. Alkohol	λ_{max}	Verhältnis <i>69-h:72-h</i>	Gesamtausbeute
CYC-1	10	368 nm	50:50	34 %
CYC-2	7	368 nm	58:42	31 %
CYC-3	3	368 nm	74:26	35 %

Ein weiteres interessantes Ergebnis ist die konstante Gesamtausbeute beider Produkte. In jedem Fall beträgt die Ausbeute an pentafluorsulfanylierten Produkten 34 ± 3%. Dieses Ergebnis zeigt, dass die primäre Bildung des Radikalkations vermutlich durch die Anwesenheit des Alkohols nicht beeinflusst wird.

Die Reaktion erlaubt damit den Zugang zu komplexen pharmakologisch relevanten chiralen Verbindungen wie Oxepanen wie am Beispiel der Bildung des 4-((Pentafluor- λ^6 -sulfanyl)-methyl)-2,2-diphenyloxepan **71-h** deutlich wird, das in 28% Ausbeute erhalten wird. Oxepane stellen ein zentrales Strukturmotiv vieler mariner Naturstoffe dar und weisen vielfältige pharmakologische Aktivität auf. Beispielhaft sollen nur zwei Klassen von Naturstoffen erwähnt werden. Die Klasse der Helianane enthält ein zentrales Benzoxepan-Strukturmotiv und weist allelopathische sowie phytotoxische Aktivität auf.^[225] Sodwanone, die aus dem Schwamm *Axinella weltneri* isoliert wurden, enthalten eine dimere Ketooxepaneinheit und zeigen Antitumoraktivität in verschiedenen Zelllinien.^[226] Weiterhin wurde das Tetrahydropyran **71-i** unter Verwendung der Methode zugänglich. 3D-QSAR Untersuchungen zeigen die Aktivität von Tetrahydropyransystemen als Serotonin- und Noradrenalintransporter-inhibitoren.^[227] Die Ergebnisse zeigen beispielhaft den Zugang zu komplexen pentafluorsulfanylierten Strukturen in nur einem kaskadenartigen Reaktionsschritt. Wie oben gezeigt, toleriert die Methode eine Breite funktioneller Gruppen wie Nitrile,

Hauptteil – Addition von SF₆ an Styrole

Alkene und interne Alkine. Die dargestellten polyfunktionalisierten Moleküle können in der Zukunft in verschiedenen denkbaren chemischen Transformationen Zugang zu einer Vielfalt neuer Struktur motive wie beispielsweise den Molekülen **73** bis **79** geben (vgl. Abb. 63).

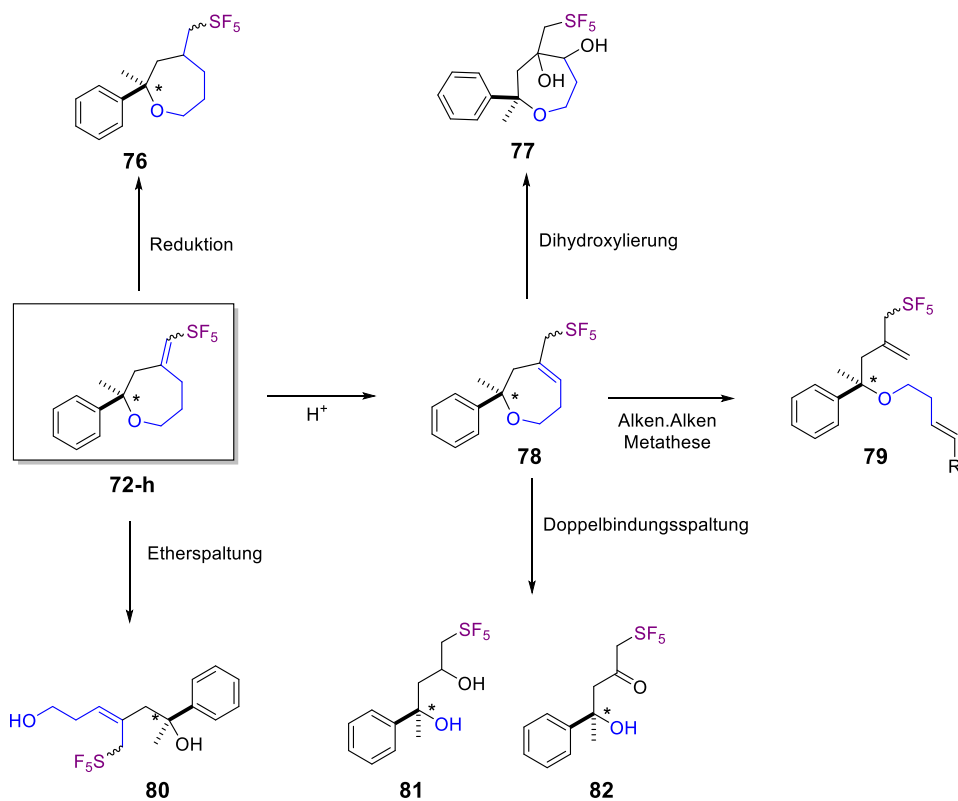


Abbildung 63: Denkbare Transformationen der Reaktionsprodukte zu sekundären Produkten.

4.2 Photoredoxkatalytische Addition von CCl₃F an Alkene

Die bisherigen Ergebnisse zeigen das Potenzial des Einsatzes der N-Phenylphenothiazine **26**, **62** und **63** in der Photoredoxkatalyse zur Aktivierung polyhalogener Moleküle. Die Nutzung von Trichlorfluormethan **22** als Substrat wurde während eines Lösungsmittelscreenings bei der Entwicklung der Pentafluorsulfanylierungschemie erwogen. In diesem Kontext wurde das von *Klauck* und *Seppelt* in klassischen Pentafluorsulfanylierungsreaktionen mit SF₅Cl **10** als Lösungsmittel verwendeten **22** untersucht.^[228] Unter Verwendung des polyhalogenierten Lösungsmittels beobachtete man keine Reaktivität unter Aktivierung von Schwefelhexafluorid jedoch dennoch eine deutliche Rotfärbung der Reaktionsmischung, wie sie für die Bildung des Radikalkations **26**⁺ beobachtet wird. An dieser Stelle wurde eine Elektronentransferreaktion unter Aktivierung des polyhalogenierten Lösungsmittels in Betracht gezogen.

Die präparative Nutzung heteropolyhalogener Moleküle ist aufgrund der schwachen Kohlenstoffhalogenbindungen erschwert. Das labile Substitutionsmuster und die intrinsische Aktivierung der Moleküle durch die eingeführten elektronenziehenden Substituenten führen zur Aktivierung des zentralen Kohlenstoffatoms. Die hohe Reaktivität der Verbindungen stellt andererseits die Möglichkeit einer interessanten Folgechemie in Aussicht. Die Einführung gemischter Halogenmuster, wie der CCl₂F-Gruppe, in organische Verbindungen legt die Grundlage für entsprechende Transformationen. Die Dichlorfluormethylgruppe erfuhr bisher im Wesentlichen im Kontext von N-Haloalkylschwefelverbindungen Interesse.^[102] Das kohlenstoffverknüpfte Strukturmotiv erfuhr jedoch bis heute keine große Aufmerksamkeit, obwohl die Verbindungen wertvolle Vorläufer zur Darstellung von Cl/F-Alkenen und weiteren Verbindungen darstellen könnten. Die geminale Chlorfluorierung organischer Moleküle ist bis heute ein kostenaufwändiges Verfahren und erfolgt im Regelfall über mehrere Synthesestufen. Unter Einwirkung milder Basen können die Eliminierungsprodukte dargestellt werden, die den Zugang zu vinylog halogenierten Verbindungen ermöglichen. Ein wesentlicher Unterschied der Fragmentierungsdynamik der beiden Radikalanionen SF₆⁻ **13** und CCl₃F⁻ **83** besteht

Hauptteil – Addition von CCl₃F an Alkene

in möglichen Zerfallskanälen sowie der Energiebilanz des dissoziativen Elektroneneinfangs. Während die Energiebilanz von Elektroneneinfang und Fragmentierung im Falle von **22** exotherm ist,^[229] weist **9** einen endothermen dissoziativen Elektroneneinfang auf.^[230] Eine wesentliche Schlüsselfrage im Kontext der Entwicklung der Pentafluorsulfanylierungschemie bestand in der Kontrolle der Selektivität der Fragmentierung des Primärprodukts. Dieses Problem rückt im Falle der Aktivierung von Trichlorfluormethan in ähnlicher Art in den Fokus. Aufgrund der im Vergleich zur starken CF-Bindung (ca. 450 kJ/mol) schwachen CCl-Bindung (ca. 339 kJ/mol), ist ein dominanter Bindungsbruch der schwachen Chlorbindung zu erwarten (vgl. Abb. 64).

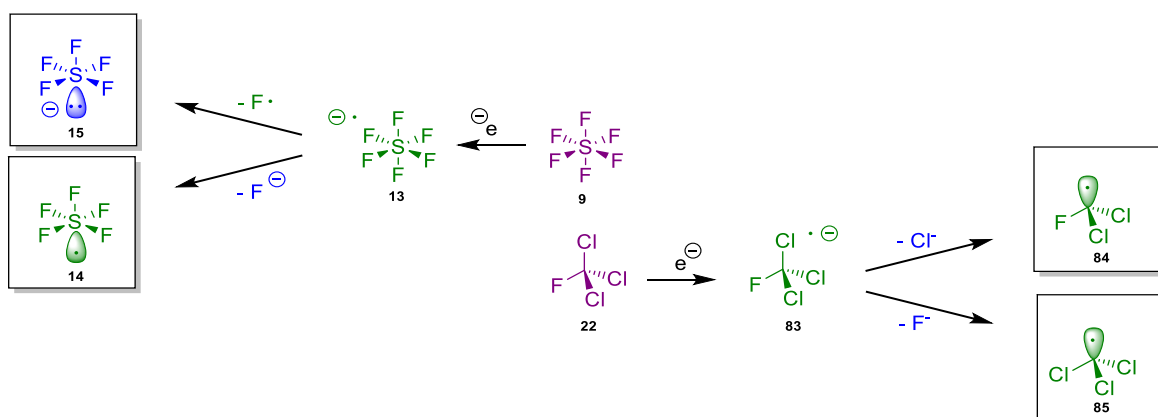


Abbildung 64: Fragmentierungskanäle für die gebildeten Radikal-anionen aus den beiden halogenierten Molekülen **9** und **22** im Vergleich. Geschlossenschalige Spezies in blau, offenschalige Spezies in grün.

Um die Umsetzbarkeit der Hypothese zu prüfen, wurde zunächst die Elektrochemie der Verbindung **22** durch Cyclovoltammetrie untersucht. Hierzu wurde die Verbindung in einem Handschuhkasten in Acetonitril elektrochemisch untersucht. Die cyclovoltammetrischen Daten zeigen ein auffällig breites irreversibles Halbstufenpotenzial bei -2,57 V vs. SCE. Dieses Potenzial kann selbst vom angeregten Zustand des Phenylphenothiazins nicht erreicht werden. Die genaue Betrachtung des Cyclovoltammogramms zeigt jedoch, dass die Reduktion bereits deutlich früher in einem Potenzialbereich von ca. -1,7 V vs. SCE einsetzt, wobei dieser Potenzialbereich durchaus durch den angeregten S₁-Zustand des N-Phenylphenothiazins erreicht werden kann.

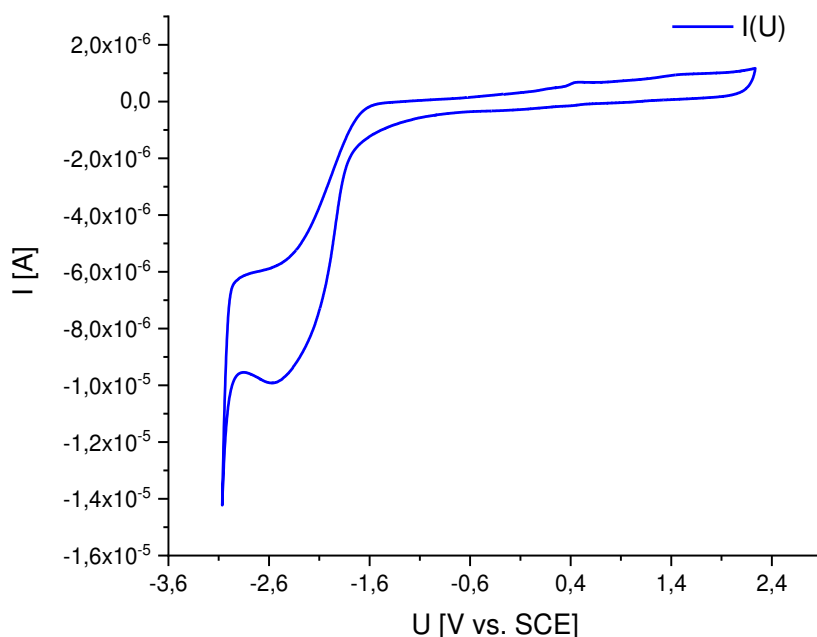


Abbildung 65: Cyclovoltammogramm des Trichlorfluormethans (**22**) in Acetonitril (0,05 M TBAHFP, $V_s = 250$ mV/s).

Zunächst wurden in einer ersten Modellreaktion erneut die Reaktionsbedingungen der Pentafluorsulfanylierungsmethode übernommen.

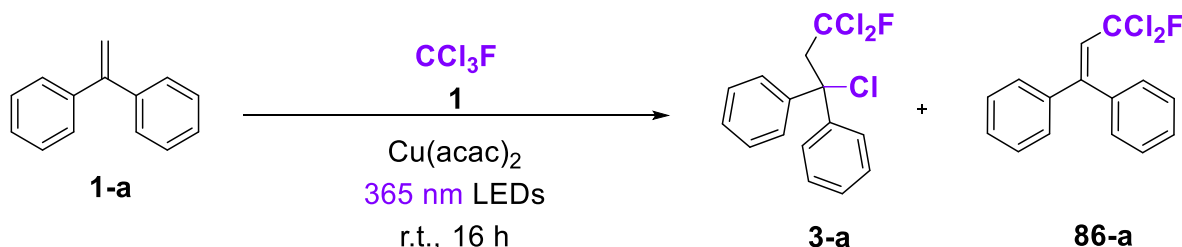


Abbildung 66: Reaktionsschema der Addition von Trichlorfluormethan an 1,1-Diphenylethylen **1-a** unter Bildung des Additionsprodukts **3-a** und Eliminierungsprodukts **86-a**.

Hierbei wurde $\text{Cu}(\text{acac})_2$ **58** als Stabilisator zugesetzt und die Reaktion zunächst in reinem Trichlorfluormethan **22** durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde durch eine LED bei 365 nm und einer Substratkonzentration von 0,1 M in Anwesenheit von 10 mol% $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in reinem Trichlorfluormethan belichtet. Es zeigte sich, dass das gewünschte Additionsprodukt **3-a** in 23 % sowie das Eliminierungsprodukt **86-a**

in 21 % Ausbeute erhalten wurden. Die erhaltene Verbindung **3-a** stellt eine hochlabile Verbindung dar, deren Isolierung im Rahmen der Arbeit nicht durchgeführt werden konnte. Eine detaillierte Strukturaufklärung zur Sicherung der erhaltenen Struktur **86-a** durch NMR-Spektroskopie erwies sich aufgrund der Vielzahl der in der Verbindung enthaltenen Chlorsubstituenten anspruchsvoll. Das im HMBC-Spektrum erkennbare quarternäre Kohlenstoffatom kann eine Zyklisierung des Substrats oder den Austausch eines Chlorsubstituenten durch einen quadrupolaren Kern bedeuten. Das nächstentfernte Proton befindet sich vier Bindungen entfernt, wodurch die 4J -Protonenkopplung sehr klein wird. Die detaillierte Strukturanalytik basiert daher auf der Verwendung von ^{19}F - ^{13}C -Korrelationsmethoden. Die beiden Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl weisen einen Kernspin von $I = 3/2$ und daher ein Quadrupolmoment auf. Aufgrund der geringen Symmetrie des Moleküls **86-a** verschwinden die Tensoren jedoch nicht, weshalb eine schnelle Relaxation zu beobachten ist. Aufgrund der Isotopenverteilung in einer natürlichen Chlorprobe von ^{35}Cl und ^{37}Cl sollte jedoch eine Isotopenverschiebung der Kernresonanzfrequenzen der umgebenden Kerne zu beobachten sein, der im Falle einer hinreichenden Größe eine Information über die Anzahl an koppelnden Chloratomen liefern kann. Die direkte $^1\Delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverschiebung liegt im Bereich von -0,1 Hz bei einer Spektrometerfrequenz von 25 MHz und kann nur schwierig aufgelöst werden.^[231] Die $^2\Delta^1\text{H}$ -Isotopenverschiebung liegt im Bereich von -0,04 Hz bis -0,08 Hz, weshalb eine Auflösung des naheliegenden $^3\Delta^1\text{H}$ ausgeschlossen werden kann.^[232] Das geminale Fluoratom bietet jedoch einen weiteren Kern, der als Sonde für die Auflösung eines Isotopenmusters fungieren kann. Die $^2\Delta^{19}\text{F}$ -Isotopenverschiebung liegt im Allgemeinen im Bereich von $^2\Delta^{19}\text{F} = -4 - -8$ ppb und für **22** bei $^2\Delta^{19}\text{F} = -6,5$ ppb bzw. 3,25 Hz bei einer Spektrometerfrequenz von 500 MHz.^[233] Dieser Frequenzunterschied kann aufgelöst werden und als Indikator für die Anzahl koppelnder Chlorsubstituenten verwendet werden. Am Beispiel von **22** wurde ein ausgeprägter Isotopeneffekt nach modifizierter Prozessierung des Signals im ^{19}F -NMR Spektrum beobachtet. Die beobachtete Frequenzdifferenz der $\text{C}^{35}\text{Cl}_3\text{F}$ und $\text{C}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}_1\text{F}$ beträgt ca. 3 Hz. Die Intensitätsverteilung bei 3 anwesenden Chlorisotopen beträgt 27:27:9:1, bei 2 Chlorisotopen 9:6:1 und bei einem Chlorisotop 3:1. Diese Isotopenverteilung wurde beobachtet, um die Anzahl der quadrupolaren Chlorsubstituenten zu bestimmen.

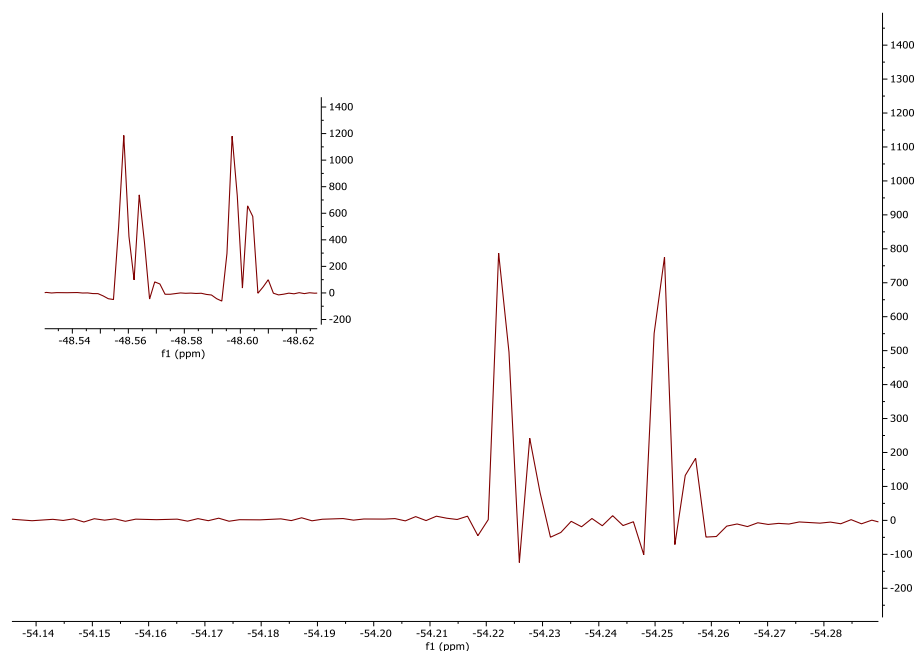


Abbildung 67: Isotopenmuster im Verhältnis 9:6:1 der CCl_2F -Einheit (links) sowie 3:1 der CCIF -Einheit (rechts).

Das Produkt **86-a** weist eine charakteristische $^1J_{\text{CF}}$ – Kopplungskonstante von ungefähr 303 Hz auf, die im erwarteten Bereich für CCl_2F -Verbindungen liegt. Im ^{19}F - ^{13}C -HMBC erkennt man Korrelationen zum Methinkohlenstoff bei einer $\delta^{13}\text{C} = 127$ ppm mit $^2J_{\text{CF}} \sim 20$ Hz. Weiter beobachtet man eine ^{19}F -Kopplung zum Brückenkopfkohlenstoffatom mit $^3J_{\text{CF}} \sim 2$ Hz. Die erhaltenen NMR-spektroskopischen Daten stehen damit im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur des Moleküls.

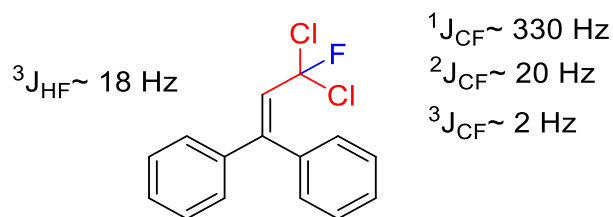


Abbildung 68: NMR spektroskopische Parameter des Addukts **86-a**.

4.2.1 Mechanistische Untersuchungen

Analog der Addition von Schwefelhexafluorid wurde zunächst der folgende Reaktionsmechanismus vorgeschlagen (vgl. Abb. 69).

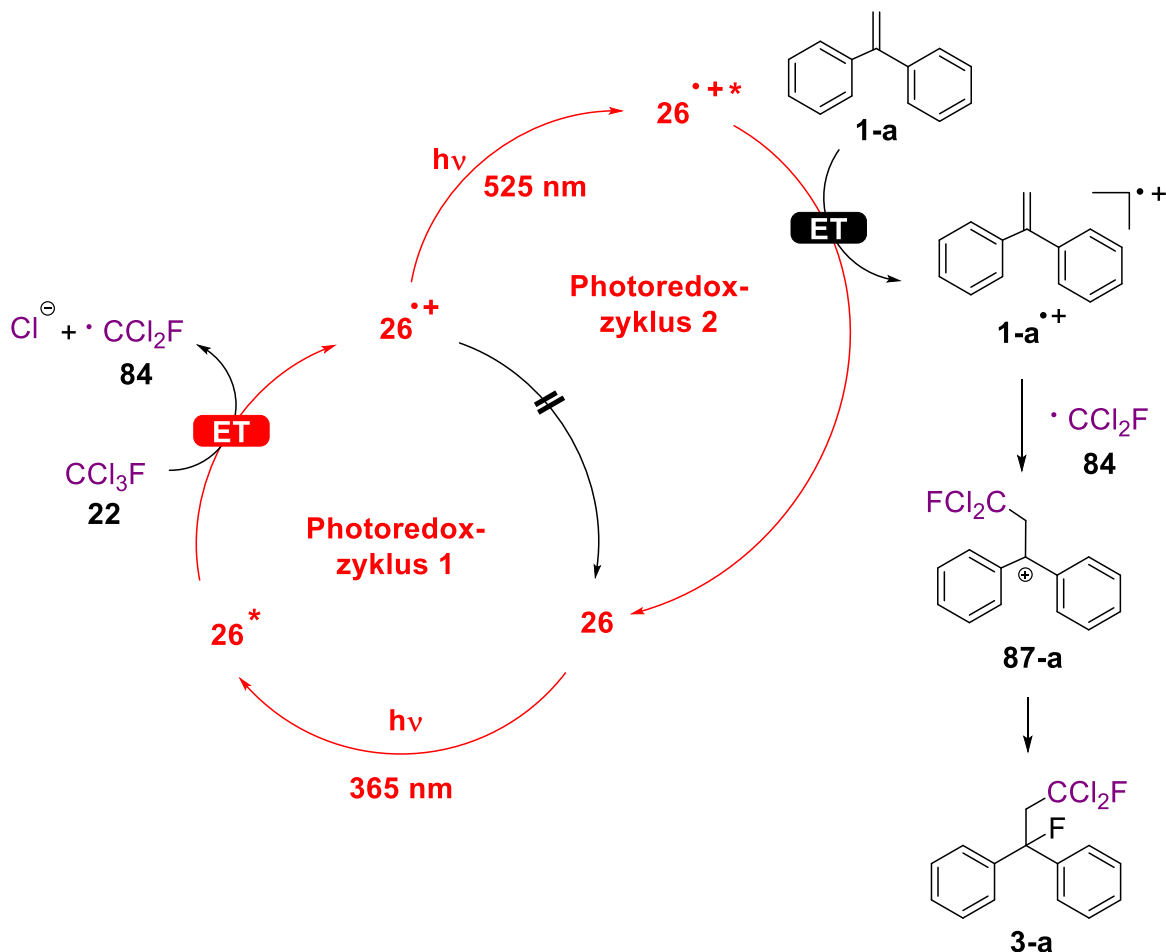


Abbildung 69: Postulierter Reaktionsmechanismus der Addition von CCl_3F des hochreaktiven CCl_2F -Radikals.

Um den Mechanismus der entwickelten Reaktion zu studieren, wurde der erste Elektronentransferprozess auf **22** zunächst durch stationäre Absorptionsspektroskopie untersucht. Hierzu wurde der Photoredoxkatalysator in Acetonitril gelöst und in Anwesenheit des Quenchers **22** UV-VIS-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich keine Änderung der Signatur des Katalysators in Abwesenheit von Licht. Unter Anregung der Reaktionsmischung bei 365 nm zeigte sich nach wenigen Sekunden eine auffällige Rotfärbung. Die spektroskopische Analyse der Reaktion zeigte wie zuvor im Falle des Schwefelhexafluorids die Signatur des Radikalkations $26^{\cdot+}$ mit Absorptionsmaxima im Bereich von 515 nm

sowie 771 nm. **22** erwies sich damit in diesen Experimenten als effizientes Quenchemolekül.

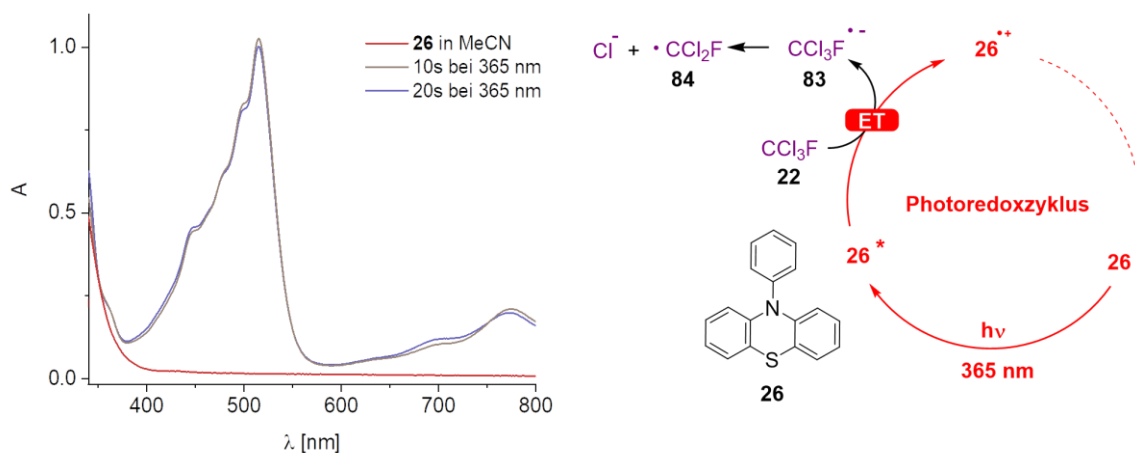


Abbildung 70: UV-VIS-Absorptionsspektroskopie von **1** in Acetonitril und Löschung durch CCl_3F **22**.

Die Effizienz des Löschprozesses wurde im Anschluss durch Löschexperimente untersucht und die Konzentrationsabhängigkeit bestimmt. Hierbei wurde im Äquivalentbereich von 5 eq. bis 1250 eq. des Quenchers **22** Stern-Vollmer-Verhalten gefunden. Die Stern-Vollmer-Konstante K_q wurde zu $K_q = 59,7 \text{ L } \mu\text{mol}^{-1}$ bestimmt.

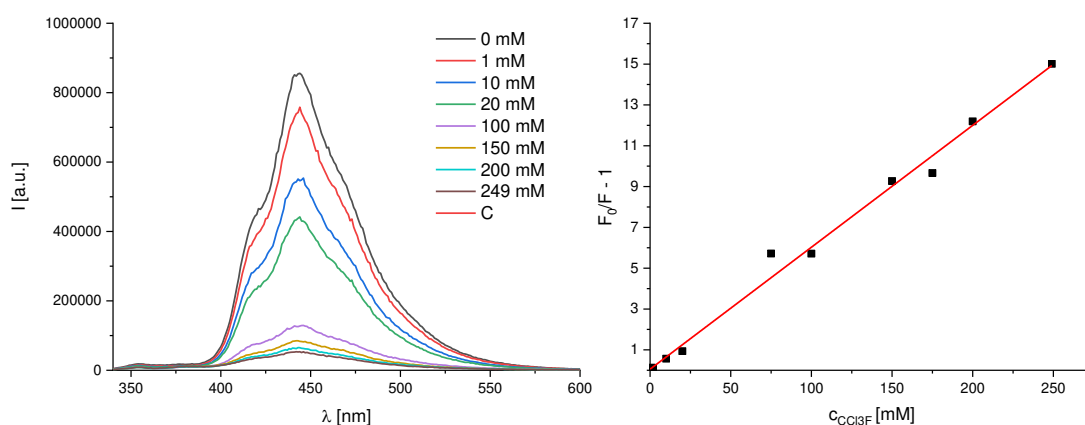


Abbildung 71: Stern-Vollmer-Plot des Quenchingprozesses des angeregten Zustands des **26** durch **22** mit einer Stern-Vollmer-Konstante von $K_q = 59,7 \text{ L } \mu\text{mol}^{-1}$.

Die Differenzierung zwischen einem analogen Reaktionsmechanismus über die Oxidation des Substrats durch das Radikalkation des Katalysators $\mathbf{26}^+$ oder einem primitiven Additionszyklus des Radikals $\mathbf{84}$ an das Substrat $\mathbf{1-a}$ kann im Rahmen eines Dunkelexperimentes untersucht werden. Der Löschrisschritt des Radikalkations $\mathbf{26}^+$ ist im Falle des SF_5 -Radikals wie oben gezeigt vermutlich primär ein photonenabhängiger Prozess. Erzeugt man nun das reaktive CCl_2F -Radikal $\mathbf{84}$ in Lösung, so kann die Abhängigkeit der Addition des Radikals an die Doppelbindung im Rahmen einer Dunkelreaktion geprüft werden. Erfolgt die Löschung auch im Dunkeln nach Zugabe des Substrats, so kann von einer direkten Addition des Radikals an die Doppelbindung ausgegangen werden. Im Rahmen dieses Löschesperiments wurden Hinweise erhalten, die einen primitiven Reaktionsmechanismus andeuten. Zunächst wurden das CCl_2F -Radikal $\mathbf{84}$ sowie das Radikalkation $\mathbf{26}^+$ durch Anregung einer Lösung von $\mathbf{26}$ und $\mathbf{22}$ in Acetonitril bei 368 nm in Abwesenheit des Substrats erzeugt. Anschließend wurde Substrat $\mathbf{1-a}$ zugegeben und die Änderung der Absorption in Abwesenheit von Licht beobachtet. Auffällig ist hier ein asymptotischer Verlauf des Löschrisses nach Zugabe von $\mathbf{1-a}$ (vgl. Abb. 72).

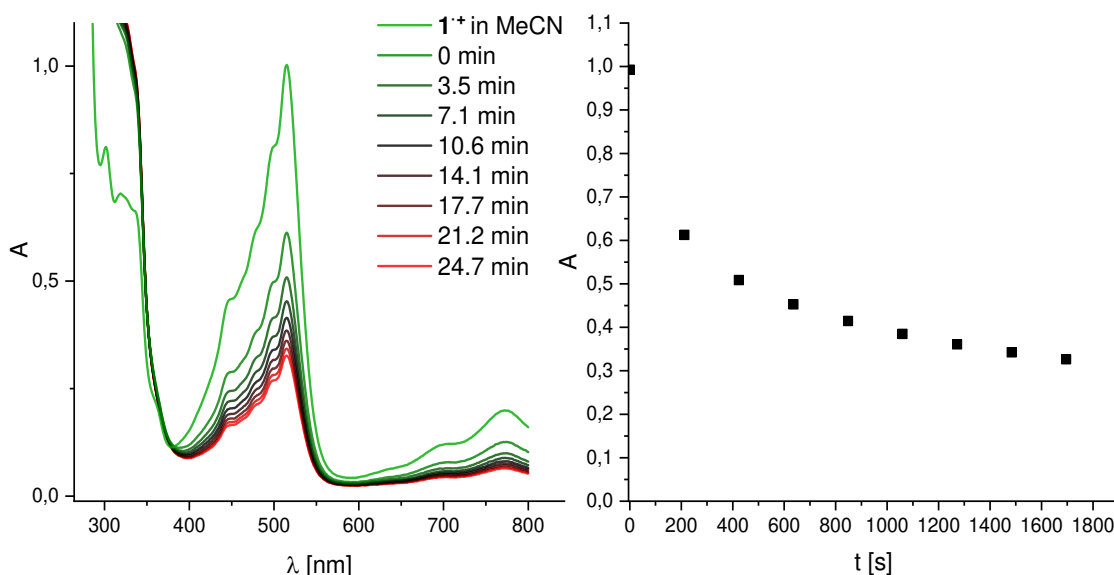


Abbildung 72: Kinetik der Dunkelreaktion nach Bildung des Radikalkations $\mathbf{26}^+$ und von CCl_2F -Radikalen $\mathbf{84}$ durch *in-situ* Reduktion von $\mathbf{26}$ mit $\mathbf{22}$ ($c = 200 \mu\text{M}$) nach Zugabe des Quenchers $\mathbf{1-a}$ ($c = 11,4 \text{ mM}$, $t = 0 \text{ min}$).

Die Zugabe eines massiven Überschusses von 57 eq. des Quenchers führte auch im Dunkeln nur zu einer partiellen Reduktion der Signatur des Radikalkations sowie dem Auftreten eines sehr schwachen Absorptionsmaximums im Bereich von 325 nm, das weder der Feinstruktur des Radikalkations **26^{•+}** bei 318 nm noch **26** zugeordnet werden konnte. Die Beobachtungen deuten das thermische Abklingen der erzeugten Radikale in Lösung an. Nach thermischer Addition des Radikals an die Doppelbindung und Rückelektronentransfer erfolgt die Löschung des Radikalkations **26^{•+}** und strebt nach Abklingen der in Lösung verfügbaren Radikale gegen einen Grenzwert bei einer optischen Dichte von ca. 0,3. Diese Beobachtung weist auf die Einstellung eines Gleichgewichts über einen Zeitraum von 30 min hin (vgl. Abb. 72).

4.2.2 Optimierung der Reaktionsbedingungen

Eine Serie von Kontrollreaktionen in Abwesenheit des Photoredoxkatalysators unter Belichtung und in Abwesenheit von Licht zeigten keine Bildung des Produkts.

Tabelle 8: Übersicht über durchgeführte Kontrolleexperimente (16h, 20°C, 368 nm).

No.	C _{substrat. 1-a}	n _{cat,26}	CCl ₃ F:MeCN	λ	Ausbeute
TCF-1	0,1 M	5 mol%	1:1	368 nm	55 %
TCF-2	0,1 M	5 mol%	1:1	-	-
TCF-3	0,1 M	-	1:1	368 nm	-

Die beiden Kontrolleexperimente **TCF-2** und **TCF-3** zeigen, dass es sich bei der untersuchten Reaktion um eine photoabhängige Reaktion handelt. Zunächst wurde der Einfluss des Radikalstabilisators untersucht. Es zeigte sich, dass die Reaktion in Abwesenheit des Kupferkatalysators eine Ausbeute von 55% des reinen Eliminierungsprodukts lieferte. Dies deutet darauf hin, dass die Anwesenheit des Kupferkatalysators die Eliminierung des primären Produkts unterbindet. Aufgrund der Labilität des Produkts **3-a** wurde versucht die Reaktion direkt auf die Bildung des Eliminierungsprodukts **86-a** zu optimieren. Im Weiteren wurde ein Lösungsmittelscreening durchgeführt. Hierbei wurde das Verhältnis von **22** zu Acetonitril zwischen einem Verhältnis von 1:4 bis zu einem Verhältnis von 3:1

Hauptteil – Addition von CCl₃F an Alkene

variiert. Es zeigte sich, dass die Ausbeute von 46 % (**TCF-4**) auf bis zu 57 % bei Erhöhung des Trichlorfluormethananteils im Lösungsmittelgemisch auf 2:1 anstieg (**TCF-5**). Eine weitere Erhöhung des Trichlorfluormethananteils führte zu einer Verminderung der Ausbeute. Aufgrund der gewünschten Einsparung von **22** als ozonschädigendem Stoff kann die Reaktion auch unter einem Ausbeuteverlust von ca. 10-20% mit 20% **22** in Acetonitril durchgeführt werden. Die Nutzung eines Anteils von 5 % (5,38 eq.) CCl₃F **22** im Lösungsmittelgemisch liefert noch 55 % Ausbeute unter Verwendung von 10 mol% Katalysator (**TCF-6**). (vgl. Tabelle 9).

Tabelle 9: Optimierung der Reaktionsbedingungen mit **1-a** sowie **26** (16h).

No.	C _{substrat. 1-a}	n ₂₆	CCl ₃ F:MeCN	λ	Temperatur	Ausbeute
TCF-4	0,1 M	5 mol%	1:4	368 nm	20°C	46 %
TCF-5	0,1 M	5 mol%	2:1	368 nm	20°C	57 %
TCF-6	0,2 M	10 mol%	1:19	368 nm	30°C	55 %
TCF-7	0,1 M	10 mol%	1:1	368 nm	20°C	88 %
TCF-8	0,05 M	5 mol%	1:1	368 nm	20°C	94 %

Unter kontinuierlichen Flussbedingungen spielt der Einsatz des Reagenzes **22** in hohem Überschuss erneut keine Rolle. In diesem Falle kann das Reagenz aufgrund seines niedrigen Siedepunkts von 23,8°C abdestilliert und dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt werden. In Anwesenheit des großen Überschusses des Quenchers **22** ist ein zweiter Elektronentransfer auf das Substrat sehr unwahrscheinlich.

Unter Variation der Substratkonzentration zeigte sich, dass die Ausbeute des Produkts **86-a** bei Erniedrigung der Konzentration des Photoredoxkatalysators von 5 mol% auf 3 mol% auf eine Ausbeute von 55 % auf 42 % reduziert wurde. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration auf 10 mol% führte zu einer optimierten Ausbeute von 88 %. Eine Erniedrigung der Substratkonzentration konnte die Produktausbeute auf 94 % erhöhen (**TCF-8**). Auch hier ist derselbe Effekt wie im Falle des Schwefelhexafluorids zu beobachten. Eine Erhöhung der Substratkonzentration vermindert die Produktausbeute durch die Initiation von Nebenreaktionen wie Dimerisierung und Polymerisation auf 29 %. Die erhaltenen

Ergebnisse zeigen deutlich, dass die relative Konzentration aus Photokatalysator und Substrat eine entscheidende Rolle für einen effektiven Abfangprozess spielt. Optimale Bedingungen wurden unter Erhöhung der Temperatur auf 30°C und unter Verwendung von 10 mol% Katalysator und einer Substratkonzentration von 0,1 M (3:1 CCl₃F:MeCN) nach 16 h erhalten (>95%). Auch die Aufreinigung des Produkts **86-a** gestaltete sich schwierig, da das Reaktionsprodukt äußerst empfindlich gegenüber Nucleophilen und Wasser ist. Aus diesem Grund gelingt weder die Reinigung durch Säulenchromatographie noch durch HPLC, da sich das Produkt unter Kontakt mit konventionellen stationären Phasen zersetzte. Die sehr saubere Reaktion und die höhere Polarität der Katalysatorzersetzungsprodukte erlaubte schließlich eine Verteilung zwischen Hexan und Propylencarbonat, um **86-a** in gereinigter Form zu erhalten. Die Variation der Anregungswellenlänge zu 405 nm zeigte dem Absorptionsprofil des Katalysators entsprechend keine Verbesserung der Ausbeute.

4.2.3 Substratscreening

Die Reaktion wurde nun auf verschiedene weitere Substrate ausgeweitet. Zunächst wurde das bereits in der vorigen Reaktion untersuchte α -Methylstyrol **1-b** als Substrat verwendet. Das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung weist ein komplexes Kopplungsmuster auf, das auf die Bildung des Additionsprodukts hinweist. Nach der Reinigung des Produkts durch Säulenchromatographie wurde jedoch lediglich das Eliminierungsprodukt **86-b** in einer Ausbeute von 42% erhalten. Das Eliminierungsprodukt wurde jedoch in der Reaktionsmischung unmittelbar nach der Reaktion nicht gefunden. Hier scheinen zunächst die beiden Enantiomere der Additionsreaktion **3-b** an das Substrat gefunden zu werden, die im Laufe der Aufreinigung einer Eliminierung zum Produkt **86-b** unterliegen (vgl. Abb. 73). Interessanterweise weist die Reaktion eine weitere Substratbreite auf als die analoge Addition von Schwefelhexafluorid. So konnte auch 2-Vinylnaphthalin **3-c** in guten Ausbeuten von 58 % zum Addukt **4-c** umgesetzt und isoliert werden. Weiterhin wird das Additionsprodukt an Cyclohexadien **3-d** in moderaten Ausbeuten erhalten. Das Additionsprodukt an Cyclohexadien **4-d** wurde als Gemisch zweier Stereoisomere **4-d-cis** und **4-d-trans** in einer Ausbeute von 30 % erhalten.

Hauptteil – Addition von CCl₃F an Alkene

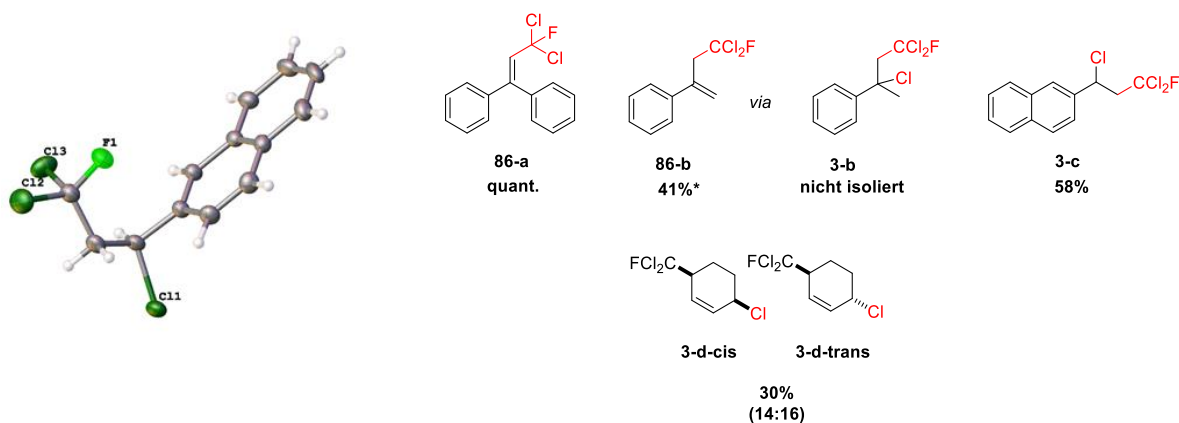


Abbildung 73: Substratbreite der Additionsreaktion von Trichlorfluormethan an ungesättigte Verbindungen sowie XRD-Struktur des Additionsprodukts an 2-Vinylnaphthalin **3-c** (durchgeführt von *Dr. Olaf Fuhr*).

Die Charakterisierung der erhaltenen Additionsprodukte an Cyclohexadien zeigt ausschließlich die Bildung der beiden 1,4-konfigurierten Isomere **3-d-cis** und **3-d-trans**. Dieses Ergebnis zeigte die Bildung eines Allylradikals an, das aus elektronischen und sterischen Gründen vom Halogenid-Anion in der entfernten 4-Position abgefangen wird. Im ¹H-¹H-COSY lässt sich zunächst feststellen, dass das CCl₂F-tragende Kohlenstoffatom eine Korrelation zu einem vinylogem Doppelbindungsproton zeigt, während der halogentragende Kohlenstoff Korrelation zum korrespondierenden zweiten Vinylproton zeigt. Beide zeigen keine Kreuzsignale zueinander, was Hinweise auf eine 1,4-Konfiguration des Reaktionsprodukts gibt. Die Konnektivität wurde weiter durch 1,1-ADEQUATE bestätigt und ist für beide Isomere identisch. Die Bestimmung der relativen Konfiguration gestaltet sich aufgrund des großen Abstands der beiden Protonen über den Ring hingegen schwieriger und kann nicht mit absoluter Sicherheit erfolgen. Die durchgeführten Experimente erlauben jedoch eine Zuordnung mit hinreichender Sicherheit. Hierzu wurde zunächst eine Strukturoptimierung der beiden Additionsprodukte auf DFT/def2-TZVP/B3-LYP-Niveau unter Verwendung von COSMO durchgeführt, um die optimierte Geometrie als Referenzpunkt zu Abstandsüberlegungen zu verwenden. Es ergaben sich Abstände von 2,40 Å (cis) bzw. 2,39 Å (trans) für die vinylogem Protonen. Die Abstände zwischen den 1,4-cis-

konfigurierten Protonen in **3-d-cis** wurden zu 4,05 Å sowie die der 1,4-trans-konfigurierten Protonen in **3-d-trans** zu 4,84 Å bestimmt.

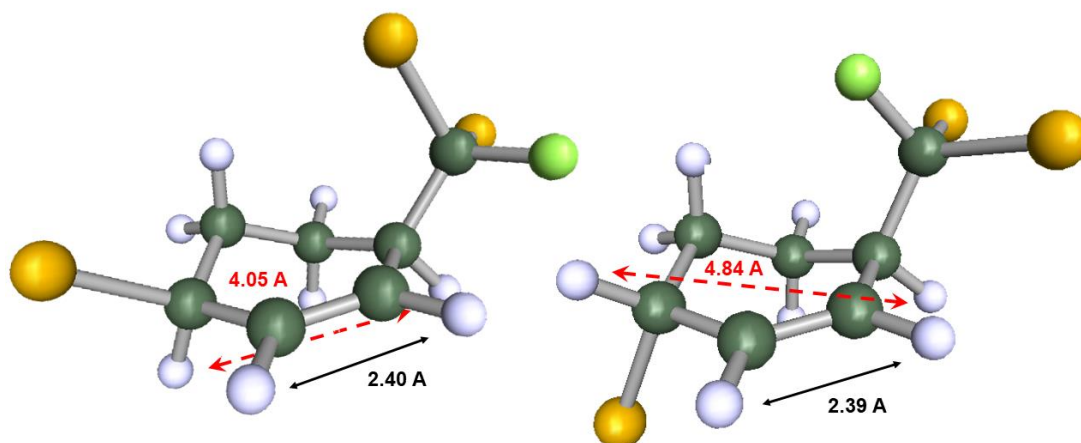


Abbildung 74: Berechnete Minimumstrukturen der beiden erhaltenen Isomere. (DFT/B3-LYP/def2-TZVP/COSMO).

Die Zuordnung erfolgte unter Verwendung von NOESY-Messungen. Der gebildete Isomerenüberschuss des trans-Isomers korreliert mit einer leichten sterischen Seitendifferenzierung. Eine Quantifizierung der NOESY-Signale in Zusammenarbeit mit Dr. *Martin Koos* erlaubte aufgrund des geringen Unterschieds der betrachteten Abstände in **3-d-cis** und **3-d-trans** und vorliegender Moleküldynamik in Lösung keine eindeutige Unterscheidung beider Strukturen. Aufgrund der erhaltenen NOE-Intensitäten kann jedoch mit hinreichender Sicherheit eine Differenzierung vorgenommen werden.

Mit zunehmend schlechterer Stabilisierung des intermediären Carbokations wird eine geringere Neigung zur Eliminierung festgestellt. Dieser Trend kann an der Identität der Reaktionsprodukte nachverfolgt werden. Das stabilisierte Kation des 1,1-Diphenylethylens **1-a** liefert das Eliminierungsprodukt als primäres Reaktionsprodukt. Der Austausch eines Phenylsubstituenten gegen eine Alkylgruppe in **1-b** liefert zwar zunächst das Additionsprodukt, dieses ist jedoch hinreichend labil und eliminiert während der Aufreinigung zum isolierbaren Alken. Betrachtet man nun das nur noch benzylich stabilisierte Vinyl-naphthalin **1-c**, so lässt sich das Addukt aus der Reaktionsmischung isolieren. Zur Bestätigung der

NMR-spektroskopischen Strukturanalyse wurde das Produkt **3-c** kristallisiert und die Kristallstruktur mittels XRD von *Dr. Olaf Fuhr* gelöst (vgl. Abb. 73).

4.2.4 Untersuchungen unter Verwendung von Tribromfluormethan

Schließlich wurde erwogen, das Konzept auch auf die Verwendung von Tribromfluormethan (**88**) auszuweiten. Die niedrigere Bindungsdissoziationsenergie des Tribromfluormethan sollte sich in einer einfacheren Aktivierbarkeit und einer effektiveren Aktivität niederschlagen. Es zeigte sich in der Tat, dass die Verwendung von **88** zu stark veränderter Reaktivität führte. Hierbei fällt insbesondere eine Folge der Bindungssituation auf. So führt der Bruch der C-Br-Bindung unter Einwirkung von UV-Licht zu einer verstärkten Bildung von elementarem Brom. Es wurde beobachtet, dass elektronenreiche Substrate daher verstärkt unter Bildung der kernbromierten bzw. der doppelbindungsbromierten Spezies reagieren. Auch im Falle der Untersuchung von Dimethoxybenzol wurde die Bildung des Bromierungsprodukts nach massenspektrometrischer Analytik nachgewiesen, die Konfiguration des Produkts wurde nicht aufgeklärt. Im Falle des Cyclohexadiens wurden das Additionsprodukt **89-d** des CBr₃F **88** nur in niedrigen Ausbeuten von 6% isoliert. Die Bildung von freiem Brom unter diesen Reaktionsbedingungen bedingt auch die Bildung des Bromierungsprodukts der Doppelbindung. Hier wird deutlich, dass die niedrige Bindungsdissoziationsenthalpie der C-Br Bindung den Transfer des Konzepts auf das schwere Homologe ausschließt.

4.2.5 Folgechemie der Verbindungen

Die Folgeaktivierung der erhaltenen mehrfachhalogenierten Substrate eröffnet die Möglichkeit der Entwicklung einer Kaskadenreaktion. Hierbei wurde zunächst das dichlorfluormethylierte Produkt **86-b** untersucht, welches einen neuen Zugang zu chiralen heterodihalogenierten Indenen brechen könnte. Die Methode kann im Rahmen weiterer Untersuchungen möglicherweise auf eine enantioselektive Reaktion ausgeweitet werden, indem ein chiraler Photoredoxkatalysator verwendet wird. Die direkte Induktion von Chiralität im Rahmen einer photoredoxkatalytischen Reaktion wurde erstmals durch *Eric Meggers* unter Verwendung eines chiralen Rutheniumkomplexes gezeigt.^[234] Das untersuchte Modellsystem bietet aufgrund

der möglichen Vorkoordination des Substrats günstige Voraussetzungen, um diesen Prozess an organischen Photoredoxkatalysatoren zu untersuchen. Nach der Reduktion der gewünschten Produkte mit Wasserstoff gelangte man zu Indanen. Beide Klassen von cyclischen Kohlenstoffverbindungen stellen wichtige kondensierte Systeme dar. Viele pharmakologisch wirksame Verbindungen und Naturstoffe wie die Neomangicole^[235], die Taiwaniaquinoide^[236] oder Trikentramin basieren auf dem Stammgerüst.

Hierbei sind zwei grundsätzliche Zugänge denkbar: Einerseits kann ein ausreichend reduktiver Photoredoxkatalysator sowohl Trichlorfluormethan als auch das dichlorfluormethylierte Primärprodukt **86-b** reduzieren. Die Abfolge zweier konsekutiver Elektronentransferprozesse unter Bildung von **90** kann so die radikalische Zyklisierung einleiten (vgl. Abb. 75).

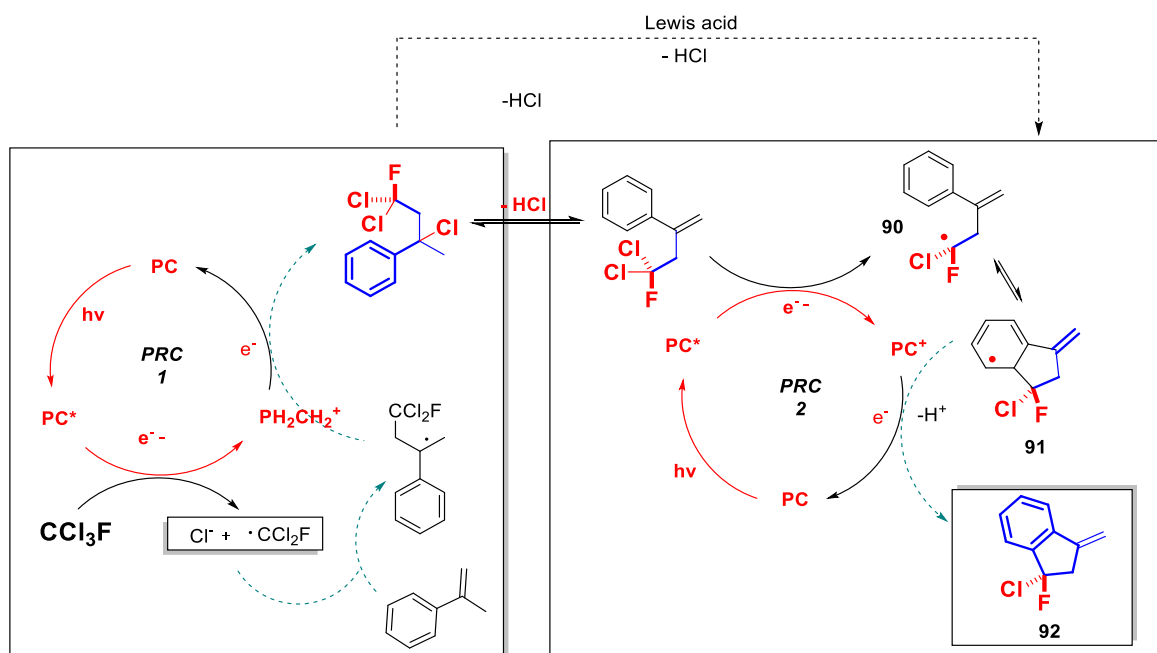


Abbildung 75: Photoredoxkatalysemechanismus der Bildung der fluorierten Indene.

Andererseits ist eine Aktivierung des Primärprodukts durch Lewissäuren und eine darauffolgende kationische Zyklisierung denkbar (vgl. Abb. 76). Die Elektrophilie der beiden Kationen **93** und **96** wird durch induktiven Elektronenzug der Halogene

verstärkt. Zunächst wurden daher beide Substrate **86-a** und **86-b** auf ihre Eignung in einer solchen Zyklisierungsreaktion untersucht.

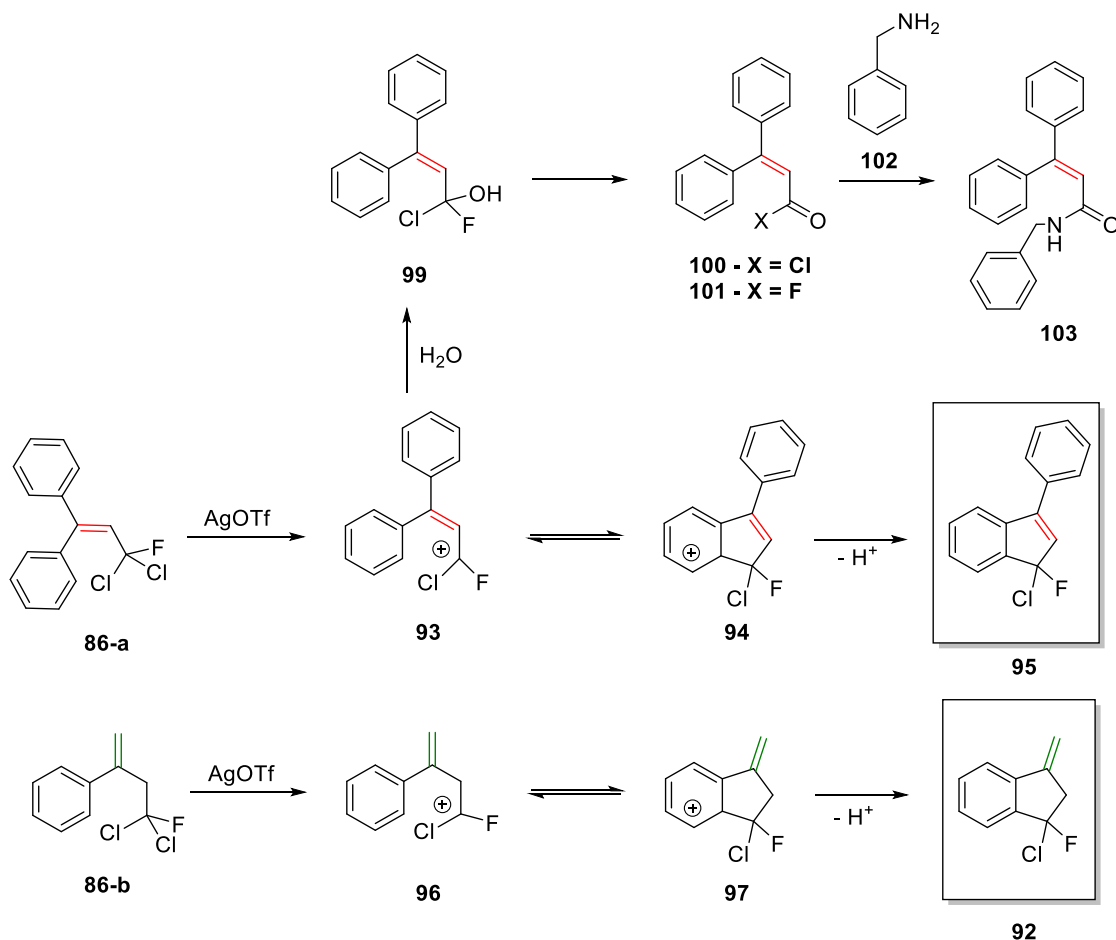


Abbildung 76: Lewisäurebasierte Zyklisierung der dargestellten CCl_2F -Verbindungen **86-a** und **86-b**.

Die Zyklisierung des Systems **86-a** ist eine sterisch eingeschränkte *5-endo-trig*-Zyklisierung und verläuft über einen ungünstigen gespannten Übergangszustand, weshalb eine erfolgreiche Zyklisierung nach Baldwin zunächst unwahrscheinlich erscheint. Zudem führt die intracyclische Doppelbindung zu einem zusätzlichen Spannungsbeitrag im Übergangszustand. Im Gegensatz hierzu genießt das Addukt **86-b** deutlich mehr konformationelle Flexibilität aufgrund der exocyclisch konfigurierten Doppelbindung (vgl. Abb. 76). Im Folgenden wurde die Chemie der Aktivierung der Addukte untersucht. Hierbei wurden Experimente unter Verwendung verschiedener Lewisäuren durchgeführt. Insbesondere die Verwendung von Silbersalzen schien erfolgsversprechend aufgrund des weichen Charakters des Kations und dem großen Löslichkeitsprodukt von Silberfluorid in den

meisten organischen Lösungsmitteln. Zunächst wurde die Reaktivität des schwierig zu zyklisierenden Substrats **86-a** untersucht. In Anwesenheit der schwachen Lewisäure Sc(OTf)₃ zeigte sich das Molekül interessanterweise auch nach 20 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur stabil und zeigte keinerlei Hinweise auf die Bildung eines Reaktionsprodukts. Im Gegensatz hierzu wurde unter Zusatz von Silbertriflat in CDCl₃ ein Reaktionsprodukt erhalten, das kein Fluorierungsmuster mehr aufwies jedoch die Bildung von CCl₃F **22** indizierte. Weiterhin zeigte eine genauere Analyse der Reaktionsprodukte das Auftreten von ¹³C-Frequenzen im Bereich von 190 ppm, was auf die Anwesenheit einer Carbonylverbindung hinweist.

Der Zusatz von Silbertrifluoracetat unter atmosphärischen Bedingungen hingegen zeigte die Bildung einer neuen Spezies an. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des Reaktionsprodukts liefert Anhaltspunkte für die Annahme der partiellen Hydrolyse des primär gebildeten Carbeniumions **93**. Die geringere Hygroskopie des Silbersalzes führt zu verminderter Hydrolyse durch Kristallwasser. In Anwesenheit von beiden untersuchten Silbersalzen bildet sich vermutlich zunächst das korrespondierende und gut stabilisierte allyloge Kation **93**, welches durch anwesendes Wasser abgefangen werden kann. Unmittelbar nach dem Experiment durchgeführte NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen das Auftreten einer Spezies, die ein Dublett bei 6,5 ppm im ¹H-NMR-Spektrum mit einer ¹H-¹⁹F-Kopplungskonstante $J \sim 14$ Hz aufweist. Die Untersuchung des Isotopenmusters des ¹⁹F-NMR-Spektrums der Verbindung zeigt die Anwesenheit nur eines geminalen Chlorsubstituenten sowie eine Korrelation zum CH-Kohlenstoff. Im HMBC-Spektrum ist kein weiteres koppelndes Kohlenstoffatom zu beobachten. Die spektroskopischen Ergebnisse legen die Anwesenheit einer weiteren quadrupolaren Gruppe ohne charakteristisches Isotopenmuster nahe. Enthaltene Kristallwasser kann eine Hydroxylgruppe zur Stabilisierung des Carbokations **93** liefern. Das entstehende geminale Halohydrin **99** ist thermodynamisch wenig stabil und zerfällt in das korrespondierende Acylchlorid **100** oder das Acylfluorid **101**. Das Abklingen des ¹⁹F-Signals der Verbindung über einen Zeitraum von 2,5 Tagen weist auf die Eliminierung eines Halogenids hin. Der langsame Zerfall des geminalen Dihalohydrins wird auch durch ein beobachtetes ¹⁹F-NMR-Signal bei $\delta_{19F} \sim +42$ ppm gestützt, das in guter Übereinstimmung mit der

Hauptteil – Addition von CCl_3F an Alkene

chemischen Verschiebung eines Carbonylfluorids **101** steht. Weiter wurde eine massenspektrometrische Untersuchung der Reaktion durch GC-MS durchgeführt, die die Bildung des Acylfluorids mit einem Masseladungsverhältnis von 226 zeigt. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit bisherigen Untersuchungen und zeigen die naheliegende starke Wasserempfindlichkeit insbesondere unter Lewisäureaktivierung auf. Im Folgenden wurde versucht die mutmaßlich entstandenen aktivierten Carbonylderivate **100** und **101** mit Benzylamin (**102**) abzufangen.

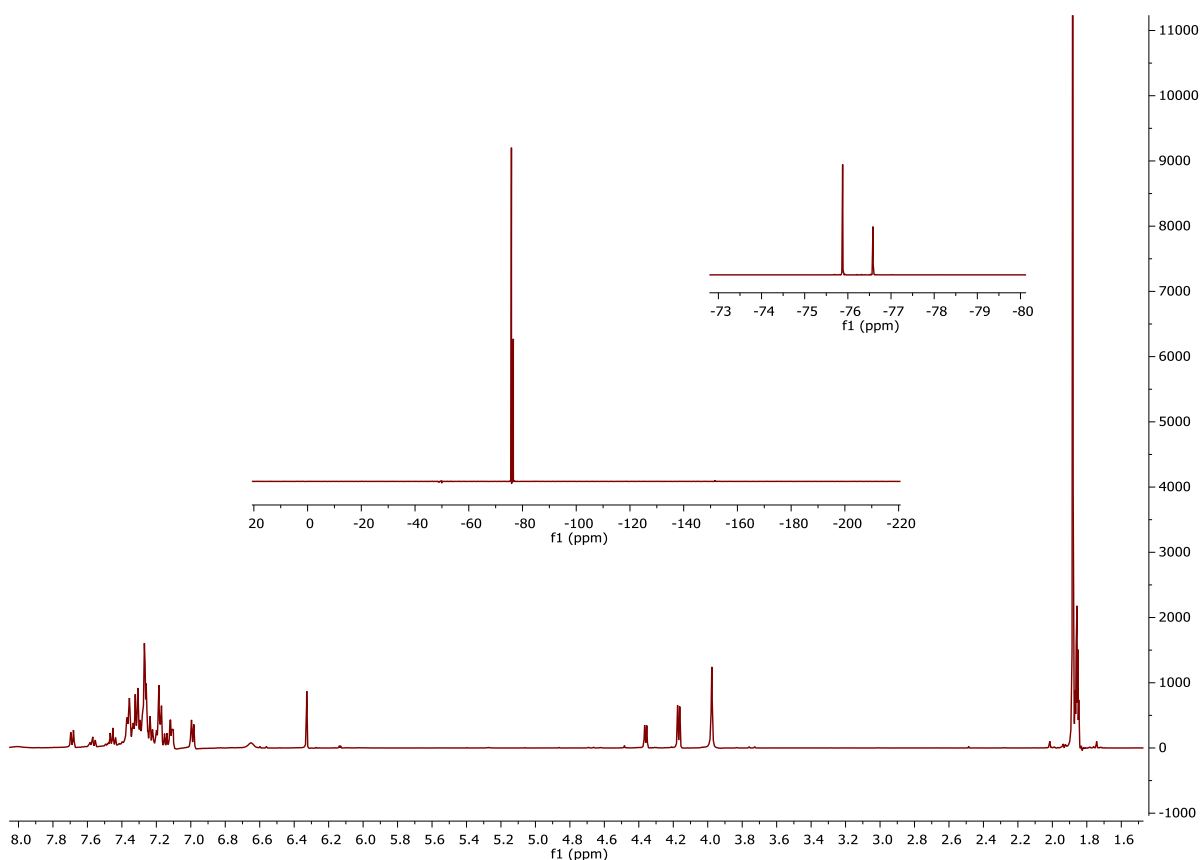


Abbildung 77: ^1H -NMR der rohen Reaktionsmischung des Amids **103** aus den Dichlorfluormethylvorläufern über zwei Stufen.

Das Reaktionsprodukt der Reaktion wurde isoliert und NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch charakterisiert. Es zeigte sich die Bildung des α,β -ungesättigten Benzylamids **103** in einer Ausbeute von 40%. Die Bildung verstärkt die Hinweise auf ein transient entstehendes Carbonsäurehalogenid. Die gemischt halogenierten Moleküle können somit prinzipiell als Ausgangsmaterialien für die

Darstellung der konjugierten Amide genutzt werden, wobei der Wassergehalt des Lösungsmittels aufgrund der nur partiell gewünschten Hydrolyse vorsichtig kontrolliert werden muss.

Um die Chemie der Verbindung unter wasserfreien Bedingungen zu untersuchen, wurden Folgeexperimente nun unter vollständig sauerstoff- und wasserfreien Bedingungen in einem Handschuhkasten durchgeführt. Die Umsetzung des Additionsprodukts **86-a** ohne Aufreinigung mit Silbertriflat liefert nach striktem Wasserausschluss, wie zu erwarten, keine Anhaltspunkte für die Bildung des Zyklisierungsprodukts **95**. Stattdessen beobachtet man die Bildung der charakteristischen ¹⁹F-NMR-Signatur von Trichlorfluormethan und die Bildung einer weiteren Spezies, die im ¹H-NMR-Spektrum ein Quartett bei $\delta = 6,13$ ppm zeigt. Die Analyse der weiteren spektroskopischen Daten zeigt die Bildung des trifluormethylierten Produkts.

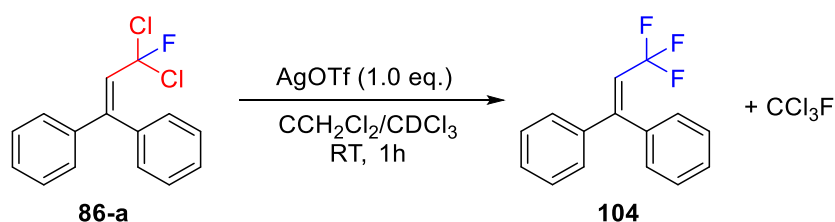


Abbildung 78: Umsetzung von **86-a** zum trifluormethylierten Produkt **104**.

Die Bildung des Trifluormethylierungsprodukt **104** lässt zwei mögliche Mechanismen wahrscheinlich erscheinen. Einerseits ist der Lewis-Säure-induzierte Austausch gemischter Alkylchlorfluoride in Anwesenheit von HF und Lewis-Säuren ein bekannter Prozess und nimmt eine wesentliche Bedeutung bei der Darstellung von Trifluortoluol im Rahmen der *Swarts*-Reaktion ein. Die Anwesenheit einer flusssauren Reaktionsmischung wird durch die Bildung von SiMe₂F₂ indiziert. Andererseits könnte die Bildung von CCl₃F auf eine Fragmentierung des Kations und den Angriff einer CF₃-Einheit des Triflatanions hindeuten. Aufgrund der fehlenden Verfügbarkeit einer isotopenangereicherten Chloridquelle wurde dieselbe Reaktion unter Verwendung des Silbersalzes des extrem schwach koordinierenden und inerten Anions Al(OC(CF₃)₃)₄⁻ durchgeführt. Die Bildung der trifluormethylierten

Hauptteil – Addition von CCl_3F an Alkene

Verbindung **104** konnte hier nicht beobachtet werden, was auf eine Beteiligung des Triflats an der Austauschreaktion hinweist. Die Reaktion wurde jedoch im Rahmen der Arbeit nicht näher untersucht.

Die Bildung des Benzylamids **103** zeigt die erfolgreiche Abstraktion eines Halogens der Dichlorfluormethylgruppe. Die beobachtete intermediäre Bildung eines Fluorhydrins zeigt auch eine Präferenz der Abstraktion des Chlorsubstituenten, was auf die geringere Bindungsdissoziationsenergie und die Nutzung schwach koordinierender Lösungsmittel zurückgeführt werden kann. Der delokalisierte Charakter des Kations **93** zeigt entsprechend der Erwartung Schwerpunkte der Ladungsverteilung auf dem terminalen Dihalomethylenkohlenstoff sowie dem Brückenkopfkohlenstoffatom (vgl. Abb. 79).

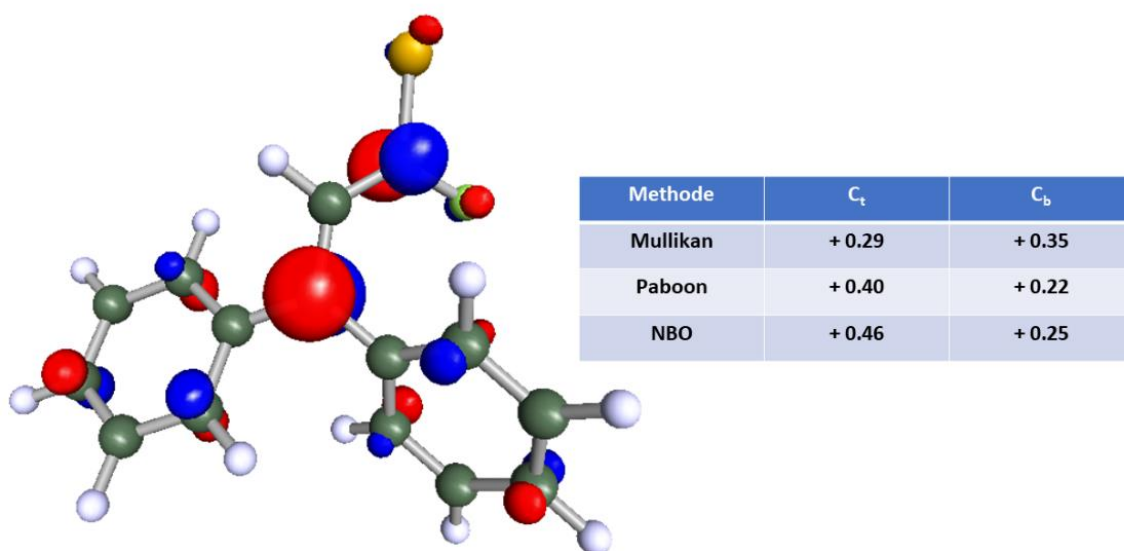


Abbildung 79: Graphische Darstellung der Orbitalkoeffizienten des LUMO des Kations **93** sowie Ergebnisse der Populationsanalyse nach Mullikan, Paboon und NBO.

Übereinstimmend zeigen sowohl Mullikan-, Paboon- und NBO-Populationsanalyse eine verhältnismäßig große Lokalisation von ca. 62 % - 71 % der Lochdichte auf diesen beiden Kohlenstoffzentren. Massenspektrometrische Ergebnisse zeigen die Bildung von Produkten, die auf eine Dimerisierung bzw. Polymerisierung des Substrats hindeuten. Die genaue Struktur der Produkte konnte jedoch unter

kombinierter Massen- bzw. NMR-Analytik nicht aufgeklärt werden. In jedem Falle wurde die Fragmentierung unter Bildung von CCl₃F beobachtet. Dieses Ergebnis ist konsistent mit allen weiteren Untersuchungen unter Verwendung von GaCl₃, AlCl₃ und Silbersalzen in verschiedenen Lösungsmitteln. In jedem untersuchten Falle findet man die fragmentierten Produkte als Konkurrenzprodukte.

Im Folgenden wurde daher eine günstigere intermolekulare Additionsreaktion des 1,1-Diphenylethylen-Addukts **86-a** untersucht. Hierfür wurde die *Friedels-Crafts*-Alkylierung von 1-Methylindol **106** als Modellreaktion erwogen. Hierzu wurden der Reaktionsmischung 5 eq. Methylindol zugesetzt und anschließend unter Rühren 1.0 eq. Silberhexafluoroantimonat zugegeben. Es zeigte sich eine sofortige Rotfärbung der Reaktionsmischung. Die NMR-spektroskopische Analyse zeigte die saubere Bildung zweier Reaktionsprodukte in exzellenter Ausbeute an (>95% über beide Stufen). Die Analyse der mehrdimensionalen NMR-Daten zeigte die Anwesenheit einer vinylogenen Fluorverbindung im Kontext einer CCIF Einheit.

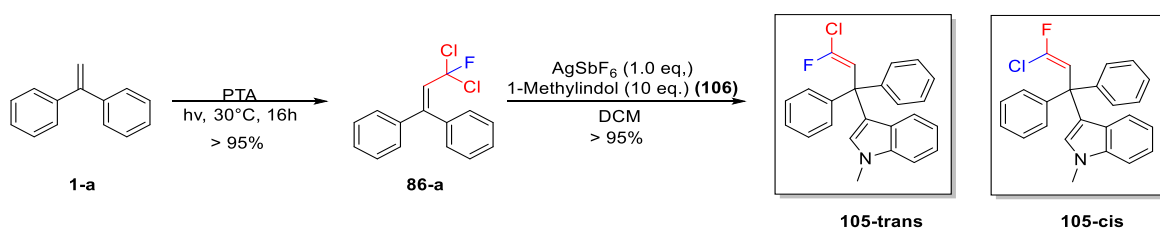


Abbildung 80: Schema zur Darstellung der vinylogenen F-Cl-Verbindung **101** und **102** aus **3-a** durch Umsetzung mit Benzylamin.

Das erhaltene Reaktionsprodukt besteht aus einem Isomerengemisch der Cl/F-Isomere **105-trans** und **105-cis** mit einem Verhältnis von ca. 3:1. Die Reaktion wurde anschließend mit Toluol-d⁸ als Nucleophil in einem PFA-Gefäß wiederholt. Hierbei zeigt sich erneut die komplette Zersetzung des fluorierten Reaktionsprodukts unter Bildung einer flusssäuren Lösung, die im NMR-Röhrchen zu Dimethyldifluorsilan abreagiert. Als fluorierte Reaktionsprodukte werden erneut CCl₃F und SiMe₂F₂ beobachtet. Die geringere Nucleophilie des Toluols scheint für einen effektiven Abfang des gebildeten Kations **93** nicht auszureichen. Der elektronenreiche Indolring **106** hingegen fängt das Kation mit hinreichend großer

Hauptteil – Addition von CCl₃F an Alkene

Geschwindigkeitskonstante ab, bevor dieses in einer Nebenreaktion fragmentieren kann.

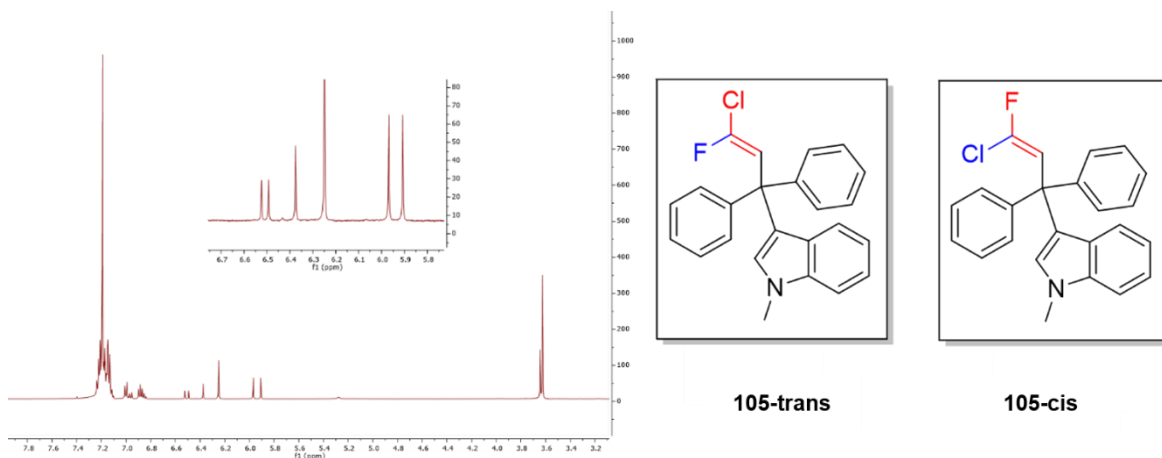


Abbildung 81: Relevanter Bereich des ¹H-NMR-Spektrum der gereinigten Isomerenmischung aus den Molekülen **105-trans** und **105-cis**.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei den Versuchen zur Einleitung der Zyklisierungsreaktion wurde die elektronische Situation unter Verwendung von DFT-Rechnungen untersucht. Hierzu wurden zunächst die optimierten Geometrien des durch Lewis-Säureangriff gebildeten Kations **93** sowie die Geometrien und Energien der beiden möglichen als Reaktionsprodukte entstehenden *Wheland*-Komplexe **97-FH-cis** und **97-ClH-cis** und **94-ClH-cis** auf DFT/B3-LYP-Niveau berechnet. Die beiden möglichen Zyklisierungsprodukte **94-ClH-cis** und **94-FH-cis** bzw. **97-ClH-cis** und **97-FH-cis** weisen unterschiedliche thermodynamische Stabilität auf. Die energetische Lage der beteiligten Edukte und Intermediate zeigt, dass die Zyklisierungsreaktion von **93** zu **94-ClH-cis** mit einer Differenz der elektronischen Energien von 34 kJ/mol einen endothermen Prozess darstellt, was in der sterischen Hinderung der verdrehten Phenylgruppen bei Annäherung der beiden Zentren begründet ist (vgl. Abb. 76). Die Geometrie und Energie des Übergangszustands wurde unter Verwendung von *reaction path sampling* mit dem Skript *Woelfling* nur näherungsweise für das günstigere **94-ClH-cis** berechnet. Es zeigte sich, dass die elektronische Energie des genäherten Übergangszustands über 200 kJ/mol über der elektronischen Energie des offenen Kations liegt. Auffällig ist hierbei eine sehr große für den Ringschluss notwendige Reorganisationsenergie des Moleküls, die sich in der Aktivierungsbarriere des Prozesses niederschlägt.

Aufgrund der klaren energetischen Situation wurden die Übergangszustände nach Näherung des Reaktionswegs nicht mehr explizit berechnet. Durch die sterischen Einschränkungen sowie die schlechte Stabilisierung des verdrillten Kations kann davon ausgegangen werden, dass dieser Übergangszustand nicht überwunden werden kann. Dieser Sachverhalt wurde auch durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt und steht im Einklang mit den *Baldwin*-Regeln.

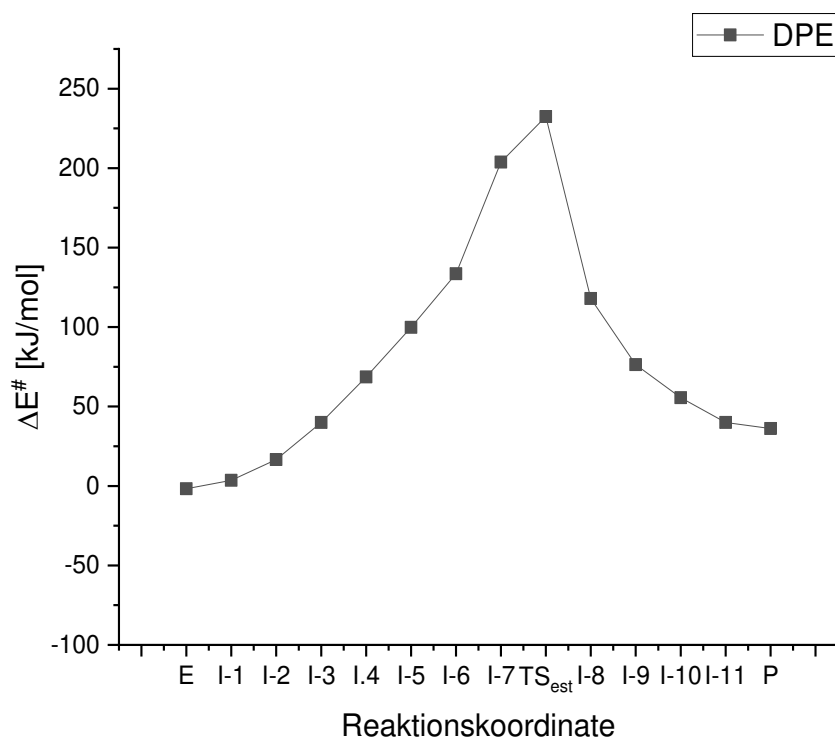


Abbildung 82: Trajektorie zwischen offenem Kation **93** und dem cyclisierten Kation **94-CIH-cis** berechnet mit Woelfling (def2-TZVP/B3-LYP/COSMO/chain-of-states).

Die analoge Betrachtung für das AMS-Produkt zeichnet ein anderes Bild. Die Bildung des *Wheland*-Komplexes unter Zyklisierung des offenen Kations ist mit 64 kJ/mol exotherm und indiziert die präferierte Bildung des *Wheland*-Komplexes. Die Berechnung des Übergangszustands liegt im Gegensatz zum vorher beschriebenen Substrat bei 31 kJ/mol für die ungünstigere **TS-97-FH-cis** Geometrie. Der berechnete, zum Produkt führende Übergangszustand **TS-97-CIH-cis** unter Bildung des CIH-cis-konfigurierten Produkts liegt mit 4,1 kJ/mol niedriger als die Minimumsgeometrie des gebildeten Kations. Dies deutet auf ein vorgelagertes weiteres Minimum und einen vermutlich flachen Übergangszustand hin, der jedoch

Hauptteil – Addition von CCl_3F an Alkene

nicht explizit berechnet werden konnte. Da die Drehung um die Bindung mit einer nur sehr kleinen Rotationsbarriere verbunden ist, ist davon auszugehen, dass die PES an dieser Stelle sehr flach verläuft. Die erhaltenen theoretischen Ergebnisse weisen damit auf eine wahrscheinliche Umsetzbarkeit der Reaktion hin.

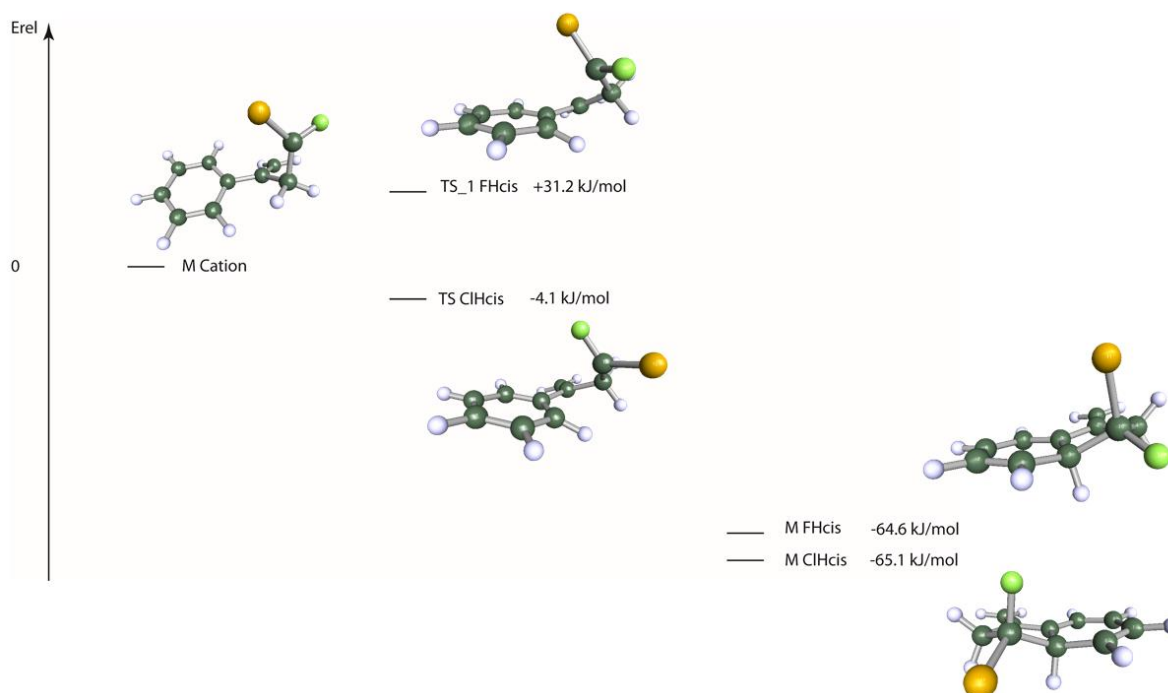


Abbildung 83: Energetische Lage der relevanten Übergangszustände **TS-97-ClH-cis** bzw. **TS-97-FH-cis** (DFT/def2-TZVP/B3-LYP/COSMO).

Trotz des abgeschätzten günstigen kinetischen Profils der Zyklisierung von **86-b** zu **98** zeigen die experimentellen Ergebnisse in verschiedenen Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform keine Bildung des gewünschten Indenderivats. Dieses Ergebnis deutet entweder auf die Existenz einer weiteren Reaktion mit sehr niedriger Aktivierungsbarriere hin, die nach Abstraktion des Halogenids barriereelos und schnell verläuft. Möglicherweise handelt es sich hierbei um die Deprotonierung des entstehenden α -aciden Carbeniumions **96** unter Bildung eines mit dem aromatischen System konjugierten Diens. Ein weiterer Grund kann darin liegen, dass die Energie des Abstraktionsprodukts sehr viel höher liegt als im Falle des resonanzstabilisierten Kations **93** und eine direkte Abstraktion des Chlorids aus dem Substrat energetisch nicht zugänglich ist.

Anschließend wurde das primär gebildete Reaktionsprodukt **86-b** nach Aufreinigung durch Säulenchromatographie erneut in Anwesenheit des Photoredoxkatalysators **26** in Dichlormethan angeregt.

Die Anregung in Anwesenheit von **26** liefert ein ähnliches Ergebnis und zeigt Zersetzung des Substrats unter Belichtung. Auch in diesem Falle erhält man eine komplexe Reaktionsmischung, die keine klare NMR bzw. massenspektrometrische Analytik mehr erlaubte und auf eine Polymerisation hindeutete. Die Ergebnisse zeigen die Aktivierung des Moleküls unter Reduktion durch den Photoredoxkatalysator **26**. Das Ergebnis deutet daher auch auf eine duale Rolle des Überschusses an Trichlorfluormethan in der Reaktionsmischung hin. Möglicherweise bietet die Anwesenheit eines Überschusses an Oxidationsmittel einen Schutz des Produkts vor weiterer Reduktion durch kompetitives Substratangebot.

Aufgrund der beobachteten Interferenz der Glaswand der verwendeten Glasapparatur, wurden die folgenden Reaktionen in PFA-Gefäßen in einem Handschuhkasten durchgeführt. Hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied zu den unter *bench*-Bedingungen durchgeführten Experimenten. Die Reaktion von **86-b** mit GaCl₃ in C₆D₆ (0,5 mL, 1,0 eq. GaCl₃) zeigt die Bildung eines Hauptprodukts mit ca. 50 % ¹⁹F-Bilanz im ¹⁹F-NMR. Das Reaktionsprodukt wurde durch NMR-spektroskopische Charakterisierung zu CH₂D-CCl₂F bestimmt. Weitere Reaktionsprodukte entstehen während der Reaktion, konnten jedoch zunächst nicht identifiziert werden. Die Reaktion mit Aluminiumchlorid führt zu vollständiger Abstraktion sämtlichen enthaltenen Fluors und der Fällung aus der Reaktionsmischung und bedingt das vollständige Fehlen von ¹⁹F-Resonanzen im ¹⁹F-NMR-Spektrum. Die Reaktion mit Silberhexafluoroantimonat hingegen liefert definiere fluorierte Reaktionsprodukte, die zunächst auf die Kupplung mit C₆D₆ hinweisen. Die Reaktion wurde daher in Dichlormethan wiederholt, um den Angriff des Lösungsmittels unter Störung der Zyklisierung auszuschließen. Dieser scheint zwar sehr unwahrscheinlich, da die intramolekulare Zyklisierung in jedem Fall gegenüber einer bimolekularen Reaktion begünstigt sein sollte, sollte jedoch vollständig ausgeschlossen werden. Vermutlich kann nur eine barrierelose

Fragmentierungsreaktion die Möglichkeit bieten schneller als eine intramolekulare Zyklisierungsreaktion zu verlaufen.

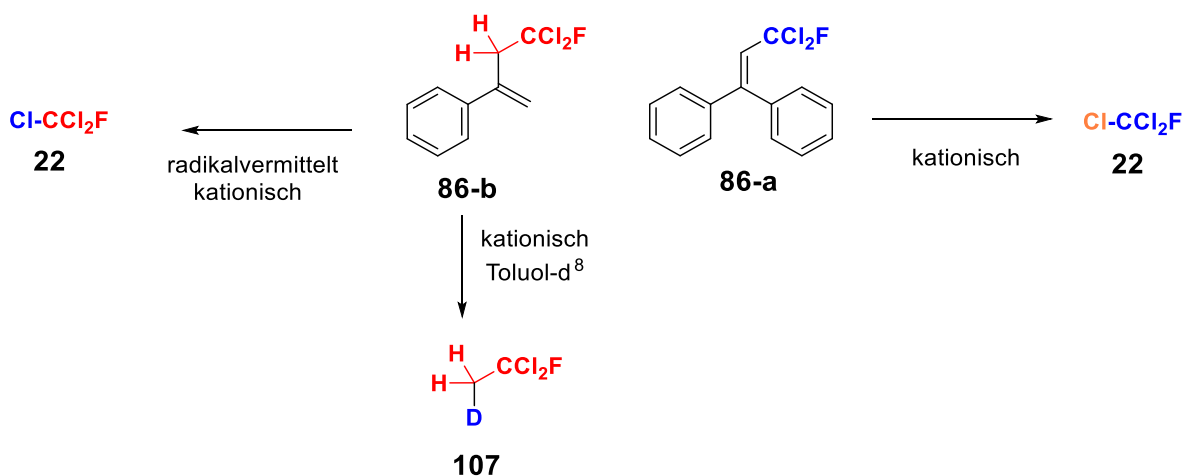


Abbildung 84: Beobachtete Fragmentierungen unter Aktivierung der beiden Addukte **86-a** und **86-b** durch Photoelektronentransfer bzw. Lewis-Säuren.

Das beobachtete Profil von Nebenprodukten legt eine Fragmentierung der Doppelbindung benachbarten Bindung nahe. Zunächst soll die Bildung des Fragmentierungsprodukts **107** diskutiert werden. Das gebildete Hochenergiekation **96** kann sich möglicherweise unter Bildung eines 1-Phenylcyclobutankation **108** stabilisieren. Hinweise auf eine solche Möglichkeit zur Stabilisierung finden sich in Arbeiten von *Roberts* und *Porter*. Hier wurde gezeigt, dass das entstehende Cyclobutenium-Ion eine signifikante Stabilisierung durch den Ring erfährt und als stabile langlebige Zwischenstufe charakterisiert werden kann.^[237] So kann eine mögliche Deprotonierung Cyclobuten **109** bilden, welches anschließend durch photochemisch induzierte [2+2]-Cycloreversion unter Bildung von 1,1-Chlorfluorethylen **112** zerfallen kann. Die regioselektive Addition von durch anwesendes deuteriertes Toluol gebildetes DCI widerspricht den Arbeiten von *Markownikoff*.^[238] *Clark* und *Lilley* untersuchten die elektronischen Energien des 1-Fluorethylkations **111** sowie des 2-Fluorethylkations **110** und konnten zeigen, dass das 1-Fluorethylkation eine um 164 kJ/mol höhere Stabilität aufweist, als das isomere 2-Fluorethylkation **110**.^[239] Die Isomerisierung des 2-Fluorethylkations **110** zum stabileren Produkt verläuft über ein brückenprotoniertes Kation barriereelos.^[240] Dieser Effekt ist auf einen signifikanten +M-Effekt des Fluorsubstituenten zurückzuführen. Im vorliegenden System ist der Effekt durch den geminalen

Chlorsubstituenten vermutlich teilweise kompensiert, vermag aber möglicherweise dennoch die im Produkt gebildete Regioselektivität zu erklären.

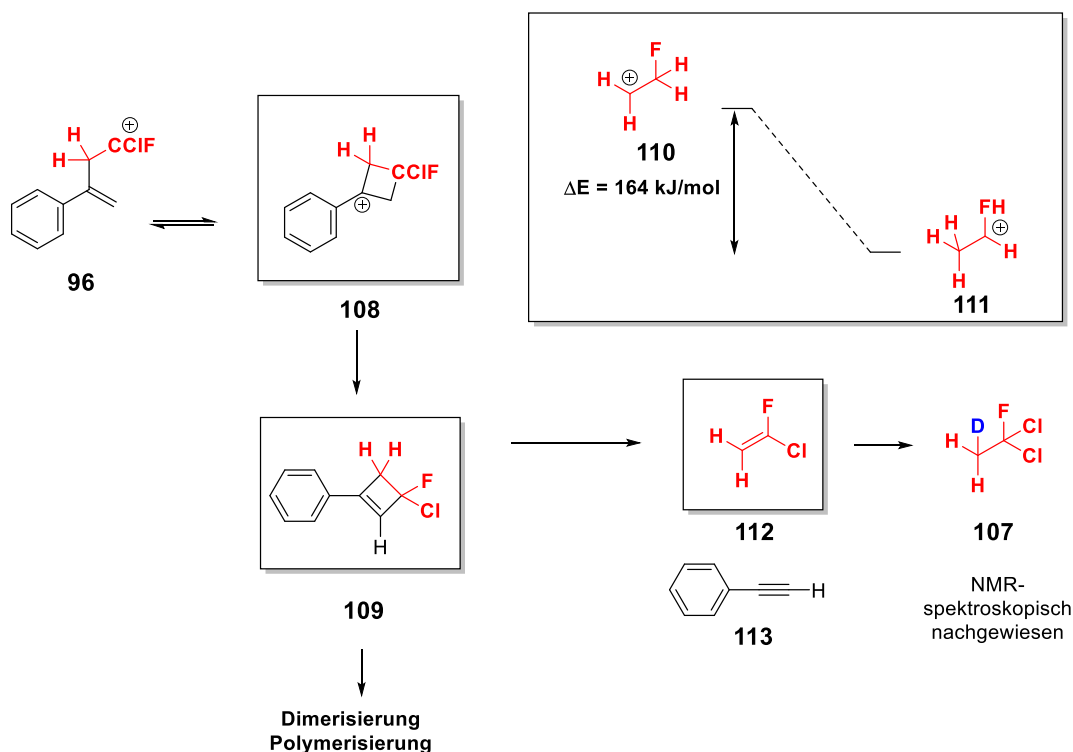


Abbildung 85: Vorgeschlagener Mechanismus der Bildung des 2-Deutero-1,1,1-Difluorchlorethans **107** sowie Vergleich der Stabilität der beiden isomeren Fluorethylkationen nach Clark.^[239]

Die bei beiden untersuchten Substraten beobachtete Bildung von CCl₃F aus **86-a** und **86-b** kann schwieriger erklärt werden. Die obigen Berechnungen der Übergangszustände der Zyklisierungsreaktionen beruhen auf der vorgelagerten Bildung des Carbokations. Aufgrund der fehlenden Stabilisierung des Carbokations **96**, ist zu erwarten, dass dieses aufgrund seiner hohen Energie schwieriger erzeugt werden kann. Möglicherweise ist eine direkte effiziente Aktivierung durch das Silbersalz nicht gegeben. Die Einleitung der Reaktivität durch eine vorgelagerte Internalisierung der Doppelbindung würde in einen gemeinsamen Kanal mit Kation **93** münden und eine ähnliche Reaktivität erklären. Die elektronische Situation der beiden Moleküle lässt jedoch keinen plausiblen Kanal erkennen, der zu einer Fragmentierung des Moleküls führen könnte. Auf Basis der elektronischen Situation scheint eine Fragmentierung zum Anion wahrscheinlich, die anschließend jedoch

Hauptteil – Addition von CCl_3F an Alkene

durch Umpolung zur korrekten Polarität geführt werden müsste, um die Bildung von CCl_3F zu erklären. Eine kationische Fragmentierung scheint auf Basis des natürlichen Elektronenbedarfs des Moleküls hingegen unwahrscheinlich. Auf Basis der Ergebnisse von NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie lassen sich daher keine abschließenden Erkenntnisse über einen Mechanismus erhalten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die erhaltenen reaktiven Reaktionsprodukte **86-a** und **86-b** aufgrund hoher Aktivierungsbarrieren der reaktiven Schlüsselintermediate bzw. ihrer hohen Reaktivität nicht zur Darstellung der vorgeschlagenen Indene **92** verwendet werden können.

4.3 Halogenierung durch NO-Arenkomplexe

Im Rahmen der Arbeit sollte des Weiteren eine Methode entwickelt werden, die eine nucleophile Halogenierung aromatischer Substrate unter Verwendung anorganischer Chloride unter *benchtop* Bedingungen ermöglicht. Hierbei wurde eine Route erwogen, die auf der nucleophilen Substitution eines Arenyl-Radikalkations durch das Chlorid-Anion basiert. Die Arbeiten von *Kochi* liefern die Basis für das Verständnis der Chemie der Nitrosyl-Arenkomplexe.^[14] Nitrosylkationen können an das π -System elektronenreicher Aromaten addieren. Unter Anregung durch sichtbares Licht erfolgt die Ausbildung eines ladungstrennten angeregten Zustands unter Ausbildung einer intensiven *Charge-Transfer-Bande* (*CT-Bande*). Die Nitrierungsprodukte werden in Anwesenheit von Sauerstoff erhalten, wobei der Mechanismus der Reaktion von *Kim* und *Kochi* untersucht wurde (vgl. Abb. 86). *Kochi* verwendete in seinen Versuchen das Nitrosylkation sowohl als Oxidationsmittel als auch als Elektrophil. Die Trennung beider Prozesse erlaubt möglicherweise jedoch die Nutzung des Nitrosylkations **114** als Oxidationsmittel, wobei der intermediär entstehende *Charge-Transfer-Nitrosylkomplex* durch ein zugegebenes Nucleophil abgefangen werden kann. Als konkurrierendes Nucleophil wurde aufgrund seines verhältnismäßig hohen Standardpotenzials zunächst das Chloridanion als geeignetes Nucleophil erwogen (vgl. Abb. 86).

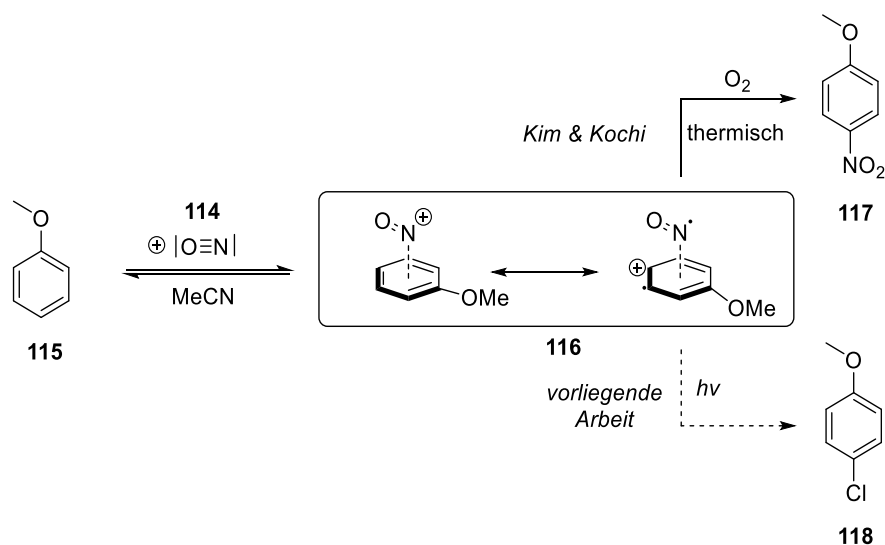


Abbildung 86: Übersicht über die von *Kim* und *Kochi* entwickelte thermische Nitrierungsreaktion sowie die im Rahmen der Arbeit untersuchte photochemische Halogenierungsreaktion.

Hauptteil – Halogenierungen mit NO⁺-Aren-Komplexen

Zunächst wurde der folgende auf einem zentralen CT-Komplex basierende Mechanismus unter Verwendung von Benzol **4** vorgeschlagen. Hierbei ist die Anwesenheit einer äquimolaren Menge des Nitrosoniumkations zur Ausbildung des CT-Komplexes **119** nötig. Der photoangeregte Zustand **119**^{*} kann nun durch ein Chloridanion abgefangen werden und bildet das Cyclohexadienylnradikal **120**. Anschließend muss ein zweites Elektron durch ein weiteres Äquivalent des Nitrosoniumion **119** entfernt werden. Nach Deprotonierung des entstehenden *Wheland*-Komplexes **121** sollte sich das chlorierte Produkt **5** bilden. Im Verlauf der Reaktion entstehen zwei Äquivalente Stickstoffmonoxid.

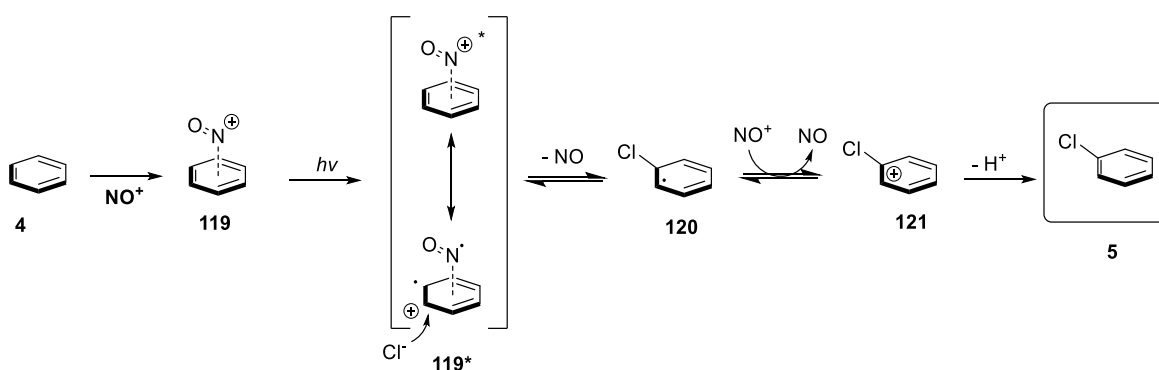


Abbildung 87: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus unter Verwendung von Benzol (**4**).

4.3.1 Experimente zur Nitrierungsreaktion

Zu Beginn wurden zunächst die Ergebnisse von *Kim* und *Kochi* reproduziert und erweitert. Hierzu wurde zunächst die CT-Komplexbildung von Nitrosyltetrafluorborat durch UV-Absorptionsspektroskopie untersucht. Für die Experimente wurde der elektronenreiche Aromat Anisol **115** als Substrat in Acetonitril untersucht, der eine hinreichend hohe Bildungsgeschwindigkeit des CT-Komplexes **116** aufweist. Zunächst wurde die zeitabhängige Änderung des Absorptionsspektrums nach Zugabe von NOBF₄ (4 mM) zu einer 200 mM Lösung von **115** in Acetonitril beobachtet (vgl. Abb. 88).

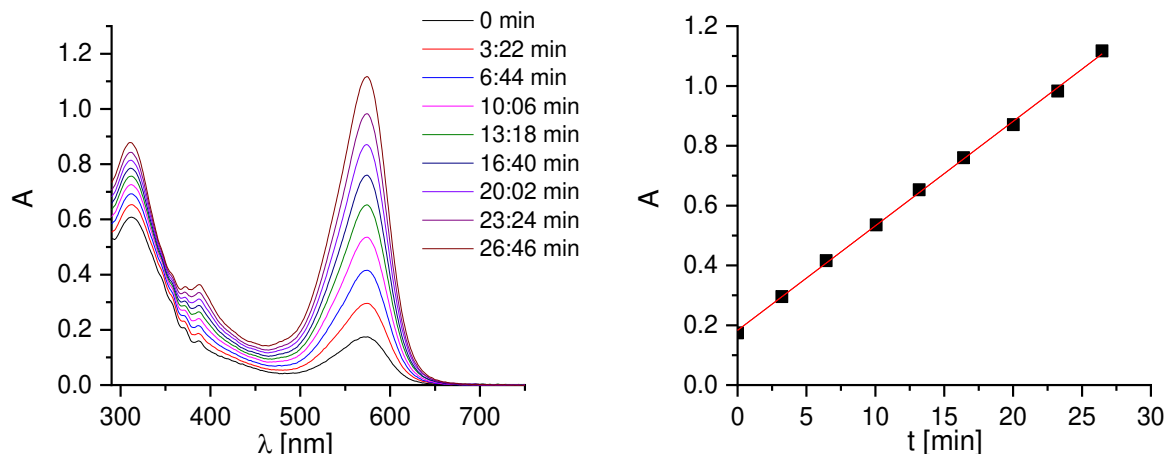


Abbildung 88: Dynamik der Ausbildung des CT-Komplexes von Anisol (**115**) unter Lichtausschluss (200 mM Anisol und 4 mM (0,02 eq.) NOBF₄).

Aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten des NO⁺-Komplexes aber einer langsamen Bildung des Komplexes bei niedrigen Arenkonzentrationen, wurden nur 0,02 eq. **114-BF₄** zugegeben und im großen Überschuss des Arens gearbeitet. Der entstehende CT-Komplex **116** weist ein intensives Absorptionsmaximum bei 574 nm auf.

Toluol **122** stellt einen Kompromiss zwischen dem stark elektronenreichen **115**, das leicht übernitriert werden kann, und dem nicht aktivierten Benzol (**4**) dar und wurde im Weiteren als Modellsystem untersucht. Um die Sauerstoffabhängigkeit der Nitrierungsreaktion zu untersuchen, wurden zwei identische Proben von **122** in Acetonitril angefertigt, wobei in einem Fall die Atmosphäre gegen Sauerstoff getauscht wurde und im anderen Falle der Erhalt einer Inertatmosphäre sichergestellt wurde.

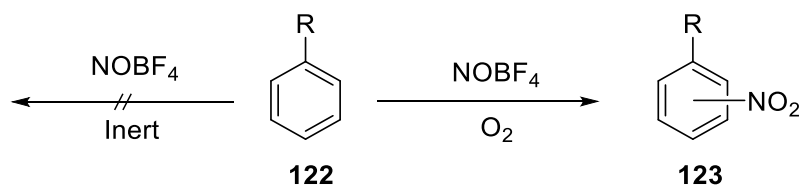


Abbildung 89: Untersuchung der Sauerstoffabhängigkeit der Reaktion.

Hauptteil – Halogenierungen mit NO⁺-Aren-Komplexen

In Abwesenheit von Sauerstoff wurde keinerlei Bildung des Nitrierungsprodukts **123** beobachtet, während die Reaktion unter Sauerstoff vollständigen Umsatz des Substrats zum Produkt **123** zeigte. Dieses Ergebnis ist aufgrund der nicht ausgeglichenen Sauerstoffbilanz der Nettoreaktion zu erwarten.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion zeigte im Falle von Toluol einen ungünstigen Einfluss der Erhöhung der Temperatur auf die Produktbildung. Unter Steigerung der Temperatur von 25°C auf 50°C wurde die Bildung von Nebenprodukten beobachtet, die auf eine Störung der Ausbildung des Komplexes zurückzuführen ist. Die Untersuchung der Produktausbeute in Abhängigkeit verschiedener NOBF₄-Konzentrationen, zeigt einen asymptotischen Anstieg der Produktbildung von Nitrotoluolen nach analoger Reaktionszeit von 15 h unter Verwendung von NOBF₄-Konzentrationen bis zu 8 eq. (vgl. Abb. 90).

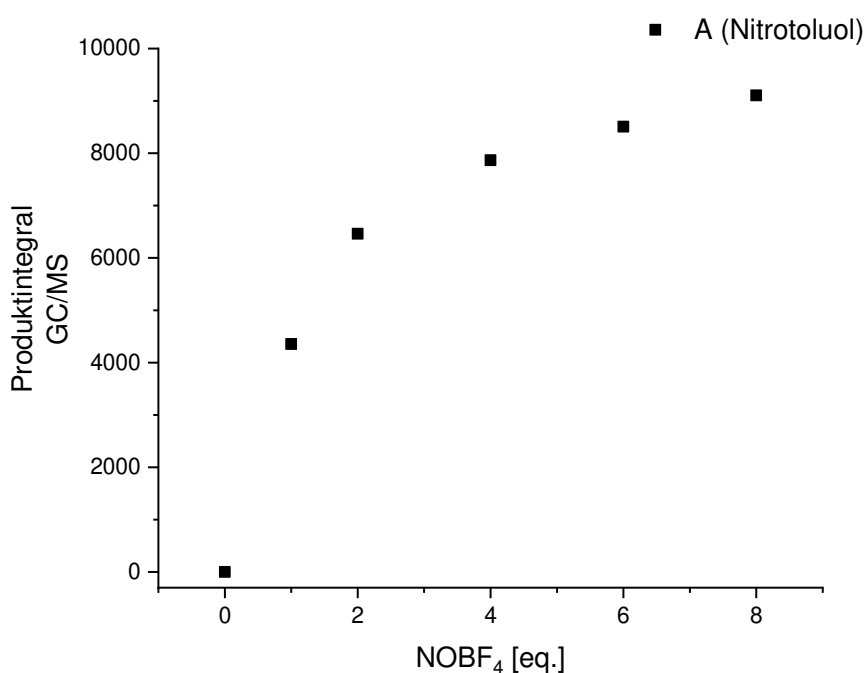


Abbildung 90: Abhängigkeit der Produktausbeute von Nitrotoluolen aus Toluol von der Konzentration an NOBF₄ (MeCN, 15h).

Zur Untersuchung des Lichteinflusses wurde eine explizite Belichtung der Reaktionen unter definierten Reaktionsbedingungen mittels CFL oder 450 nm LED durchgeführt. In keinem Falle zeigte sich eine Verbesserung der Produktausbeute.

Die zusätzliche Breitbandbestrahlung führte daher zu keinem Nettoeffekt auf die Reaktivität, während die Einstrahlung von 450 nm mit *high-power*-LED zu einer Verminderung der Effizienz der Produktbildung bzw. zur Begünstigung von Nebenreaktionen führte. Dieser Sachverhalt deutet auf das Vorliegen einer thermisch getriebenen Reaktion hin. Die Ergebnisse stehen damit im Einklang mit den von *Kim* und *Kochi* berichteten Ergebnissen zur Lichtabhängigkeit der Reaktion.

Anschließend wurde die Zeitabhängigkeit der Nitrierungsreaktion durch ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurde eine Lösung von Toluol **122** und **114-BF₄** unter Sauerstoffatmosphäre durch zeitabhängig ¹H-NMR-Spektren unter Lichtausschluss untersucht (vgl. Abb. 91).

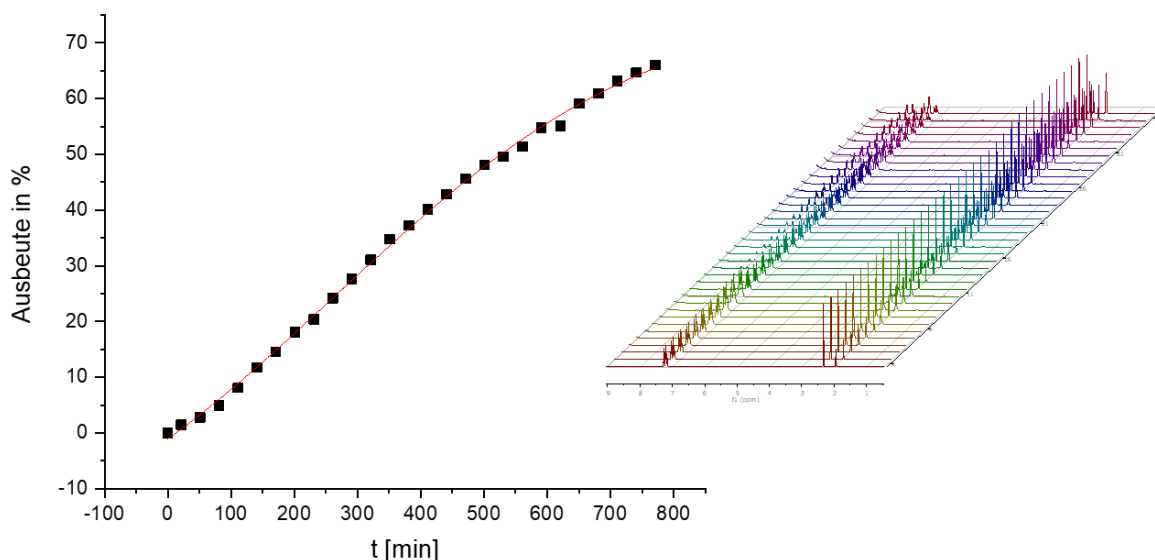


Abbildung 91: ¹H-NMR spektroskopische Bestimmung der Kinetik der Produktbildung von 2-Nitrotoluol (**o-123**) und 4-Nitrotoluol (**p-123**) aus Toluol (70 mM in MeCN-d₃, 5,9 eq. NOBF₄, O₂).

Der zeitliche Anstieg des nitrierten Produkts **123** zeigt einen sigmoidalen Verlauf. Das Auftreten einer Induktionsphase ist hierbei typisch für autokatalytisches Reaktionsverhalten. Die Zuordnung der autokatalytisch wirksamen Spezies gestaltet sich aufgrund des Gleichgewichts zwischen Stickoxiden, Stickstoffoxosäuren und Tetrafluorborsäure in der Reaktionsmischung schwierig und konnte im Rahmen der Arbeit nicht näher untersucht werden. Untersuchungen

unter Zusatz von Kaliumcarbonat zum Abfang der entstehenden Tetrafluorborsäure zeigen jedoch die vollständige Unterdrückung der Reaktion und weisen auf katalytisch aktive saure Intermediate hin.

Schließlich wurden Bemühungen angestellt um auch die Umsetzung elektronenarmer Substrate wie Fluorbenzol oder Brombenzol zu ermöglichen. Trotz des wachsenden Entropieterms wurde eine Erhöhung der Temperatur erwogen, um die Oxidationskraft des Nitrosylkations zu erhöhen. Es zeigte sich, dass die Verwendung einer 0,05 M Reaktionslösung in Anwesenheit von 4,0 eq. NOBF₄ in Acetonitril bei 50°C zur Bildung von Fluornitrobenzol in einer Ausbeute von 71% führte. Die Erhöhung der Temperatur auf 80°C erlaubte unter identischen Bedingungen auch die Nitrierung von Brombenzol unter Bildung von 4-Nitrobrombenzol in exzellenter Ausbeute von 89%. Dieses Ergebnis steht im Kontrast zu den Untersuchungen von elektronenreichen Aromaten.

4.3.2 Chlorierung aromatischer Systeme

Bei hinreichend hoher Reaktionsgeschwindigkeit des Angriffs des Chlorid-Anions sollte das kompetitive Nucleophil zu einer Separation von Einelektronentransfer und nucleophilem Angriff führen. In diesem Falle sollte das Nitrosylkation lediglich als Oxidationsmittel unter Ausbildung des zentralen CT-Komplexes wirken und am Reaktionsgeschehen teilnehmen, während das zugesetzte Nucleophil schließlich das gebildete Radikalkation **119** abfinge. Eine Analyse des Substitutionsprozesses stellt bestimmte Ansprüche an die Eigenschaften eines geeigneten Nucleophils. Einerseits darf keine Oxidation durch das vorhandene Nitrosylkation erfolgen, andererseits darf kein zu hartes Nucleophil gewählt werden, um eine direkte Reaktion mit dem Nitrosylkation zu begünstigen und auf diese Weise die Ausbildung des intermediären CT-Komplexes zu verhindern. Aus diesem Grund wurden Iodid und Fluorid zunächst als Modellnucleophile ausgeschlossen. Während das Standardreduktionspotenzial von Iodid sehr niedrig liegt und damit die Bildung von I₂ zu erwarten ist, weist das Fluoridanion nur eine schwache Nucleophilie auf. Weiterhin ist die Bildung von Nitrosylfluorid NOF mit hohem kovalentem Bindungsanteil zu erwarten. Die Verwendung von Chlorid- und Bromidionen als Nucleophile schienen jedoch aufgrund ihrer Potentiale erfolgversprechend.

Zunächst wurde der Einsatz eines kombinierten Oxophils und Chloriddonors erwogen. Hierzu wurde zunächst der Zusatz Thionylchlorid als Chloridquelle gewählt. Thionylchlorid kann hierbei eine duale Funktion übernehmen: Einerseits vermag SOCl₂ aufgrund seiner Oxophilie das elektrophile Kation **119** weiter zu polarisieren (vgl. Abb. 92). Andererseits wirkt es als Chloridquelle und stellt das Nucleophil zur Verfügung. Die gaschromatographische Analyse zeigte Reaktivität in der Halogenierung von Benzol an. Die Verwendung von 4.4 eq. NOBF₄ und 2.0 eq SOCl₂ erlaubt die Chlorierung des Substrats in einer Ausbeute von 42 %.

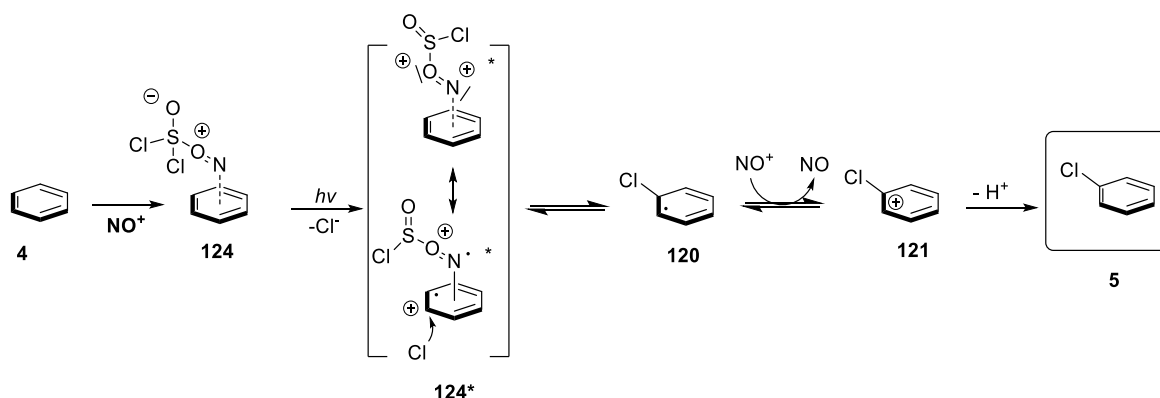


Abbildung 92: Postulierter Mechanismus der Aktivierung des Nitrosyl-Arenkomplexes durch Thionylchlorid.

Vor einer systematischen Untersuchung der Reaktionsbedingungen wurde zunächst eine Serie von Kontrollexperimenten durchgeführt. Hierzu wurde die Abhängigkeit der Reaktion von Sauerstoff und Licht zunächst qualitativ untersucht (vgl. Tab. 10). Hier zeigte sich ein interessanter Unterschied zur untersuchten Nitrierungsreaktion. Während die Nitrierungsreaktion in Abwesenheit von Sauerstoff keinerlei Produktbildung zeigte, ist die Anwesenheit von Sauerstoff für die Chlorierungsreaktion nicht zwingend notwendig. Weiterhin zeigt sich, dass die Reaktion lichtgetrieben ist und auf der elektronischen Anregung des CT-Komplexes basiert. Im Dunkeln wurde keine Bildung des Chlorierungsprodukts beobachtet. Dieser Sachverhalt weist auf einen von der Nitrierungsreaktion abweichenden Reaktionsmechanismus hin.

Tabelle 10: Kontrollreaktionen zur Sauerstoff- und Lichtabhängigkeit der Chlorierungsreaktion von **4** unter Verwendung von Thionylchlorid (0,05 M Benzol, 4.00 eq. NOBF₄, 2.0 eq SOCl₂ in MeCN).

No.	SOCl ₂	NOBF ₄	Atmosphäre	Licht	Produkt
NO-1	+	+	Inert	+	+
NO-2	+	+	Inert	-	-
NO-3	+	+	O ₂	+	+
NO-4	+	+	O ₂	-	-
NO-5	+	-	Inert	+	-
NO-6	+	+	Inert	+	-

Aufgrund der komplexen Dynamik des Reaktionssystems scheint eine abschließende kinetische Beurteilung des Mechanismus nicht möglich zu sein. Das komplexe Gleichgewicht von Stickoxiden und Stickstoffoxosäuren in der Reaktionsmischung macht das Ableiten eines konkreten Reaktionsmechanismus im Rahmen der Untersuchungen nicht möglich. Hierzu sind detailliertere kurzzeitspektroskopische Experimente nötig, die insbesondere aufgrund der optischen Signaturen der Stickoxide erhoben werden können. Aufgrund der vorliegenden verketteten Gleichgewichtsreaktionen zwischen NO, HNO₂, N₂O₄ sowie des Nitrosylkations ist hier eine vollständigere kinetische Analyse des Systems nötig.

Im weiteren Verlauf wurde Thionylchlorid durch Alkalimetallchloride ersetzt. In ersten Experimenten wurde Natriumchlorid auf seine Eignung in der Reaktion untersucht. Die Verwendung analoger inerter Reaktionsbedingungen von 4.0 eq. NOBF₄ sowie 2 eq. der Chloridquelle zeigte die Bildung von 24 % des Chlorierungsprodukts **5**. Interessanterweise zeigt ein Experiment unter atmosphärischen Bedingungen eine gesteigerte Produktausbeute von 56 %. Die qualitative Untersuchung der Sauerstoffabhängigkeit der Reaktion zeigt die Bildung von mehrfach chlorierten Produkten in Anwesenheit von Sauerstoffatmosphäre. Hierfür wird der folgende Mechanismus vorgeschlagen: Während die Koordination des Nitrosylkations an das elektronenreiche Benzol in Abwesenheit von Sauerstoff

erfolgen kann, ist die Koordination an das elektronenärmere Chlorbenzol **5** erschwert. Die Experimente zeigen, dass Chlorbenzol in Abwesenheit von Sauerstoff nicht als Substrat dienen kann und das Gleichgewicht auf Seite des freien Arens liegt. In Anwesenheit von Sauerstoff kann die Oxidation des Nitrosylkomplexes zum Nitroniumkomplex **126** erfolgen, wie *Kim* und *Kochi* bereits im Rahmen der Untersuchungen zur Chemie der Nitrierung vorschlugen. Aufgrund der starken Polarisierung verarmt das Substrat in verstärktem Maße an Elektronendichte, weshalb nun ein zweiter Angriff des Chloridanions möglich wird (siehe Abb. 93).

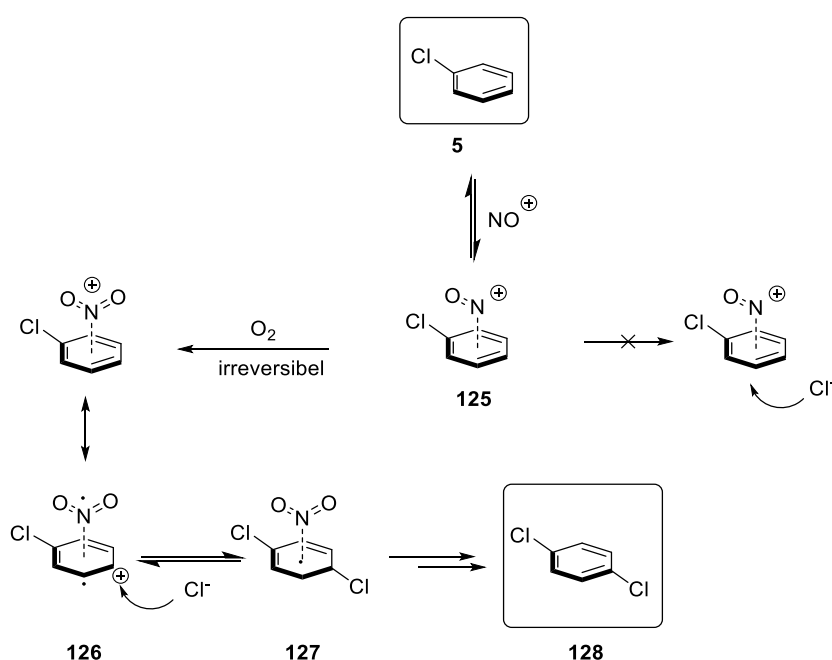


Abbildung 93: Postulierter Mechanismus der Sauerstoffabhängigkeit der Bildung des zweifachchlorierten Produkts.

Im Folgenden wurden Experimente unter Verwendung der homologen Halogenidquellen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass sowohl Thionylbromid als auch Natriumbromid zur Bildung der Arylhalogenide befähigt sind. Im Falle der Zugabe von Iodidquellen wird, wie vermutet, die Oxidation des Nucleophils unter Bildung von Iod beobachtet. Diese Nebenreaktion führt zur Zerstörung des gebildeten Schlüsselintermediats und damit zum Ausbleiben der Bildung von **5**. Weiterhin wurden verschiedene Fluoridquellen auf die Bildung von Fluorbenzol

untersucht. In keinem der untersuchten Systeme konnten Fluorierungsprodukte nachgewiesen werden. Dieser Sachverhalt kann zwei mögliche Gründe haben. Einerseits ist die Nucleophilie des Fluoridanions durch im Reaktionssystem vorhandene koordinierende Lösungsmittel herabgesetzt. Weiterhin wurden die Reaktionsmischungen unter Atmosphäre präpariert, weshalb mit der Anwesenheit von Wasser zu rechnen ist. Dieses Ergebnis zeigt deutlich die für die Reaktion notwendige Nucleophilie und stellt einen möglichen alternativen Reaktionsweg zur Diskussion. Eine alternative Erklärung für den beobachteten Sachverhalt könnte auf dem Vorliegen eines radikalischen Reaktionsmechanismus basieren. Hierbei können Chlorid und Bromid aufgrund ihrer Reduktionspotenziale zu den jeweiligen Halogenradikalen oxidiert werden, während Fluorid durch das Nitrosoniumkation nicht oxidiert zu werden vermag. In diesem Szenario würde der Angriff durch das erzeugte Radikal stattfinden und die Bildung im Sinne einer Radikalrekombination erfolgen. Die Lichtabhängigkeit ist in diesem Szenario jedoch nicht zu erklären.

4.3.3 Einfluss der Einzelparameter auf die Halogenierungsreaktion

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden Experimente zur Optimierung der in ersten Untersuchungen der Chlorierungsreaktion erhaltenen Ergebnisse durchgeführt. Auch hier wurde im Rahmen der systematischen Untersuchungen wieder ein Ansatz gewählt, der auf einer Variation verschiedener Parameter in Einzelscreenings beruht und anschließend durch Anpassung der restlichen Reaktionsparameter eine maximale Produktausbeute liefert. Hierzu wurden die zuvor in Vorexperimenten erhobenen Ergebnisse systematisch weiter untersucht und quantifiziert. Zunächst wurde die Entwicklung der Produktausbeute in Abhängigkeit der Stöchiometrie von Nitrosyltetrafluoroborat untersucht. Unter Verwendung von 1,0 eq NOBF₄ konnten nur Spuren von Chlorbenzol (**119**) in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden. Dies ist insofern bemerkenswert, dass eine theoretische Ausbeute von 50% des Produkts bei vollständigem Umsatz des Nitrosylkations möglich ist. Erhöht man die Stoffmenge von NOBF₄ auf 2,0 eq. findet ein sprunghafter Anstieg der Produktausbeute von **119** auf 73% an. Dieser Sachverhalt lässt eine qualitative Aussage über die Kinetik der Reaktion zu. Die Ausbildung des CT-Komplexes unter Verbrauch eines Äquivalents NO scheint sehr schnell und mit hoher Komplexbildungskonstante zu verlaufen, so dass für den sich anschließenden

langsamen zweiten Elektronentransfer kein freies Nitrosylkation zur Verfügung steht. Erst die Zugabe eines zweiten Äquivalents des Oxidationsmittels erlaubt schließlich die kompetitive Oxidation des entstehenden Cyclohexadienylradikals innerhalb seiner Lebenszeit. Die Zugabe einer größeren Menge an NOBF₄ führt zur Abnahme der Produktausbeute an Monochlorbenzol und verschiebt das Verhältnis der Produkte auf die Seite der dichlorierten Produkte (vgl. Abb. 94).

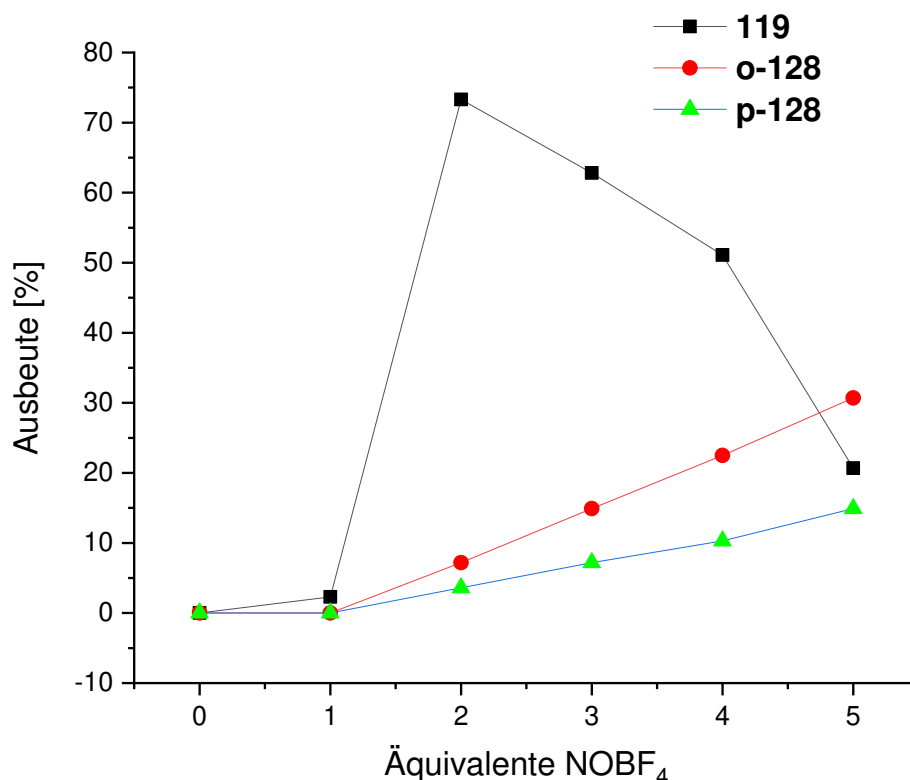


Abbildung 94: Einfluss unterschiedlicher NOBF₄-Äquivalente (1,00 eq. Benzol, 1,00 eq. LiCl, 2 mL Acetonitril (SureSeal®), O₂, CFL, 15 h) auf die Bildung von Chlorbenzol (**119**), o-Dichlorbenzol (**o-128**) sowie p-Dichlorbenzol (**p-128**).

Im Anschluss wurden der Einfluss verschiedener Halogenidkonzentrationen untersucht. Hierbei wurde ein interessanter Sachverhalt deutlich: Die besten Ergebnisse wurden unter Verwendung nur eines Äquivalents der Chloridquelle erhalten. Die Nutzung einer höheren Konzentration von Chlorid in der Reaktionsmischung führte zu einem signifikanten Einbruch der Produktbildung (vgl. Abb. 95).

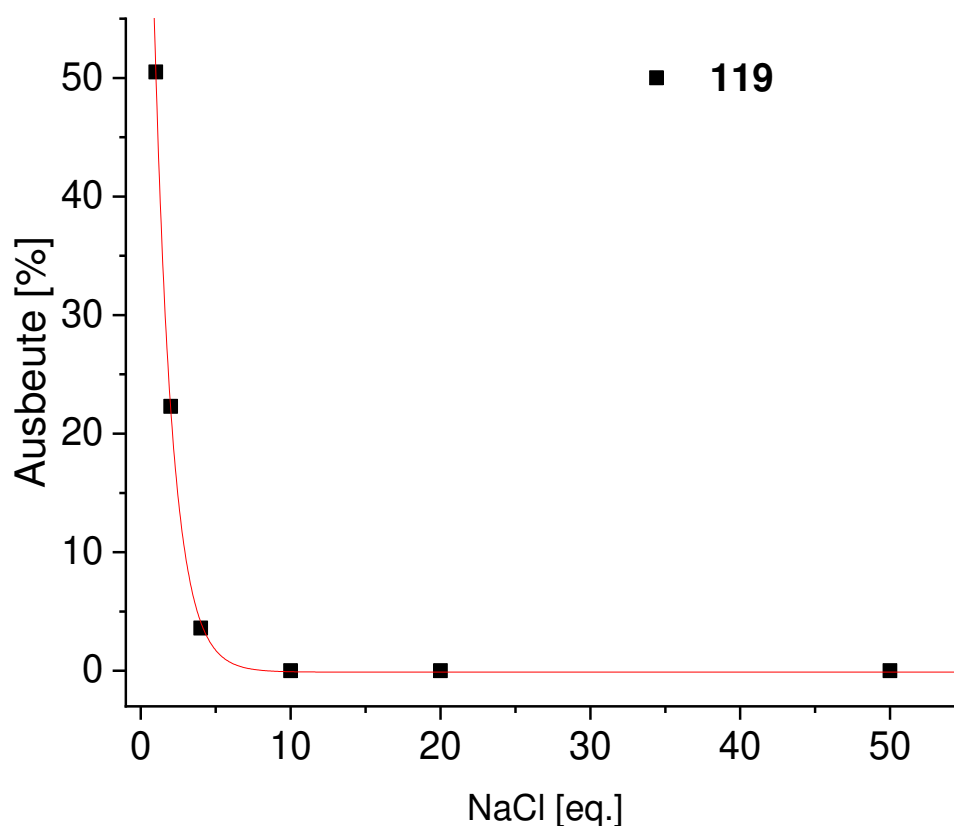


Abbildung 95: Chlorbenzolbildung (**119**) unter Verwendung unterschiedlicher Lithiumchloridkonzentrationen. (1,00 eq. Benzol, 2,0 eq. NOBF₄, 2 mL (SureSeal[®]), CFL, 15 h).

Dieses Ergebnis deutet auf das Vorliegen einer kompetitiven Gleichgewichtsreaktion hin. Diese könnte in der konzentrationsabhängigen Bildung eines Gleichgewichts zwischen den beiden Akzeptoren Benzol und Chloridion zu finden sein. In Anwesenheit kleiner Mengen Chlorid kommt es nur sehr langsam zum Entzug von Nitrosylkationen aus dem Reaktionsgemisch unter Bildung von NOCl. Die Erhöhung der Chloridkonzentration führt zu effektiver Konkurrenz zwischen Benzol und Chlorid als Quencher für das Kation.

Zuletzt wurden verschiedene Chloridquellen untersucht. Da ein Einfluss von Sauerstoff auf die Reaktivität in Abhängigkeit der Chloridquelle in Vorexperimenten nachgewiesen wurde, wurden die Experimente unter Inertatmosphäre durchgeführt, um einen Einfluss von Sauerstoff auszuschließen und die Ergebnisse zu

vergleichen. Hierbei wurden Experimente unter Verwendung von Natriumchlorid, Lithiumchlorid, Kaliumchlorid sowie Tetrabutylammoniumchlorid durchgeführt (vgl. Abb. 96).

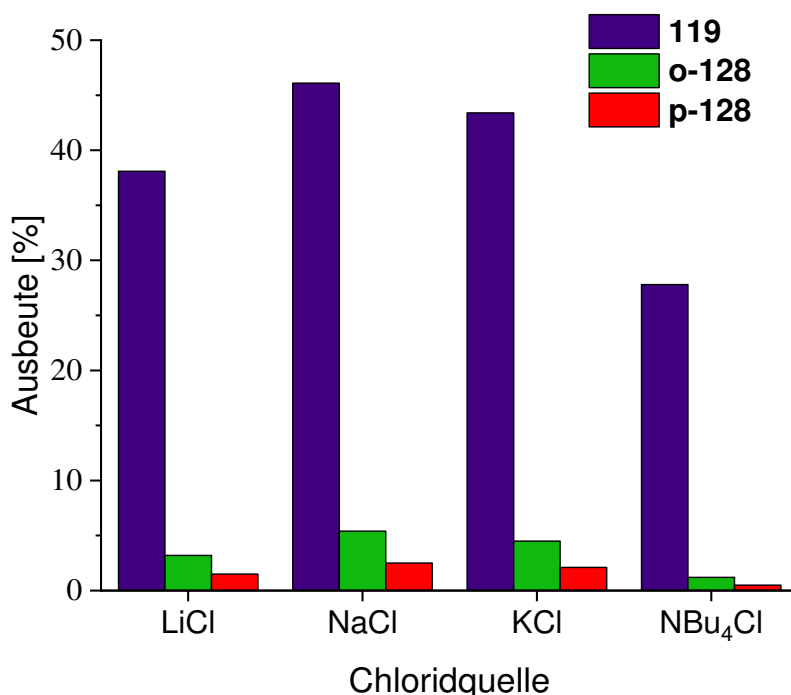


Abbildung 96: Untersuchung verschiedener Chloridquellen. (1,00 eq. Benzol, 4 eq. NOBF₄, 1,00 eq. Chloridquelle, 2 mL MeCN (SureSeal[®]), inert, CFL, 14 h).

Es zeigten sich deutliche Unterschiede in den Ausbeuten der Reaktionen in Abhängigkeit der eingesetzten Chloridquellen. Während Kaliumchlorid und Natriumchlorid mit 46 % bzw. 43 % Ausbeute die besten Ergebnisse liefern, nehmen die Ausbeuten über Lithiumchlorid zu Tetrabutylammoniumchlorid hin ab. Der Trend korreliert nicht mit den Löslichkeiten der Salze (0,024 g/100g MeCN KCl, 0,14 g/100g für LiCl und 0,003 g/100g für NaCl bei 25°C), die in jedem Fall überschritten wurden.^[241] Es scheint ein gewisser ionischer Charakter des Gegenions für eine Effizienz in der Reaktion nötig zu sein. Die Rolle des Kations wird auch deutlich, wenn man berücksichtigt, dass das hervorragend lösliche Tetrabutylammoniumsalz die niedrigste Ausbeute liefert. Auf Basis dieser Überlegungen wurde auch die Rolle von Chlorwasserstoff als Chloridquelle untersucht, führte jedoch nicht zu signifikanter Bildung von **119**.

Obwohl ein sehr sauberer Reaktionsverlauf in Nitromethan als Lösungsmittel nachgewiesen wurde, wurden die Reaktionen aus Gründen der Nachhaltigkeit in Acetonitril durchgeführt. Die Verfügbarkeit, das Gefährdungsprofil und der Preis des Nitromethans sowie die potenzielle Explosionsfähigkeit lassen das Lösungsmittel nicht als erste Wahl für die Photochemie erscheinen. Sollte eine problematische Abtrennung von Nebenprodukten nötig sein, so kann die Wahl im Einzelfall dennoch auf die Verwendung von Nitromethan fallen. Schließlich wurde auch der Einfluss von Wasser auf die Reaktionsmischung untersucht (vgl. Tab. 11).

Tabelle 11: Einfluss von Wasser auf die Reaktionsmischung

No.	Cl-Quelle	NOBF ₄	Wasser [eq]	Zeit	119	o-128	p-128
NO-7	NaCl	2 eq.	0,1	15 h	15 %	0 %	0 %
NO-8	NaCl	2 eq.	1	15 h	1 %	0 %	0 %
NO-9	LiCl	2 eq.	5	15 h	0 %	0 %	0 %

[1] Verwendung von NOPF₆

Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Einfluss von Wasser auf die Effizienz der Reaktion. Dieser Sachverhalt ist, wie zu erwarten, auf die Hydrolyse des Nitrosoniumkations zurückzuführen.

4.3.4 Abschließende Optimierung der Reaktionsbedingungen

Die abschließende Optimierung der Reaktion zeigt erneut das Vorliegen eines komplexen Reaktionssystems. Nach globaler Optimierung aller Reaktionsparameter kann wie bereits im Falle der Pentafluorsulfanylierungsmethode nicht von der Einzeloptimierung auf einen linearen Einfluss auf das Gesamtsystem rückgeschlossen werden. Eine der wesentlichen Erkenntnisse besteht in der starken Abhängigkeit der Reaktion vom Einfluss von Sauerstoff. Optimierte Ausbeuten werden sowohl unter Verwendung von Natriumchlorid (66%) und Lithiumchlorid (73%) als Chloridquelle erhalten (vgl. **NO-10** bzw. **NO-14**).

Tabelle 12: Optimierte Reaktionsbedingungen

No.	Cl-Quelle	NOBF ₄	Atmosphäre	Zeit	119	o-128	p-128
NO-10	NaCl	4 eq.	Inert	15 h	66 %	6 %	13 %
NO-11	NaCl	4 eq.	O ₂	15 h	18 %	9 %	17 %
NO-12	LiCl	4 eq.	O ₂	15 h	53 %	3 %	3 %
NO-13	LiCl	4 eq. ^[1]	O ₂	15 h	1 %	2 %	4 %
NO-14	LiCl	2 eq.	O ₂	15 h	73 %	4 %	7 %

^[1] Verwendung von NOPF₆

Unter Verwendung von 2,0 eq. NOBF₄ zeigt sich für Lithiumchlorid die Reduktion der Ausbeuten des monohalogenierten Produkts in Anwesenheit von Sauerstoff unter Bildung sekundärer Reaktionsprodukte, was sich in einer Steigerung des Reaktionsumsatzes bemerkbar macht. Die Eignung von Natriumchlorid (**NO-10**) ist nur unter Verwendung einer Inertatmosphäre gegeben. Die Anwesenheit von Sauerstoff führt beispielsweise zum Einbruch der Ausbeute auf 18 % bei vollständigem Umsatz (**NO-11**). Umgekehrt beobachtet man im Falle der Verwendung von Lithiumchlorid in Abhängigkeit der NOBF₄-Konzentration sehr gute Produktausbeuten von bis zu 73 % unter Verwendung von 2,0 eq. Lithiumchlorid unter Sauerstoffatmosphäre. Bei höheren NOBF₄-Konzentrationen scheint sich der Trend hier zu invertieren. Die Wirkung von Sauerstoff auf die Reaktionsmischung konnte daher im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht abschließend geklärt werden und muss Gegenstand weitergehenden Untersuchungen sein. Weiterhin zeigt sich, dass die in der Reaktionsmischung anwesenden Gegenionen einen drastischen Effekt auf die Reaktivität aufweisen. Ein Beispiel wird im Vergleich der Katalysen **NO-12** und **NO-13** deutlich. Der Austausch des Gegenions von Tetrafluoroborat zu Hexafluorophosphat des Nitrosylkations **114** führt zum vollständigen Verschwinden der Reaktivität. Derselbe Sachverhalt ist für alle untersuchten Chloridquellen unter Verwendung des NOPF₆ zu beobachten. Der starke Einfluss des Gegenions legt eine Beteiligung des Ions am Übergangszustand der Reaktion nahe.

Hauptteil – Halogenierungen mit NO^+ -Aren-Komplexen

Insgesamt führt das stark heterogene Reaktionssystem zu auffällig hohen Sensitivitätskoeffizienten bezüglich der Qualität des Nitrosoniumreagenzes. Einen starken Einfluss haben, wie zu erwarten, die konkreten Lagerbedingungen und Lagerzeiten der Nitrosoniumverbindungen auf die Leistungsfähigkeit der Reaktion. Während eine sehr gute Reproduzierbarkeit eines Satzes von unmittelbar zeitgleich angesetzter äquivalenter Reaktionen gegeben ist, weichen Ergebnisse, die nach verschiedenen Lagerzeiten oder mit unterschiedlichen Chargen des Nitrosyltetrafluoroborates durchgeführt wurden teils signifikant voneinander ab. Dies deutet auf eine mögliche Beteiligung weiterer während der Lagerung gebildeter aktiver Spezies im Reaktionsgeschehen hin.

Die im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse liefern den grundsätzlichen Nachweis der Chlorierungsaktivität unter Verwendung von Alkalimetallchloriden und NOBF_4 sowie untersuchen den Einfluss verschiedener Reaktionsparameter. Weitere Arbeiten zum Einfluss der Alterungs- bzw. Hydrolyseprodukte des Nitrosyltetrafluoroborats sowie möglicher weiterer katalytisch aktiver Spezies im komplexen stickoxidhaltige Reaktionsgemisch sind jedoch nötig, um eine tiefere Untersuchung des Systems zu erlauben.

5 Ausblick

Die im ersten Teil der Arbeit entwickelten Methoden zeigen erstmals die Reaktivität von Schwefelhexafluorid für die Pentafluorsulfanylierung von organischen Verbindungen, insbesondere von Styrolen. Der Nachweis dieser Reaktivität ist ein wichtiges Ergebnis und legt den Grundstein für eine zukünftige Nutzung der funktionellen Gruppe. Das komplexe Reaktionssystem konnte im Rahmen der Arbeit durch stationäre Analytik untersucht, sowie durch erste Experimente unter Verwendung transienter UV-VIS-Spektroskopie im Wellenlängenbereich von 350 nm bis 700 nm ergänzt werden. Auf Basis der erhaltenen Daten bietet sich nun eine Plattform, um die vorliegenden Prozesse im Detail zu studieren. Die Existenz eines Pentafluorsulfanylradikals konnte nicht in letzter Instanz durch spektroskopische Methoden gesichert werden, da seine cw-EPR-spektroskopische Signatur unter den untersuchten Bedingungen nicht aufgelöst werden konnte. Zum Nachweis der Existenz des SF_5 -Radikals als reaktive Spezies in der Reaktionsmischung können detailliertere spektroskopische Untersuchungen unter Verwendung von gepulster EPR-Spektroskopie und 2D-Methoden wie ENDOR bei tiefer Temperatur durchgeführt werden. Weiter wurden erste Vorbereitungen zur Untersuchung des Systems mittels zeitaufgelöster Infrarotspektroskopie getroffen. Die charakteristischen Schwingungssignaturen der SF-Transienten im MIR-Bereich zwischen 500 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} unterscheiden sich deutlich. Die kurzweiligste Schwingungsmode des SF_6^- -Anions wird im Bereich von 722 cm^{-1} beobachtet. Im Neutalmolekül hingegen liegt die symmetrische Streckschwingung bei einer Frequenz von $779\text{--}775\text{ cm}^{-1}$.^[242] Weiter weisen die beiden Zerfallsprodukte mit dem SF_5 -Radikal Resonanzen im Bereich von 552 cm^{-1} bzw. 812 cm^{-1} auf, während die axiale SF-Streckschwingung des SF_5^- -Anions bei einer Frequenz von $797\text{--}795\text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird.^[243,244] Damit unterscheiden sich die Signaturen hinreichend, um möglicherweise im Rahmen kurzzeitspektroskopischer Untersuchungen aufgelöst werden zu können. Die Untersuchung des Systems im MIR-Bereich auf ns- μ s Zeitskala ist im Anschluss an die Arbeit geplant.

Weiter steht die zentrale Frage der Rolle des Kupferkatalysators im Raum. In verschiedenen Experimenten wurde ein positiver Einfluss unter Zusatz von

$\text{Cu}(\text{acac})_2$ beobachtet. Unter modifizierten Reaktionsbedingungen konnte dieser Einfluss teilweise nicht mehr beobachtet werden. Die genaue Art und Weise der Wechselwirkung ist damit im Rahmen der Arbeit nicht aufzuklären. Insgesamt ergab sich im Rahmen der Experimente das Bild einer Stabilisierung des Radikals und eine Verlangsamung der Reaktion mit sauerstoffbasierten Nucleophilen und dem Lösungsmittel. Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Katalysator und Radikal gestaltet sich aufgrund der komplexen Reaktionsmischung und der beobachteten Verknüpfung der kooperierenden Katalysezyklen schwierig. Möglicherweise kann das Radikal jedoch durch die direkte Belichtung von S_2F_{10} in Anwesenheit von $\text{Cu}(\text{acac})_2$ erzeugt werden und so ein definiertes System zur Untersuchung der Wechselwirkung durch IR- und transienter UV-VIS-Absorptionsspektroskopie erhalten werden. Diese können durch theoretische Rechnungen gestützt und ergänzt werden. Andererseits kann die Charakterisierung von Zersetzungsprodukten nach Ende der Reaktion unter Vernachlässigung des Substrats im Rahmen von Kristallstrukturen Einblick in auftretende transiente Spezies geben. Schließlich könnte ein breiteres Screening von Metallen erfolgen, um einen Einblick in zentrale Eigenschaften einer positiven Wechselwirkung zu erhalten, da Hinweise auf Probleme bei der Stabilisierung des Radikals in der Literatur gefunden werden und bis heute nur ein Beispiel eines unzureichend charakterisierten SF_5 -Metallkomplexes in der Literatur beschrieben ist.^[210] Die dritte zentrale Frage betrifft die Ultrakurzzeitdynamik des Photoredoxkatalysators und die Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator. Im Rahmen der durchgeführten TS-Messungen im UV-VIS-Bereich ließ sich aufgrund der niedrigen transienten Konzentration des Radikalkations noch keine Aussage über eine Wechselwirkung und vorliegende Elektronentransferprozesse in Lösung ableiten. Dieses Problem könnte unter Erhöhung der Katalysatorkonzentration und des Gasdrucks adressiert werden. Weiter konnte die Dynamik von **26** in den ersten ~ 40 ps nicht vollständig erklärt werden. Möglicherweise existiert hier ein dunkler S_1 -Zustands, der nicht direkt durch Anregung, sondern nur durch indirekte Population eines höheren Singulettzustands und anschließende Relaxationsdynamik populiert werden kann. Die Frage der Kanalverzweigungen könnte durch TA-Messungen bei verschiedenen Anregungswellenlängen untersucht werden. Die Variation der Anregungswellenlänge bzw. die Anregung in

einen nicht absorbierenden Bereich erlaubt so die direkte Population verschiedener Zielzustände, die möglicherweise unterschiedliche Relaxationsdynamik zeigen und damit eine Untersuchung möglicher Kanalverzweigungen erlauben. Ein detailliertes Verständnis der Photophysik des N-Phenylphenothiazins stellt damit eine wichtige Grundvoraussetzung für die Entwicklung neuer Methoden dar.

Die im Rahmen der weiteren Untersuchungen erhaltenen Hinweise auf die Toleranz funktioneller Gruppen stellt eine Vielfalt an untersuchbarer Folgechemie in Aussicht. Hier könnten terminale Alkine als Reaktionspartner adressiert werden, um die offenkettigen SF₅-Alkene zugänglich zu machen. Die erhaltenen Ergebnisse der Experimente zur Steuerbarkeit des Produktkanals unter Verwendung unterschiedlicher Konzentrationen an Alkoholen weisen auf ein vorgelagertes Gleichgewicht zwischen offenkettiger und geschlossenkettiger Form hin. Ein Angriff des Nucleophils vor dem Angriff des Radikals scheint aufgrund der schlechten Stabilisierung des entstehenden terminalen Methylenradikals unwahrscheinlich.

Die entwickelte Dichlorfluormethylierungsmethode zeigt die Zugänglichkeit von dichlorfluormethylierten Verbindungen unter photoredoxkatalytischer Aktivierung von Trichlorfluormethan. Die Folgechemie wurde im Rahmen der Arbeit in der Untersuchung zweier Transformationen untersucht. Hier zeigte sich die Nutzbarkeit zur Darstellung von Chlorfluoralkenen im Sinne einer Friedels-Crafts-Reaktion sowie die Möglichkeit der partiellen Hydrolyse zur Bildung der Amide. Aufgrund der beobachteten Reaktivität ist hier eine weite Folgechemie zu erwarten. Eine detailliertere theoretische Untersuchung des Fragmentierungsprozesses des Substrats kann Einblicke in vorliegende Konkurrenzprozesse geben, die im Rahmen der Arbeit nicht zugeordnet werden konnten. Dieses Verständnis erlaubt die Unterdrückung der konkurrierenden Eliminierung und die Nutzung der polyhalogenierten Verbindungen in weiteren chemischen Transformationen. Hierbei sind kontrollierte Eliminierungsreaktionen, Reduktionen der benachbarten Doppelbindungen unter Darstellung der CCl₂F-funktionalisierten Alkane, die Darstellung von chlorfluorierten Ethern durch selektive Aktivierung eines Chlorsubstituenten sowie viele weitere Transformationen denkbar. Eine optimierte Nutzung von Lewissäuren bei tiefen Temperaturen könnte einen Zugang zur selektiven Abstraktion des Fluorsubstituenten gegenüber des Chlorsubstituenten

Ausblick

ermöglichen. Die Differenzierung zwischen beiden anwesenden Halogenen könnte hierbei durch präzise Abstufung der Fluorid- bzw. Chloridionenaffinitäten der Verbindungen erfolgen.

Die im letzten Teil der Arbeit untersuchte Halogenierungsmethode unter Verwendung des Nitrosylkations zeigt einen interessanten Zugang zu substituierten Aromaten unter Trennung der photochemischen Oxidation durch das Nitrosylkation und dem Angriff eines externen Nucleophils. Im Rahmen der Arbeit beschränkten sich die Untersuchungen im Wesentlichen auf die Entwicklung einer photochemischen Chlorierungsmethode unter Nutzung von Alkalimetallchloriden und Benzol. Hierbei zeigten sich auch Probleme bei der zeitunabhängigen allgemeinen Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, die auf Alterung und Qualität des Nitrosyltetrafluoroborats zurückzuführen sind und in Zukunft näherer Untersuchung bedürfen. In beispielhaften Experimenten wurde die Nutzbarkeit der Methode unter Verwendung weiterer Substrate gezeigt, konnte jedoch nicht näher untersucht werden. Um die Grenzen der Methode zu lokalisieren, kann zunächst die Substratbreite der Reaktion unter Verwendung elektronenarmer und elektronenreicher Arene näher untersucht werden. Weiterhin können alternative Nucleophile in der Reaktion eingesetzt und auf Ihre Eignung untersucht werden. Möglicherweise können auf diese Art und Weise auch phenolische Ether zugänglich gemacht werden. Weiter kann die Nutzbarkeit von anorganischem Fluorid als Nucleophil untersucht werden, um einen Zugang zur Direktfluorierung von Aromaten zu erhalten. Eine schnelle, direkte ^{18}F -Fluorierung von Aromaten mittels anorganischem Fluorid stellt eine wertvolle Methode zur Darstellung von PET-Tracern dar. Im Rahmen der Arbeit wurden hier erste Ansätze untersucht, die jedoch nicht zum Erfolg führten, was auf zwei mögliche Probleme zurückgeführt werden kann. Einerseits ist mit einer starken Hydratisierung des verwendeten Fluorids zu rechnen, da dieses nicht unter Inertbedingungen gelagert wurde. Andererseits ist mit der Bildung des kovalenten Nitrosylfluorids und der Entfernung des Nucleophils aus der Reaktionsmischung zu rechnen. Der erstbeschriebene Grund kann möglicherweise durch die Darstellung „nackten Fluorids“ aus Hexafluorbenzol durch Umsetzung mit KCN ausgeschlossen werden.

6 Zusammenfassung

Aktuelle Entwicklungen in der Photoredoxkatalyse zeigen auf eindrucksvolle Art und Weise, wie sehr das klassische Verständnis von Radikalen als unselektiv wirkende und präparativ nur schwer nutzbare Hochenergieintermediate auf den Prüfstein gestellt werden muss. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation wurde das Konzept der Photoredoxkatalyse auf ein zentrales Problem der modernen Fluorchemie angewendet und die erste Methode zur Nutzung von Schwefelhexafluorid als Reagenz zur Pentafluorsulfanylierung organischer Molekülen entwickelt.^[245] Bisher stellen nur wenige Pionierarbeiten die herausragenden physikalisch-chemischen Eigenschaften der Pentafluorsulfanylgruppe und ihren Nutzen in der Entwicklung moderner pharmakologisch und agrochemisch aktiver Moleküle heraus. Die Nutzung von SF₅-Verbindungen ist heute aufgrund mangelnder Verfügbarkeit von Methoden zur Einführung des Substituenten in industriellem Kontext als *late-stage* Modifikation nicht umsetzbar. Die verfügbaren Methoden zum geschlossenen Transfer des Substituenten basierten hierbei vollständig auf der Nutzung der extrem giftigen und nicht kommerziell verfügbaren niederen Schwefelfluoride SF₅Cl, SF₅Br oder S₂F₁₀.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde erstmals gezeigt, dass Schwefelhexafluorid durch präzise photochemische Aktivierung in ein wertvolles Pentafluorsulfanylierungsreagenz überführt werden kann. Die Einelektronenreduktion von Schwefelhexafluorid durch N-Phenylphenothiazin erlaubt die Darstellung α -fluorierter SF₅-Verbindungen aus α -substituierten Styrolen in Ausbeuten von bis zu 63 %. Mechanistische Untersuchungen zeigen den Verlauf des Katalysezyklus über einen konsekutiven Photoelektronentransferzyklus (conPET). Die Substratbreite der Additionsmethode ist eingeschränkt, da die notwendige Wechselwirkung des Substrats mit dem Photoredoxkatalysatorokation noch weitgehend unverstanden ist und daher keine Vorhersage der Reaktivität erlaubt. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde zunächst eine Dehydrofluorierungsmethode entwickelt, die zeigt, dass die erhaltenen SF₅-Verbindungen unter Einwirkung der Lewis-Säure BF₃-Etherat zu den homologen vinylogenen und allylogenen SF₅-Alkenen umgesetzt werden können. Auf dem

Zusammenfassung

postulierten Reaktionsmechanismus basierend wurde die Entwicklung einer α -Alkoxy-pentafluorsulfanylierungsreaktion erwogen. Es wurde gezeigt, dass der Zusatz konkurrierender Sauerstoffnucleophile, wie Alkohole, den effizienten Abfang des primär entstehenden Kations erlaubt. Somit ist die direkte Darstellung von α -alkoxy-pentafluorsulfanylierten Verbindungen in einer Ausbeute von bis zu 53 % aus den ungesättigten Verbindungen möglich. Die Methode toleriert hierbei Alkene, interne Alkine und Nitrile. Unter Verwendung terminaler Alkine werden die klassischen Reaktionsprodukte, aber auch die vinylog modifizierten Zyklisierungsprodukte erhalten, die racemischen Zugang zu komplexen Strukturen wie Oxepinen erlauben. Die Ergebnisse zeigen, dass Modifikationen der Methode toleriert werden, was die Grundlage zur Entwicklung weiterer Varianten der Reaktion in der Zukunft legt. Die vorliegende Arbeit legt damit den Grundstein für die weitere Entwicklung des Reaktionssystems und beweist erstmals die Pentafluorsulfanylierungsaktivität von Schwefelhexafluorid. Die Komplexität des Reaktionssystems warf im Rahmen der Arbeit neue Fragestellungen auf, die Gegenstand zukünftiger Untersuchungen sein müssen. Hierzu zählen die Untersuchung des Mechanismus der Interaktion von $\text{Cu}(\text{acac})_2$, der konkrete Nachweis des Pentafluorsulfanylradikals sowie die im Rahmen der Arbeit nicht vollständig klärbare Frage der mechanistischen Wirkung von Wasser auf das Reaktionsgemisch.

Die entworfene Strategie wurden anschließend auf die Aktivierung von Trichlorfluormethan übertragen: Das polyhalogenierte Molekül fungiert dabei als Quelle des CCl_2F -Radikals, das nach Aktivierung durch den Photoredoxkatalysator eine Additions-Eliminierungssequenz von CCl_3F an 1,1-Diphenylethylen einleitet. Das vinylog dichlorfluormethylierte Reaktionsprodukt wird in exzellenten Ausbeuten von bis zu 95% erhalten. Die Stabilität der hochhalogenierten Additionsprodukte erlaubt nur im Falle wenig stabilisierter Substrate wie 2-Vinylnaphthalin den Nachweis und die Isolation der primären Additionsprodukte. Die Methode erlaubt auch die Funktionalisierung wenig aktivierter Alkene wie Cyclohexadien und erlaubt Zugang zu den 1,4-konfigurierten Additionsprodukte in einer Ausbeute von 30 %. Das dargestellte vinylog modifizierte Additionsprodukt an 1,1-Diphenylethylen zeigt in zwei entwickelten Folgereaktionen den Wert des CCl_2F -Bausteins. So erlaubt das

Molekül die Darstellung der 1,1-konfigurierten indolfunktionalisierten Chlorfluoralkene unter Abstraktion eines Chloridsubstituenten mit Silbersalz. Weiter wurde eine mögliche intramolekulare Zyklisierung der Verbindungen als neuer Zugang zu Indenderivaten untersucht. Hier zeigte sich eine starke Neigung zur Fragmentierung der Verbindungen unter Bildung von CCl_3F .

Im letzten Teil der Arbeit wurde schließlich eine Methode zur Halogenierung von aromatischen Systemen auf der Basis der Arbeit von *Kim* und *Kochi* entwickelt. Es konnte gezeigt werden, dass die Photoanregung der gebildeten CT-Komplexe die Trennung von Elektronentransfer und Angriff des Nucleophils erlaubt. Die Methode erlaubt die Darstellung von Monochlorbenzol unter Verwendung von Benzol und einer Chloridquelle. Hierzu wurde in Vorexperimenten zunächst Thionylchlorid als Chloridquelle verwendet, um schließlich die Nutzbarkeit von Alkalimetallchloriden in der Reaktion zu zeigen. Hierbei konnte Chlorbenzol in einer Ausbeute von bis zu 73 % erhalten werden.

7 Experimenteller Teil

7.1 Verbrauchsmaterialien und Geräte

Reagenzien und Lösungsmittel

Im Rahmen der Arbeit eingesetzte Chemikalien und Lösungsmittel wurden von den Firmen *ABCR*, *Alfa Aesar*, *Fluka*, *Merck*, *Fluorochem* und *Sigma Aldrich* bezogen. Schwefelhexafluorid (5.0) wurde von der Firma *Linde* bezogen und zur Darstellung der Pentafluorsulfanylverbindungen nicht weiter aufgereinigt. Die zur Aufreinigung der Endstufen verwendeten Lösungsmittel wurden in HPLC-Qualität eingesetzt oder vor der Verwendung unter vermindertem Druck destilliert.

Die Darstellung der Addukte von Schwefelhexafluorid sowie der pentafluorsulfanylierten Ether erfolgte nach der unten beschriebenen Methode. Das Lösungsmittel wurde vor der Verwendung über einen 0,45 µM PTFE-Spritzenvorsatzfilter (VWR) filtriert, wenn es über Molekularsieb gelagert wurde.

Reaktionsführung

Die Darstellungen der beschriebenen Verbindungen wurden nach Empfindlichkeit der Reagenzien entweder unter Atmosphäre oder unter Schlenkbedingungen durchgeführt. Die beschriebenen Katalyseexperimente wurden wenn nicht anders angegeben unter Schlenkbedingungen ausgeführt. Besonders empfindliche Experimente wurden in einem Handschuhkasten im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Frank Breher* durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie

Zur Reaktionsfortschrittskontrolle wurden aluminiumgetragerte Silicaplatten (60 F₂₅₄ Kieselgel, 0,25 mm) der Firma *Merck* verwendet. Die Detektion des Eluenten oder der Reaktionsteilnehmer basiert auf der Fluoreszenzlöschung bei einer Wellenlänge von 254 nm bzw. unter Fluoreszenzanregung bei 366 nm. Die Detektion der beschriebenen Verbindungen mit geringerem Extinktionskoeffizienten erfolgte durch Anfärbung mittels einer schwefelsauren Kaliumpermanganatlösung unter Oxidation.

Massenspektrometrie (MS)

Die massenspektrometrische Analytik der Verbindungen wurde durch die Analytikabteilung des Instituts für Organische Chemie von Frau *Mösle* mittels Ionisierung durch *electron impact* (EI) durchgeführt. Die Verbindungen konnten nur durch Elektronenstoßionisation ionisiert und einer massenspektrometrischen Analyse unterzogen werden. Hierzu wurde ein *Finnigan MAT 95* Spektrometer verwendet. Bei leichtflüchtigen Verbindungen wurde kein vollständiges Vorvakuum abgewartet, um wenigstens ein Restsignal des Produkts zu detektieren zu können.

NMR-Spektroskopie

Kernresonanzspektren wurden an verschiedenen Spektrometern aufgezeichnet. Routine-NMR-spektroskopische Messungen wurden an einem *Bruker Avance DRX 500* Spektrometer mit Kryoprobekopf unter Verwendung einer Anregungsfrequenz von 500 MHz (^1H), 126 MHz (^{13}C) sowie 471 MHz (^{19}F) durchgeführt.

Zur Messung wurden Probenröhrchen mit einem Außendurchmesser von 5 mm verwendet. Die Messung wurde entweder in volldeuterten Lösungsmitteln oder in einer Mischung aus nicht-deuterten Lösungsmitteln unter Zusatz von 30% deuterten Lösungsmittel durchgeführt.

Zur Referenzierung wurde das Lösungsmittel als interne Referenz unter Nutzung der folgenden Referenzverschiebungen verwendet.^[246]

- CDCl_3 : $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7,26$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 77,2$ ppm
- MeCN-d $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1,96$ ppm; $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 1,79$ ppm

Kopplungskonstanten J werden in Hz angegeben. Zur Kennzeichnung der Multiplizität der ^1H -Signale wurden die folgenden Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), p (Pentett), pd (Dublett vom Pentett), tp (Triplet vom Pentett), dd (Dublett vom Dublett), td (Triplet vom Dublett), m (Multiplet). Die Referenzierung der Spektren erfolgte gegen das Lösungsmittelsignal im TMS-Referenzsystem. ^{19}F -Verschiebungen wurden gegen CCl_3F -referenziert.

Weitere Korrelationsmessungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. *Martin Koos* unter Verwendung eines *Bruker 400 MHz Avance III HD* Spektrometer mit BBFI-Probenkopf (^1H -Kanal und Breitbandkanal von ^{107}Ag bis ^{19}F) sowie eines *Bruker 600 MHz Avance III* Spektrometer mit TCI-Cryo-Probenkopf (heliumgekühlt, ^1H -Kanal, ^{13}C -Kanal, ^{15}N -Kanal) durchgeführt.

GC/MS und GC-FID

GC/MS Kopplung wurden unter Verwendung eines *Varian 431 GC* mit einer *FactorFourTM VF-5 ms* (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) Kapillarsäule als stationäre Phase sowie einem *Varian 210* Massendetektor durchgeführt. Alternativ wurde ein *Agilent Technologies 6890N GC* unter Kopplung mit einem *Agilent Technologies 5975B VL MSD* Massendetektor verwendet. GC-FID Konzentrationsbestimmungen wurden unter Verwendung eines *Bruker-430 GC* sowie einer *FactorFourTM VF-5 ms* (30 m × 0,25 mm × 0,25 μm) als stationäre Phase gegen Trifluortoluol als internen Standard durchgeführt.

UV/VIS Absorptionsmessungen

UV/VIS absorptionsspektroskopische Messungen wurden unter Verwendung eines *Cary 100 Bio (Varian)* mit temperiertem Probenhalter oder eines *Lambda 750* von *Perkin-Elmer* bei 20°C und einer Spaltbreite von 2 nm aufgezeichnet. Hierzu wurde der Analyt in hochreinem Lösungsmittel (*Fischer Scientific*, HPLC-grade®) gelöst und in Quarzglasküvetten der Firma *Starna* mit einem Fassungsvermögen von 1 mL und einem Lichtweg von 1 cm vermessen. Luft- und wasserempfindlicher Proben wurden in einem Handschuhkasten präpariert und anschließend in 5 mL Schraubdeckelküvetten der Firma *Starna* vermessen. Dunkelkinetiken wurden unter Nutzung des *TimeScan* Programms eines *Cary 100 Bio* aufgezeichnet oder im Falle der Bestimmung von Anregungskinetiken bei 525 nm durch manuelle Zeitmessung durchgeführt. Die Anregung erfolgte hierbei in der Belichtungsapparatur unter Verwendung einer 525 nm LED des Typs *XP-E2* des Herstellers *Cree*.

Experimenteller Teil

Die LEDs wurden hierbei paarweise in einen Aluträger aufgeklebt, der an das Fenster der Kavität angeschraubt werden kann. Die Bauteile wurden aus Aluminium gefertigt und mit Ofenlack versiegelt. Bei der Anfertigung wurde das Streufeld des verwendeten Magneten *ER071* berücksichtigt, um nur Kabel und LED innerhalb des 5 G-Feldes zu führen. Die aufgeklebten LEDs entsprechen den für die Belichtungsexperimente genutzten Leuchtdioden *Nichia - NVSU233A*.

Ultrakurzzeitspektroskopiemessungen

Ultrakurzzeitspektroskopische Absorptionsmessungen wurden unter Verwendung von striktem Sauerstoff und Wasserausschluss in Zusammenarbeit mit *Carolin Schweigert* und *PD Dr. Andreas-Neil Unterreiner* durchgeführt. Hierbei erfolgte die Anregung des Analyten bei 313 nm mit einer Anregungsenergie von ca. 120 μJ . Die Abfrage der transienten Antwort erfolgte in einem Wellenlängenbereich von 350 nm bis 700 nm. Das Weißlicht wurde in einem Calciumfluoridkristall generiert. Die maximale Verzögerungszeit betrug 600 ps und die dargestellten Daten entsprechen einer Serie von 1000 Mittelungen. Die Gesamtmesszeit des Experiments betrug ca. 10 min.

Spektroelektrochemie, Radikalspektroskopie (SEC)

Spektroelektrochemische Untersuchungen wurden unter Verwendung des *Pine Research Honeycomb Spektroelectrochemie Kit (Pine Research)* unter Verwendung einer gedruckten Platinelektrode sowie einer Silberreferenzelektrode durchgeführt. Die modifizierte Küvette wurde unter Verwendung eines speziellen Probenhalters in einem *Cary 50 UV-VIS-Absorptionsspektrometers* untersucht. Das anliegende Potential wurde unter Verwendung eines *Cubepot* Potentiostaten unter Verwendung der Software *Mastercontrol* kontrolliert. Zur Aufzeichnung der Spektren wurde eine Lösung des Analyten in Acetonitril unter Zusatz von TBAHFP (100 mM) untersucht. Die Kontrolle des Potentiostaten erfolgte durch manuelle Änderung des anliegenden Potentials. Die erhaltenen Potenziale wurden nicht durch einen internen Standard kalibriert und sind daher als arbiträre Werte zu behandeln.

Cyclovoltammetrie (CV)

Cyclovoltammetriemessungen wurden unter Ausschluss von Atmosphäre in einem Handschuhkasten von *Braun* durchgeführt. Hierbei wurde eine Dreielektrodenanordnung unter Verwendung von Arbeitselektrode, Gegenelektrode und Pseudo-Referenzelektrode verwendet. Die Messungen wurden unter Verwendung von Platin- bzw. Silberelektroden durchgeführt. Zur Messung wurde die Substanz bis zum Fluss ausreichend hoher Ströme (2 - 10 μA) in 7 mL hochreinem Acetonitril gelöst. Um Migrationsströme zu verhindern und eine ausreichende Leitfähigkeit der Lösung sicherzustellen wurden der Lösung 135 mg Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (50 mM) zugesetzt. In Einzelfällen wurde mit einer Leitsalzkonzentration von 100 mM gearbeitet. Die erhaltenen Cyclovoltammogramme wurden gegen Fc^+/Fc als internen Standard referenziert und nach *Addison et al.* unter Verwendung eines Umrechnungsfaktors von 380 mV in das SCE-Referenzsystem überführt, um Vergleichbarkeit mit tabellierten Potenzialen herzustellen.^[190]

Belichtungsapparaturen

Die im Rahmen der Arbeit beschriebenen Katalysen wurden unter Verwendung einer in der Gruppe von *Burkhardt König* (Regensburg) entwickelten Belichtungsapparatur durchgeführt. Die Apparatur besteht aus einem vom Kühlmittel durchflossenen Aluminiumblock, der sechs Bohrungen des Durchmessers 21,5 mm aufweist. Die Belichtung erfolgt bei Standardexperimenten von der Unterseite unter Verwendung eines modularen LED-Arrays, das unter jeder Probenposition eine Bohrung aufweist (vgl. Abb. 99). Als Reaktionsgefäße wurden Glasrohre mit Young-Hahn verwendet, um optimale Druckfestigkeit und Dichtigkeit zu gewährleisten. Zur Anregung bei 368 nm wurden LEDs des Typs *Nichia - NVSU233A* verwendet. Doppelanregungsexperimente wurden unter zusätzlicher Verwendung eines LED-Rings mit zwölf 525 nm LEDs (*Conrad*) unter Bestrahlung der Probe in zirkulärer Anordnung durchgeführt.



Abbildung 99: Belichtungsapparaturen mit modularem Aufbau zur Durchführung der Belichtungsexperimente. LED-Setup zur Belichtung der Gasreaktionen unter Verwendung von SF_6 .

Die Belichtungsexperimente zur Nitrierung bzw. Chlorierung mittels Nitrosylkationen wurden unter Verwendung einer *ZooMed Reptisun 10.0 Compact Lamp* in einem zentral ausgeschnittenen Reagenzglasständer belichtet. Hierbei wurden die Reaktionsgefäße in die Bohrungen für die Reagenzgläser eingestellt und auf einem Magnetrührer umgewälzt (vgl. Abb. 100).



Abbildung 100: Reaktionsaufbau zur Belichtung der Nitrierungs- und Halogenierungsreaktionen unter Verwendung von NOBF_4 .

7.2 Methoden

7.2.1 ¹⁹F-NMR spektroskopische Quantifizierung

Zur NMR-spektroskopischen Bestimmung der Ausbeute der dargestellten fluorierten Verbindungen wurde mit Wartezeiten im Bereich von $D1 = 3,0 \text{ s} - 8,0 \text{ s}$ gearbeitet, um vollständige Relaxation der ¹⁹F-Kerne sicherzustellen. Die Ausbeuten wurden aus den rohen Reaktionsmischungen bestimmt. Die Quantifizierung wurde durch Zugabe einer Lösung des Standards in die rohe Reaktionsmischung durchgeführt (Trifluortoluol). Diese Strategie wurde verfolgt, da hierdurch die Quantifizierungsmethode unabhängig vom absoluten Volumen wird. Im Falle nicht-flüchtiger Produkte und Standards können nun direkt die Stoffmengen verarbeitet werden. Es wurde mit $16,1 \mu\text{mol}$ Trifluortoluol standardisiert. Hierzu wurden $200 \mu\text{L}$ einer Stammlösung von $20 \mu\text{L}$ des Standards in $2000 \mu\text{L}$ Acetonitril bereitet und $200 \mu\text{L}$ der Lösung zur rohen Reaktionsmischung gegeben. Anschließend wurden alle weiteren Manipulationen durchgeführt. Diese Strategie erlaubte auch die Quantifizierung unabhängig vom Volumen der Lösung. Der Fehler der Bestimmung der Ausbeuten unter Verwendung von NMR-Spektroskopie wird auf ca. 5-10% abgeschätzt.

7.2.2 Quantifizierung durch GC-FID

Die gravimetrische Bestimmung der isolierten Produkte bei Ansatzgrößen im mg-Bereich ist mit unverhältnismäßig hohen Fehlern behaftet, weshalb die Menge des gesamten isolierten Produkts zunächst gegen 2-Brommesitylen durch ¹H-NMR Messung quantifiziert wurde. Anschließend wurden die GC-Proben mit korrespondierenden Konzentrationen hergestellt und zur Bestimmung der R-Faktoren verwendet. Die Quantifizierungsmessung wurde hierbei mit $NS = 128$ durchgeführt, um hinreichend hohes S/N zu erhalten. Zur Standardisierung der Reaktionen wurde Trifluortoluol als einfacher Standard verwendet. Im Falle der Additionen der Modellreaktion, der Addition von Methanol an **1-a**, wurde aus Ressourcengründen eine gaschromatische Analytik unter Verwendung eines FID-Detektors während des Screenings durchgeführt. Um die Integrierbarkeit der relevanten Signale sicherzustellen, wurde die Methode auf die Freistellung des Produkt- bzw. der Standardsignale optimiert. Zur Bestimmung der R-Faktoren

Experimenteller Teil

wurde der Flächenquotient gegen den Quotienten der Konzentrationen des Analyten und des Standards aufgetragen und die Steigung der Geraden nach linearer Regression bestimmt.

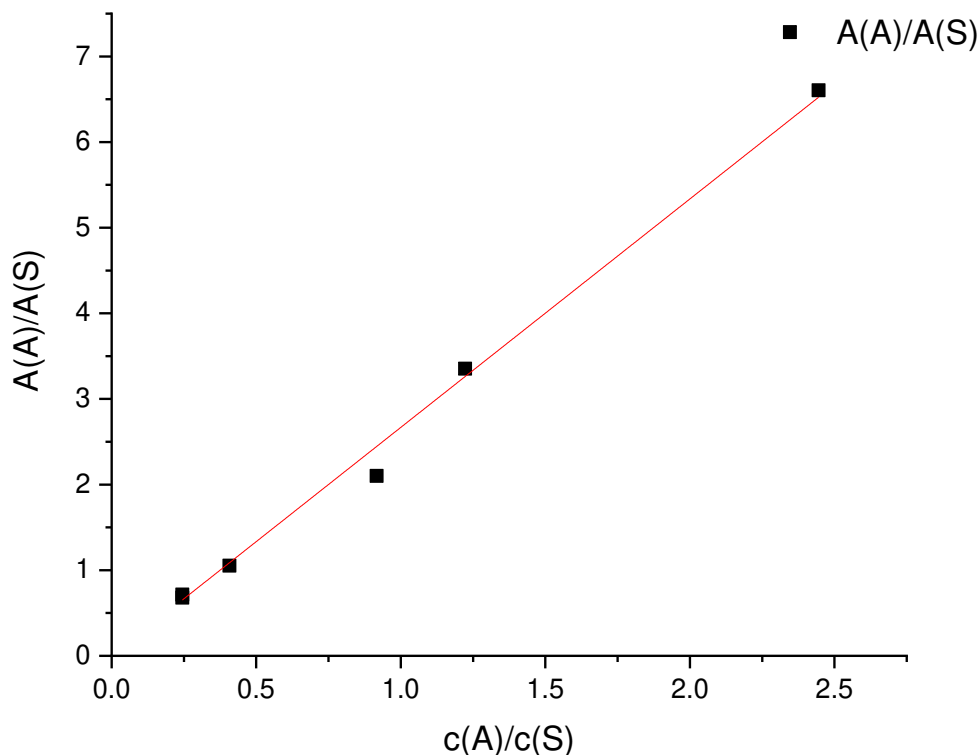


Abbildung 101: Bestimmung des R-Faktors von Trifluortoluol und **67-a**.

Das erhaltene korrigierte R-Quadrat der linearen Regression der Auftragung des Quotienten der Konzentrationen gegen den Quotienten der FID-Integrale wurde zu $R^2_{\text{kor}} = 0,9973$ bestimmt (vgl. Abb. 101). Die unbekannte Konzentration des Analyten wurde nun durch die folgende Definitionsgleichung des R-Werts berechnet.

$$R = \frac{\frac{c(A)}{c(S)}}{\frac{A(A)}{A(S)}}$$

Die Quantifizierung wurde durch Zugabe einer Lösung des Standards in die rohe Reaktionsmischung durchgeführt. Diese Strategie wurde verfolgt, da hierdurch die

Quantifizierungsmethode unabhängig vom absoluten Volumen wird. Im Falle hinreichend wenig flüchtiger Produkte und Standards können nun direkt die Stoffmengen verarbeitet werden. Es wurde mit 16,1 μmol Trifluortoluol standardisiert. Hierzu wurden 200 μL einer Stammlösung von 20 μL des Standards in 2000 μL Acetonitril bereitet und 200 μL der Lösung zur rohen Reaktionsmischung gegeben. Anschließend wurden alle weiteren Manipulationen durchgeführt. Diese Strategie erlaubte auch die Quantifizierung von Restmengen unabhängig vom Volumen der Lösung. Die finale Serie zur Bestimmung der Ausbeuten aller neu dargestellten Verbindungen wurde unter Verwendung von NMR-Spektroskopie nach den beschriebenen Standards durchgeführt.

7.2.3 Dosierung von Schwefelhexafluorid

Die Dosierung des Gases wurde mit Hilfe einer speziell angefertigten Dosierapparatur mit einem Volumen von 44 mL bzw. 30 mL eingeleitet und an einem Kreuz verteilt. Die Belegungen der vier Anschlüsse am Kreuz wurden als Überdruckventil, Vakuumzugang, Gasflaschenanschluss und Abgang zur Reaktionsmischung gewählt. Das Überdruckventil wurde mit einem Zugang zum Quenchsystem verbunden. Durch dieses Design war die Manipulation unter Intergas sowie gleichzeitig die präzise Dosierung des Gases unter Berücksichtigung des Auslösedrucks des Überdruckventils von 1,1 bar möglich. Zum Transfer wurde das Reaktionsgefäß zunächst evakuiert, anschließend wurde das Gas in die Messapparatur zudosiert und schließlich ins Reaktionsgefäß bei 77K ausgefroren.

Die Berechnung des Drucks von Schwefelhexafluorid wurde unter Verwendung der *van-der-Waals*-Gleichung durchgeführt, da Schwefelhexafluorid nicht als ideales Gas behandelt werden kann.

$$p + \left(\frac{n^2 a}{V^2} \right) * (V - n * b) = n * R * T$$

Hierzu wurden die *van-der-Waals* Koeffizienten $a = 0,7857 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ und $b = 8,79 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ verwendet.^[247] : Das Gesamtvolumen der Dosiereinheit der großen Glasapparatur inklusive des Schlauchs wurde zu 70 mL bestimmt. Zur

Experimenteller Teil

Regulation des Drucks wurde ein Überdruckventil mit einem Auslösedruck von 1,1 bar verwendet, das mit der Gasspeicherung verbunden war.

Die Stoffmenge des Gases in einem Normvolumen unter Verwendung eines großen Dosierkreuzes lässt sich nach Lösung des folgenden Ausdrucks berechnen.

$$111458 \text{ Pa} + \left(\frac{n^2 * 0.7857 \text{ Pa} * m^6}{0.070 * 10^{-3} * m^3 * mol^2} \right) * (0.070 - n * 8.79 * 10^{-5})$$
$$= n * 8.31446 \frac{J}{K * mol} * 298 \text{ K}$$

Die zudosierte Stoffmenge des Gases wurde daher zu

$$n = 0.00318199 \text{ mol}$$

berechnet. In Standardreaktionen für die Addition von Schwefelhexafluorid an Styrole wurde ein Young-Glasrohr mit einem Volumen von 26 mL verwendet. Hieraus ergibt sich unter Berücksichtigung der obigen Volumina ein Druck von

$$p(26\text{mL}) = 289618 \text{ Pa} = \mathbf{2,89 \text{ bar}}$$

Die Experimente zur α -Alkoxylierung von Styrolen wurden unter einem Druck von 2,8 bar durchgeführt.

7.2.4 Zerstörung von Schwefelhexafluorid

Das im Rahmen der Experimente verwendete Schwefelhexafluorid wurde in einer geschlossenen Apparatur gehandhabt und nach der Methode von *Demitras* und *MacDiarmid* zersetzt.^[72] Hierbei wurde an das Überdruckventil des Dosierkreuzes eine Young-Lösungsmittellagerflasche mit einer Natrium-Biphenyl-Suspension in Ethylenglycoldimethylether hinter einem Dreiwegehahn angebracht. Der Dreiwegehahn dosierte das überschüssige Gas in einen *Tedlar*[®] *gas sampling bag*, um das sublimierbare Gas bei Atmosphärendruck zwischenzulagern. Nach Abschluss der Arbeiten wurde der Dreiwegehahn zur Suspension des Alkalimetalls geöffnet und das Gas unter Trockeneiskühlung in die Suspension eindosiert und

über Nacht zersetzt. Die Zersetzung wurde durch Farbänderung und schwefelhaltigen Zersetzungsprodukten bestätigt. Der Gasraum über den Reaktionsmischungen wurden nach Abschluss der Photoreaktionen vorsichtig entgast und der Quencherlösung zugeführt.

7.3 UV-VIS-Absorptionsspektren der N-Phenylphenothiazine

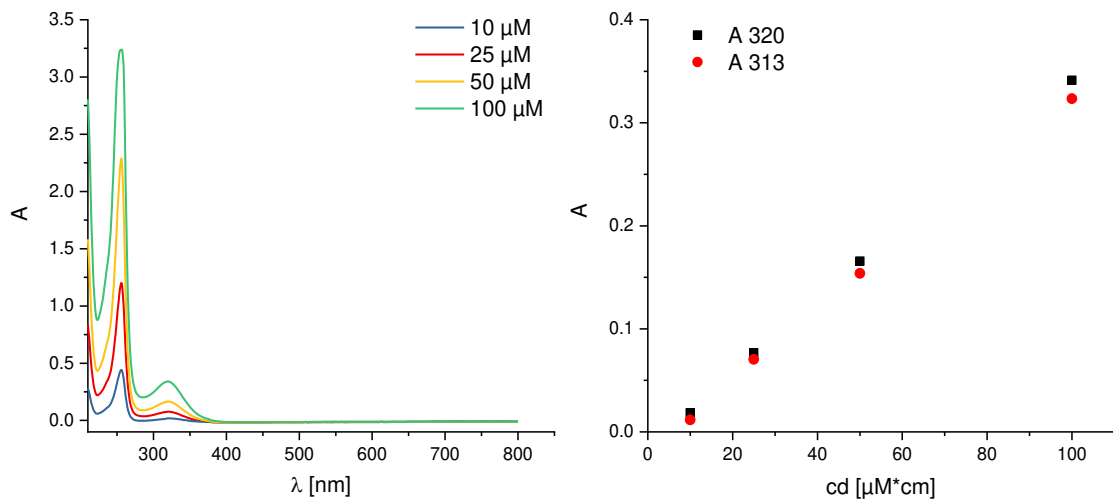


Abbildung 102: UV-VIS-Absorptionsmessungen und Auftragung der Extinktionskoeffizienten des N-Phenylphenothiazins **26**.

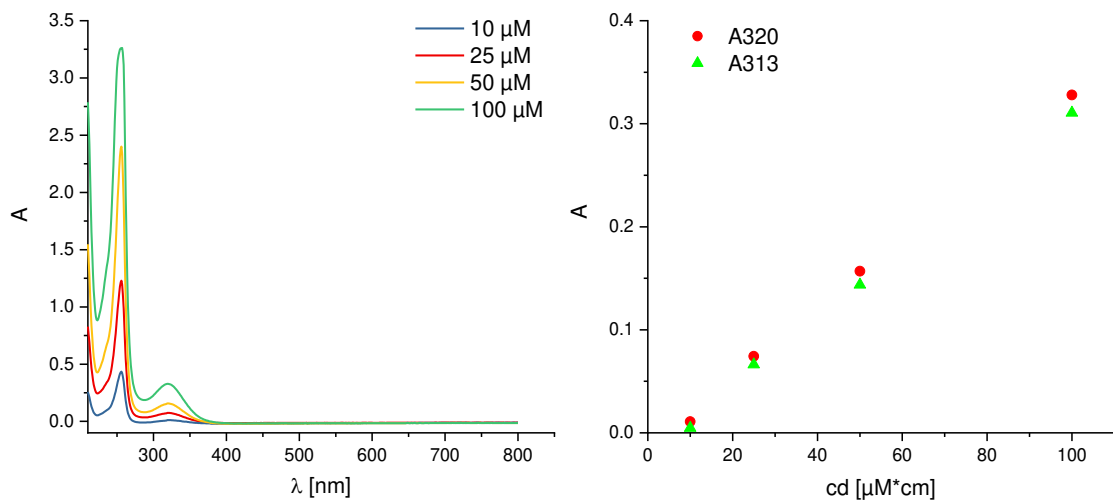


Abbildung 103: UV-VIS-Absorptionsmessungen und Auftragung der Extinktionskoeffizienten des N-(4-Fluorphenyl)phenothiazins **62**.

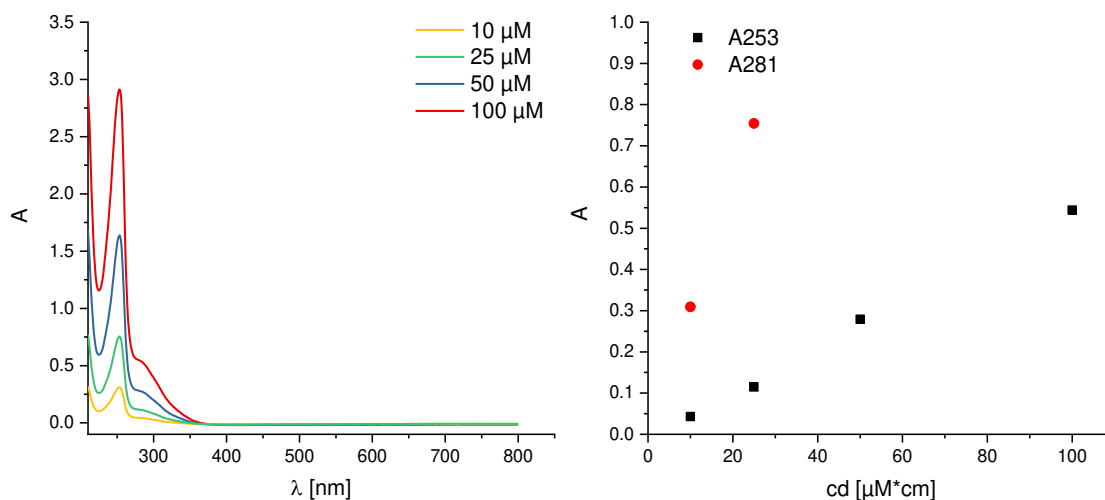


Abbildung 104: UV-VIS-Absorptionsmessungen und Auftragung der Extinktionskoeffizienten des N-(3,5-Difluorphenyl)phenothiazins **63**.

7.4 Fluoreszenzspektren der N-Phenylphenothiazine

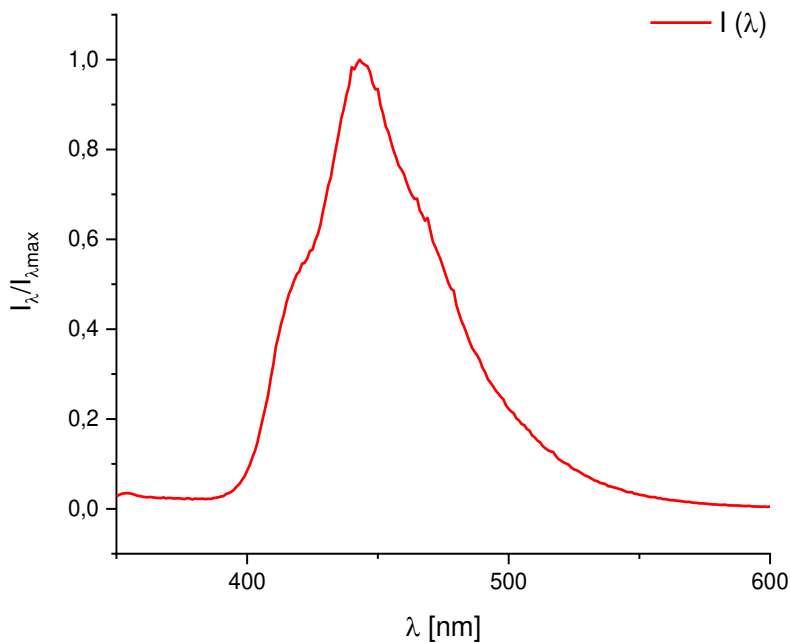


Abbildung 105: Fluoreszenzspektrum des N-Phenylphenothiazins **26** (100 μM in MeCN, $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$, Spaltbreite: 5 nm/5 nm).

Experimenteller Teil

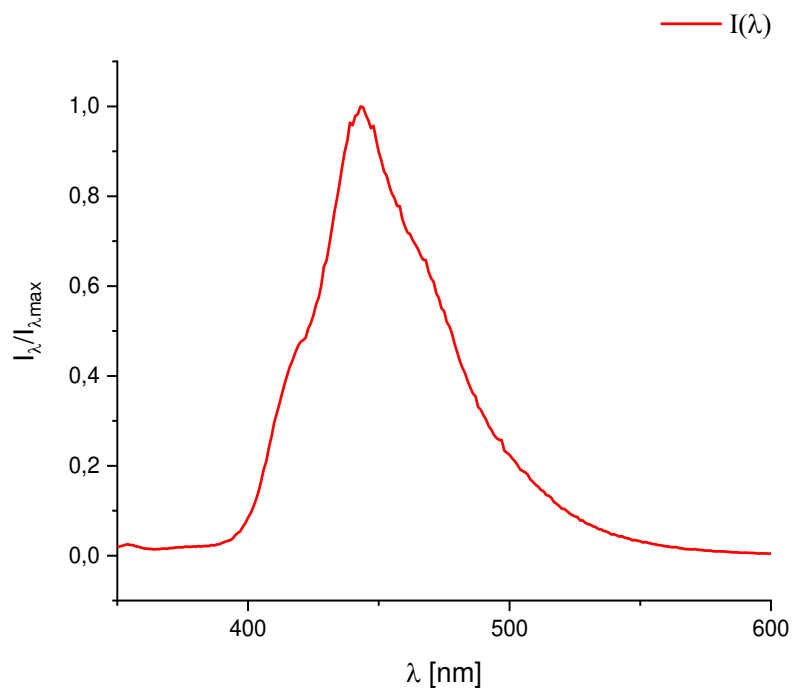


Abbildung 106: Fluoreszenzspektrum des N-(4-Fluorphenyl)phenothiazins **62** (100 μ M in MeCN, $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm, Spaltbreite: 5 nm/5 nm).

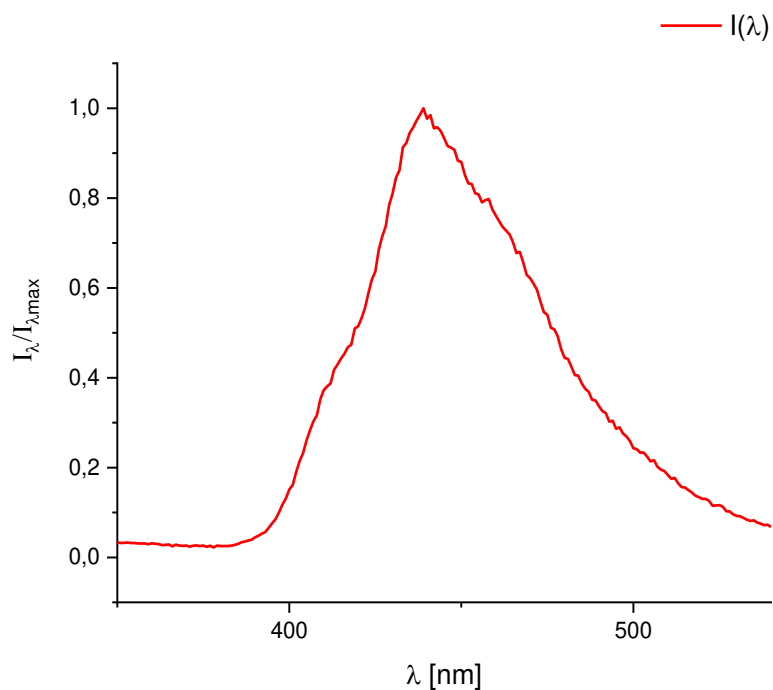


Abbildung 107: Fluoreszenzspektrum des N-(3,5-Difluorphenyl)phenothiazins **63** (100 μ M in MeCN, $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm, Spaltbreite: 5 nm/5 nm).

7.5 Cyclovoltammetrie der *N*-Phenylphenothiazine

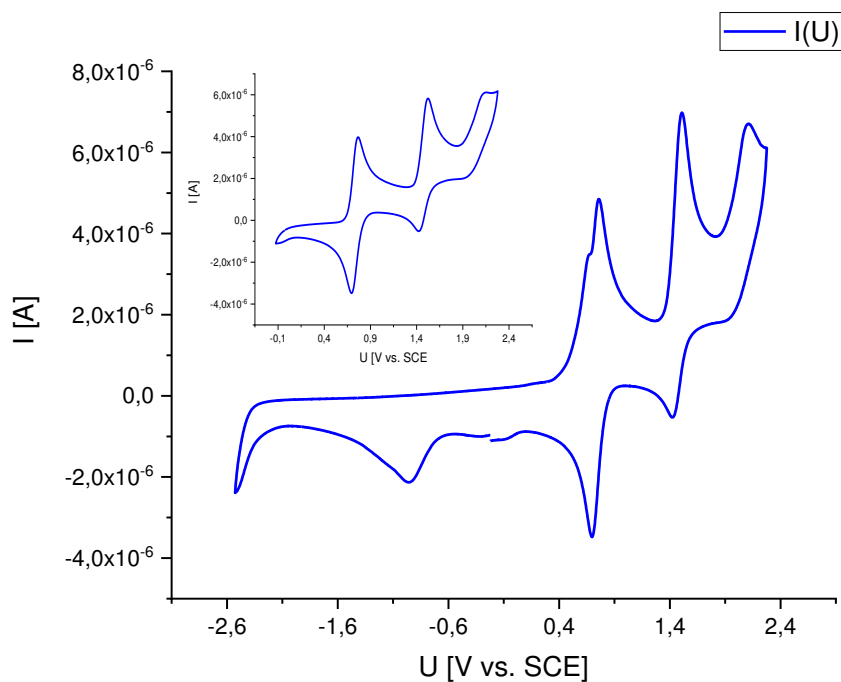


Abbildung 108: Cyclovoltammogramm des N-(4-Fluorphenyl)phenothiazins **62** in MeCN (0,05 M TBAHFP, $v_s = 250$ mV/s).

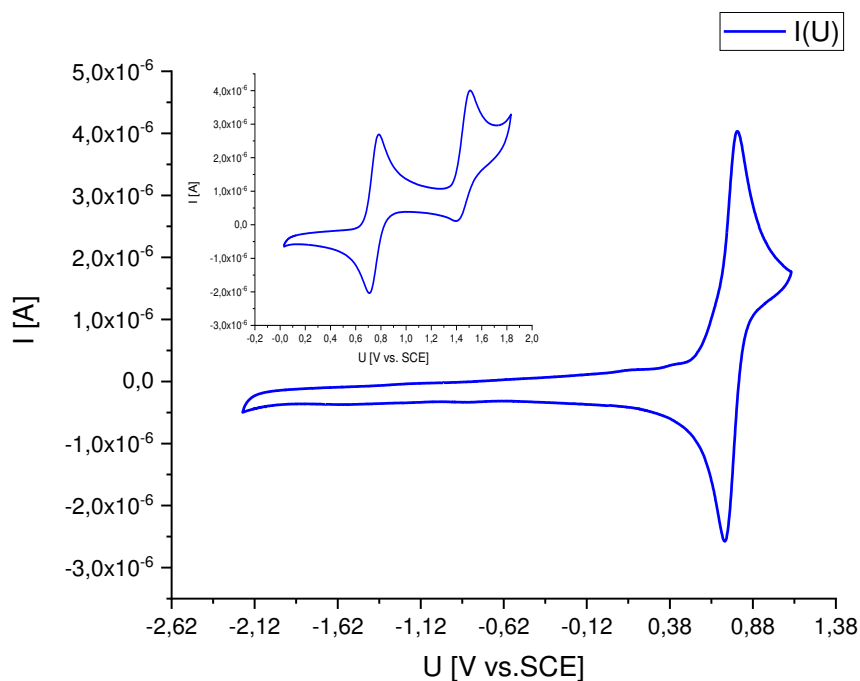


Abbildung 109: Cyclovoltammogramm des N-(3,5-Difluorphenyl)phenothiazins **63** in MeCN (0,05 M TBAHFP, $v_s = 250$ mV/s).

7.6 Spektroelektrochemische Charakterisierungen

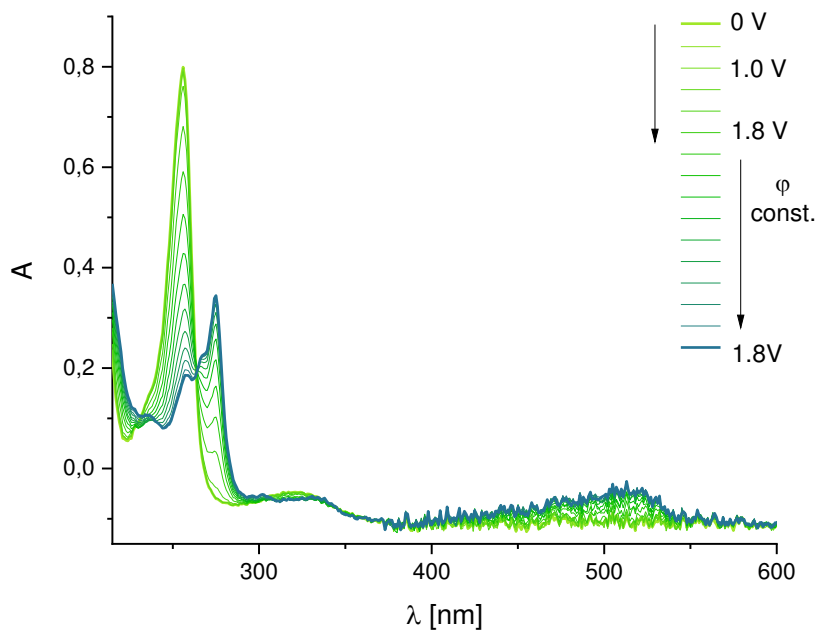


Abbildung 110: SEC-UV-VIS-Absorptionsspektrum des (4-Fluorphenyl)-phenothiazin **62** in Acetonitril.

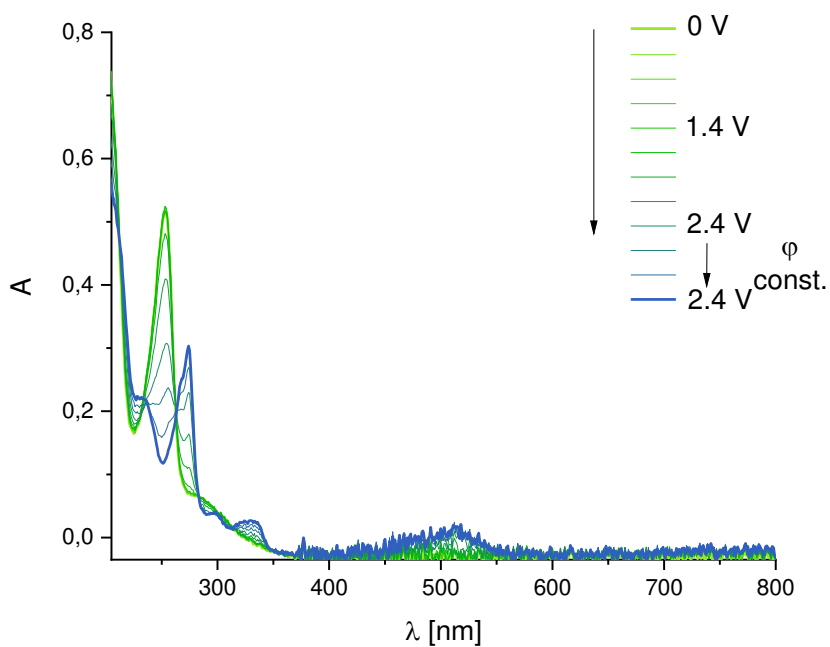


Abbildung 111: SEC-UV-VIS-Absorptionsspektrum des (3,5-Difluorphenyl)-phenothiazin **63** in Acetonitril.

7.7 Pump-probe-Experimente

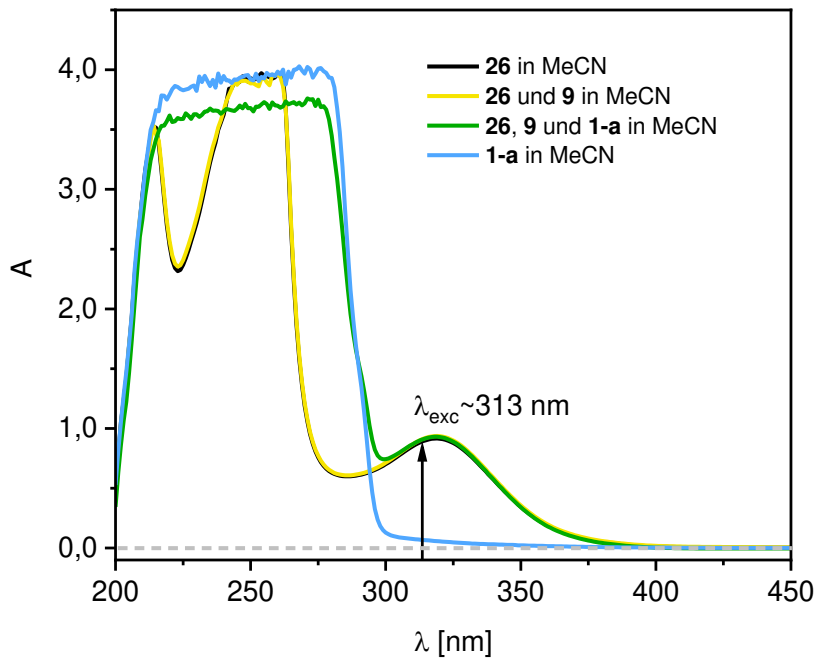


Abbildung 112: UV-VIS-Absorptionsmessungen der untersuchten Lösungen von PTA (**26**), PTA/DPE (**26/1-a**) und PTA/DPE/SF₆ (**26/1-a/9**) in Acetonitril unmittelbar vor Durchführung der transienten Absorptionsmessungen.

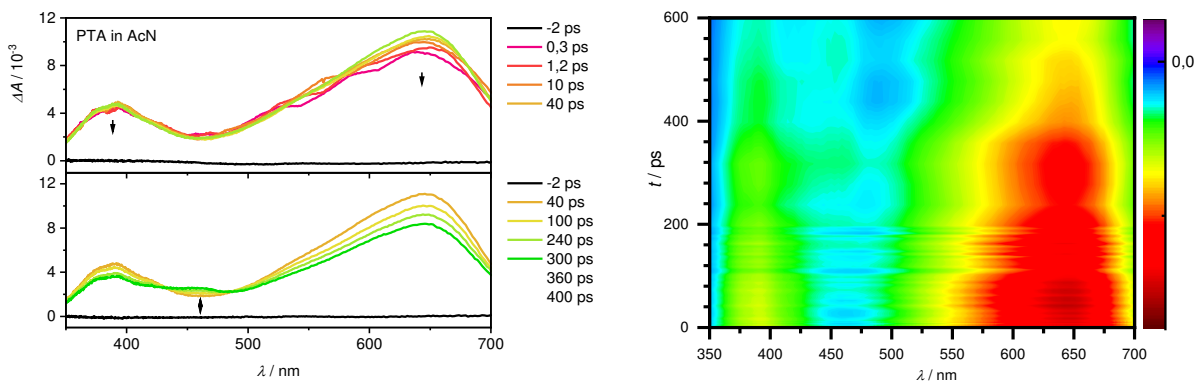


Abbildung 113: Querschnitte und Konturplot der Messungen der transienten Absorption bis 600 ps einer Lösung von PTA in Acetonitril.

Experimenteller Teil

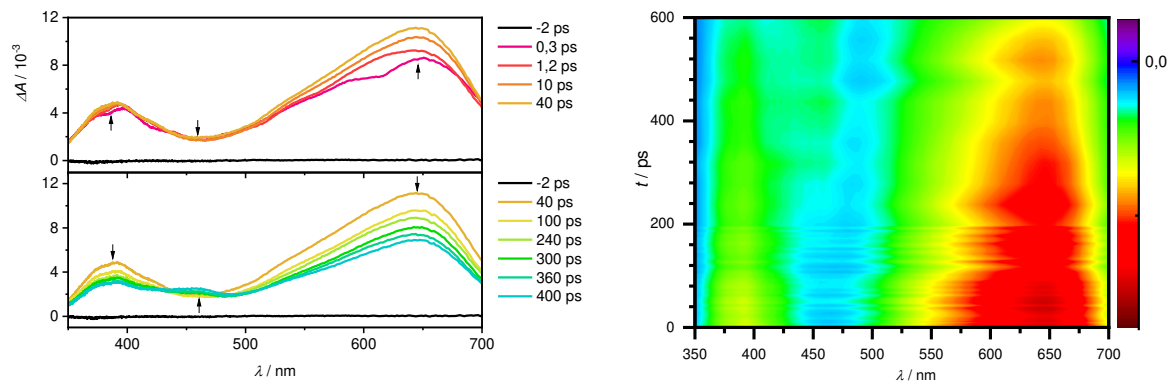


Abbildung 114: Querschnitte und Konturplot der Messungen der transienten Absorption bis 600 ps einer Lösung von PTA und SF₆ (1,1 bar) in Acetonitril.

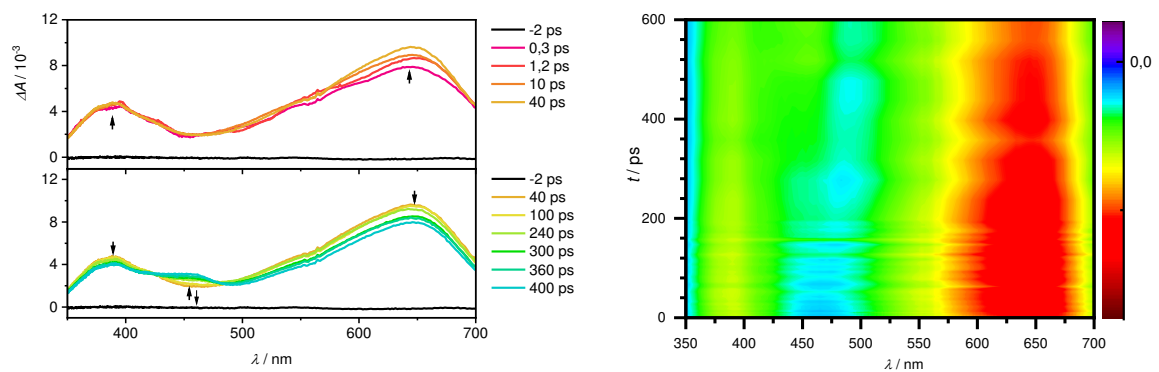


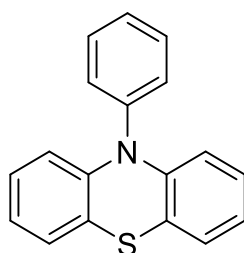
Abbildung 115: Querschnitte und Konturplot der Messungen der transienten Absorption bis 600 ps einer Lösung von PTA, SF₆ (1,1 bar) und DPE in Acetonitril.

7.8 Synthesen

Die folgende Auflistung von Synthesedurchführungen wurde auf die Darstellung unbekannter Moleküle und nach vollständig neuen Methoden dargestellte Moleküle beschränkt. Aufgrund der zentralen Rolle des Katalysators wurde die Darstellung des literaturbekannten Moleküls **26** mit einbezogen. Zur Darstellung literaturbekannter Verbindungen wird auf die Primärliteratur verwiesen. Zur einfacheren Lesbarkeit wurde in den folgenden Reaktionsvorschriften mit dem Punkt als Dezimaltrennzeichen gearbeitet.

7.8.1 Darstellung der Phenthiazinkatalysatoren

7.8.1.1 10-Phenyl-10*H*-phenothiazin (**26**)



$C_{18}H_{13}NS$
M: 275,37

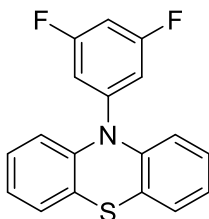
Die literaturbekannte Verbindung wurde nach einer modifizierten Vorschrift dargestellt.^[248] 810 mg (4.06 mmol, 1.00 eq.) Phenothiazin wurde in 8.0 mL wasserfreiem Toluol gelöst. Anschließend wurde 780 mg (520 μ L, 4.97 mmol, 1.22 eq.) Brombenzol, 587 mg (5.23 mmol, 1.29 eq.) KOtBu sowie 71 mg (0.244 mmol, 6 mol%) (*t*-Bu)₃PHBF₄ zugegeben. Zuletzt wurden 112 mg (0.122 mmol, 6 mol% Pd) Pd₂dba₃ zugegeben und die Reaktionsmischung wurde durch *freeze-pump-thaw* entgast und anschließend für 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsmischung zwischen 100 mL EtOAc sowie 50 mL Wasser verteilt und mit EtOAc (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden schließlich über Natriumsulfat getrocknet und vom Trockenmittel abfiltriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Produkt durch Säulenchromatographie gereinigt (Silica, Cyclohexan, R_f = 0.3). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten (1.08 g, 3.93 mmol, 97 %). Die Analysedaten stimmen mit denen aus der Literatur überein.

Experimenteller Teil

¹H NMR (400 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 7.67 – 7.61 (m, 2H, **CH**_{Ar}), 7.55 – 7.50 (m, 1H, **CH**_{Ar}), 7.42 – 7.37 (m, 2H, **CH**_{Ar}), 7.05 (dd, *J* = 7.5 Hz, 1.7 Hz, 2H, **CH**_{Ar}), 6.91 (ddd, *J* = 8.1 Hz, 7.3 Hz, 1.7 Hz, 2H, **CH**_{Ar}), 6.84 (td, *J* = 7.4 Hz, 1.4 Hz, 2H, **CH**_{Ar}), 6.22 (dd, *J* = 8.1 Hz, 1.4 Hz, 2H, **CH**_{Ar}).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 145.07, 141.85, 131.84, 131.42, 129.26, 128.10, 127.57, 123.62, 120.90, 117.16.

HR-EI-MS *m/z* (calc.) = 275.0769 [**M**⁺]; *m/z* (gef.) = 275.0767 [**M**⁺].

7.8.1.2 10-(3,5-Difluorophenyl)-10*H*-phenothiazin (62)

$C_{18}H_{11}F_2NS$
 $M = 311,35$

Phenothiazin (810 mg, 4.06 mmol, 1.00 eq.) wurde in 8.0 mL abs. Toluol gelöst. Anschließend wurden 964 mg (575 μ L, 5.00 mmol, 1.23 eq.) 1-Bromo-3,5-difluorbenzol, 587 mg (5.23 mmol, 1.50 eq.) KOtBu sowie 71 mg (0.244 mmol, 6 mol%) (*t*-Bu)₃PHBF₄ zugegeben. Schließlich wurden 112 mg (0.122 mmol, 6 mol% Pd) Pd₂dba₃ zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch freeze-pump-thaw entgast und schließlich 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit ca. 100 mL Ethylacetat sowie 50 mL Wasser versetzt und drei Male mit jeweils 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und zur Trockene eingeeengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde einer Säulenchromatographie (Silica, Cyclohexan, R_f = 0.4) unterworfen. Das Produkt **2** (976 mg, 3.13 mmol, 77%) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

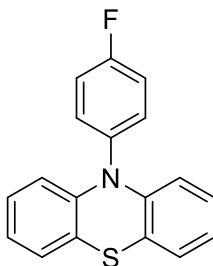
¹H NMR (500 MHz, Acetonitrile-*d*³,) δ 7.32 (dd, $J = 7.7$ Hz, 1.5 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 7.21 (td, $J = 7.8$ Hz, 1.5 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 7.11 (td, $J = 7.6$ Hz, 1.4 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 6.96 (dd, $J = 8.1$ Hz, 1.3 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 6.81 – 6.69 (m, 3H, **CH_{Ar}**).

¹³C NMR (126 MHz, Acetonitrile-*d*₃) δ 165.94 (d, $J = 15.3$ Hz), 163.99 (d, $J = 15.4$ Hz), 147.51 (t, $J = 12.5$ Hz), 142.90, 126.14, 123.38, 118.32, 100.40 (t, $J = 26.2$ Hz).

¹⁹F NMR (MeCN-*d*³, 470 MHz) δ -109.7.

HR-EI-MS m/z (ber.) = 311.0580 [M^{++}]; m/z (gef.) = 311.0579 [M^{++}].

7.8.1.3 10-(4-Fluorophenyl)-10*H*-phenothiazin (63)



C₁₈H₁₂FNS
M = 293,36

Phenothiazin (810 mg, 4.06 mmol, 1.00 eq.) wurde in 8.0 mL abs. Toluol gelöst. Anschließend wurden 549 µL (875 mg, 5.00 mmol, 1.23 eq.) 1-Brom-4-fluorbenzol, 587 mg (5.23 mmol, 1.50 eq.) KOtBu sowie 71 mg (0.244 mmol, 6 mol%) (*t*-Bu)₃PHBF₄ zugegeben. Schließlich wurden 112 mg (0.122 mmol, 6 mol% Pd) Pd₂dba₃ zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch *freeze-pump-thaw* entgast und schließlich 20 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit ca. 100 mL Ethylacetat sowie 50 mL Wasser versetzt und drei Male mit jeweils 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und zur Trockene eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde einer Säulenchromatographie (Silica, Cyclohexan, R_f = 0.35) unterworfen. Das Produkt **3** (1.10 g, 3.75 mmol, 92 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten.

¹H NMR (MeCN-d₃, 300 MHz) δ 7.49 – 7.32 (m, 4H, **CH_{Ar}**), 7.04 (dd, *J* = 7.6 Hz, 1.7 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 6.91 (ddd, *J* = 8.4 Hz, 7.4 Hz, 1.7 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 6.84 (td, *J* = 7.4 Hz, 1.3 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 6.20 (dd, *J* = 8.2 Hz, 1.3 Hz, 2H, **CH_{Ar}**).

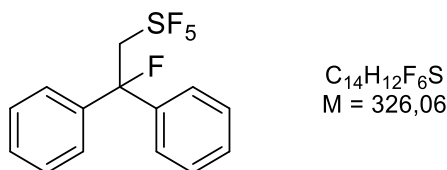
¹³C NMR (126 MHz, CD₃CN) δ 164.05, 162.09, 145.11, 137.92, 137.89, 133.95, 133.88, 128.16, 127.61, 123.71, 120.76, 118.77, 118.59, 116.95.

¹⁹F NMR (MeCN-d₃, 470 MHz) δ -166.3.

HR-EI-MS *m/z* (ber.) = 293.0674 [M⁺]; *m/z* (gef.) = 293.0676 [M⁺]

7.8.2 Darstellung der Pentafluorsulfanylverbindungen

7.8.2.1 Pentafluor-(2-fluor-2,2-diphenylethyl)- λ^6 -sulfan (2-a)



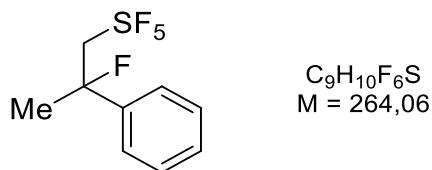
In einem Schlenkrohr wurden 1.4 mg (5.0 μ mol, 5.0 mol) **26** in 1 mL Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 2.6 mg (10 μ mol, 10 mol%) Cu(acac)₂ sowie 17.7 μ L (18.0 mg, 0.100 mmol, 1.00 eq.) 1,1-Diphenylethylen zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und anschließend erneut eingefroren. Anschließend wurde die Atmosphäre gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss auf Raumtemperatur gebracht und für bei 20°C für 16 h bei 369 nm und 525 nm Belichtung gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Reaktionsmischung erneut eingefroren und entgast, um entstehende niedrigere Schwefelfluoride und überschüssiges Schwefelhexafluorid zu entfernen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Silica, Hexan, R_f ~ 0.2) aufgereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl (63%) erhalten. Die Ausbeute der Reaktion wurde durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt.

¹H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.45 – 7.29 (m, 10H, **CH_{Ar}**), 4.49 (dp, J = 21.4 Hz, 7.9 Hz, 2H, **CH₂-SF₅**).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 140.65 (**C_{q,Ar}**, J = 22.8 Hz), 128.78 (d, J = 1.0 Hz, **CH_{Ar}**), 128.63 (d, J = 1.5 Hz, **CH_{Ar}**), 125.07 (d, J = 8.5 Hz, **CH_{Ar}**), 96.59 (dq, J = 188 Hz, 2.9 Hz, **CF**), 76.32 (p, J = 12.0 Hz, **CH₂-SF₅**).

¹⁹F-NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 83.13 – 81.87 (m, **F_{ax}**), 70.95 (ddt, J = 147.9, 9.2, 8.7 Hz, 4F, **F_{eq}**), -155.43 (tp, J = 21.9, 11.8 Hz, 1F, **F-C_q**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 326.0564 [M^{++}]; m/z (gef.) = 326.0565 [M^{++}] C₁₄H₁₂F₆³²S.

7.8.2.2 Pentafluor-(2-fluor-2-phenylpropyl)- λ^6 -sulfan (**2-b**)

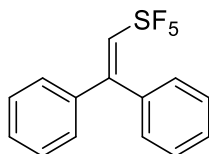
In einem Schlenkrohr wurden 6.5 μ L (5.9 mg, 0.050 mmol) **1-b**, 0.70 mg (2.5 μ mol, 5.0 mol%) **26** and 1.3 mg (5.0 μ mol, 10 mol%) Cu(acac)₂ in 1 mL gefiltertem Sureseal® Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wurde im Anschluss bei 365 nm und 525 nm für 21 h belichtet. Anschließend wurde die Ausbeute der Reaktion unter Verwendung von ¹⁹F-NMR-Spektroskopie bestimmt (27%). Die Aufreinigung des Reaktionsprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (SiO₂, n-Pentan) unter Verwendung einer Glaspipette. Aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung ist eine Absorptionsänderung auf der DC-Platte nicht zu erkennen. Die DC-Platte wurde daher vor dem Auftragen in flüssigem Stickstoff gekühlt und anschließend wurde die Substanz aufgetragen. Direkte Oxidation der DC-Platte mit Kaliumpermanganatreagenz zeigte das Produkt als gelblichen Punkt mit (R_f = 0.3) an. Aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung wurde das Lösungsmittel zur Charakterisierung nicht vollständig entfernt. Weiterhin wurde das Eliminierungsprodukt als Nebenprodukt erhalten (15%).

¹H NMR (300 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.43 – 7.26 (m, 5H, **CH_{Ar}**), 4.06 (ddp, J = 29.9, 22.7, 7.3 Hz, 2H, **CH₂-SF₅**), 1.86 (d, J = 21.6 Hz, 3H, **CH₃**).

¹³C{¹H} NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 141.89 (d, J = 21.6 Hz, **C_{q,Ar}**), 128.82 (d, J = 1.7 Hz, (**CH_{Ar}**), 128.43 (**CH_{Ar}**), 124.06 (d, J = 9.5 Hz, **CH_{Ar}**), 94.38 (d, J = 184.1 Hz) (**C_q**), 78.17 (pd, J = 24.8, 12.3 Hz, (**CH₂-SF₅**), 27.24 (pd, J = 25.2, 3.1 Hz, **CH₃**).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 83.33 – 82.08 (m, 1F, **F_{ax}**), 70.03 (ddt, J = 147.5, 9.2 Hz, 4F, **F_{eq}**), -155.20 – -155.60 (m, 1F, **F-C_q**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 264.0407 [M⁺]; m/z (gef.) = 264.0408 [M⁺].

7.8.2.3 (2,2-Diphenylvinyl)-pentafluor- λ^6 -sulfan (33-a)

$C_{14}H_{11}F_5S$
 $M = 306,29$

In einem Schraubdeckelglas wurden 4.11 mg (12.6 μ mol, 1.00 eq.) **3** in 1.0 mL $CDCl_3$ gelöst. Anschließend wurden 50.0 μ L (57.5 mg, 405 μ mol, 32.2 eq.) $BF_3 \cdot Et_2O$ zur Reaktionsmischung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend zum vollständigen Umsatz für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 mL 1 M $NaHCO_3$ Lösung beendet und anschließend mit $CHCl_3$ (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend durch Säulenchromatographie gereinigt (Silica, 2% Aceton in Hexan). Das Produkt wurde als flüchtiges Öl (>95%) erhalten und in Anwesenheit von verbliebenem Lösungsmittel charakterisiert. Die Ausbeute wurde aus der rohen Reaktionsmischung durch ^{19}F -NMR Spektroskopie bestimmt.

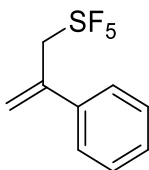
1H NMR (300 MHz, Chloroform-d) δ 7.43 – 7.28 (m, 6H, CH_{Ar}), 7.25 – 7.19 (m, 4H, CH_{Ar}), 6.87 (p, $J = 8.4$ Hz, 1H, $C=CH-SF_5$).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ 147.64 (q, $J = 5.7$ Hz, $C_{q,Brücke}$), 139.03 ($C_{q,Ar}$), 137.55 (q, $J = 18.3$ Hz, CH_2-SF_5), 137.32 (CH_{Ar}), 129.80 (CH_{Ar}) 129.80 (CH_{Ar}), 128.58 (q, $J = 1.8$ Hz, $C_{q,Ar}$), 128.31 (CH_{Ar}), 128.14 (CH_{Ar}), 128.06 (CH_{Ar}).

^{19}F NMR (471 MHz, Chloroform-d) δ 84.80 – 83.18 (m, 1F, F_{ax}), 68.59 (dd, $J = 152.4$, 8.5 Hz, 4F, F_{eq}).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 306.0500 [M^{++}]; m/z (gef.) = 306.0502 [M^{++}].

7.8.2.4 Pentafluor-(2-phenylallyl)- λ^6 -sulfan (**33-b**)



$C_9H_9F_5S$
M = 244,22

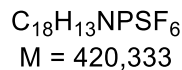
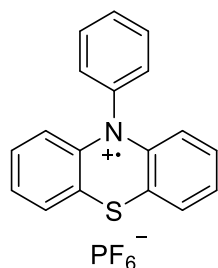
In einem NMR-Rohr wurden 1.33 mg (5.03 μ mol, 1.00 eq.) **6** in 0.40 mL of $CDCl_3$ gelöst. Anschließend wurden 20 μ L (23 mg, 162 μ mol, 32.2 eq.) BF_3 zugegeben und die Reaktionsmischung für 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 mL $NaHCO_3$ Lösung beendet und anschließend mit $CHCl_3$ (3 x 5 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend durch Säulenchromatographie gereinigt (SiO_2 ; 2% Acetone in Hexanes). Das Produkt wurde als flüchtiges Öl erhalten (>95 %) und in Anwesenheit von verbliebenem Lösungsmittel charakterisiert. Die Ausbeute wurde aus der rohen Reaktionsmischung durch ^{19}F -NMR Spektroskopie bestimmt.

1H NMR (400 MHz, Chloroform-d) δ 7.50 – 7.25 (m, 5H, CH_{Ar}), 5.77 (s, 1H, $C=CH_2$), 5.56 (s, 1H, $C=CH_2$), 4.71 (p, J = 7.6 Hz, 2H, CH_2-SF_5).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (101 MHz, Chloroform-d) δ 139.17 (p, J = 2.6 Hz, $C-CH_2-SF_5$), 138.56 ($C_{q,Ar}$), 128.76 (CH_{Ar}), 128.51 (CH_{Ar}), 126.18 (CH_{Ar}), 123.86 ($CH_2=C$), 75.37 (p, J = 13.4 Hz, CH_2-SF_5).

^{19}F NMR (471 MHz, Chloroform-d) δ 82.77 – 81.47 (m, 1F, F_{ax}), 64.65 (dt, J = 145.5, 7.7 Hz, 4F, F_{eq}).

EI-MS m/z (ber.) = 244.0 [M^{++}]; m/z (gef.) = 243.9 [M^{++}].

7.8.2.5 10-Phenyl-10*H*-phenothiazinylhexafluorophosphat (26PF₆).

In einem Schlenkrohr wurden 100 mg (0.363 mmol, 1.04 eq.) **1** in 2 mL wasserfreiem Acetonitril gelöst. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf -20°C gekühlt und 61.0 mg (0.348 mmol, 1.00 eq.) NOPF₆ wurden zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 30 min gerührt. Die tiefrote Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und acht Male mit jeweils 2 mL Pentan gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 79.0 mg (54%) des tiefroten Produkts erhalten.

Die Reinheit des Produkts wurde durch UV-VIS Spektroskopie bestimmt.

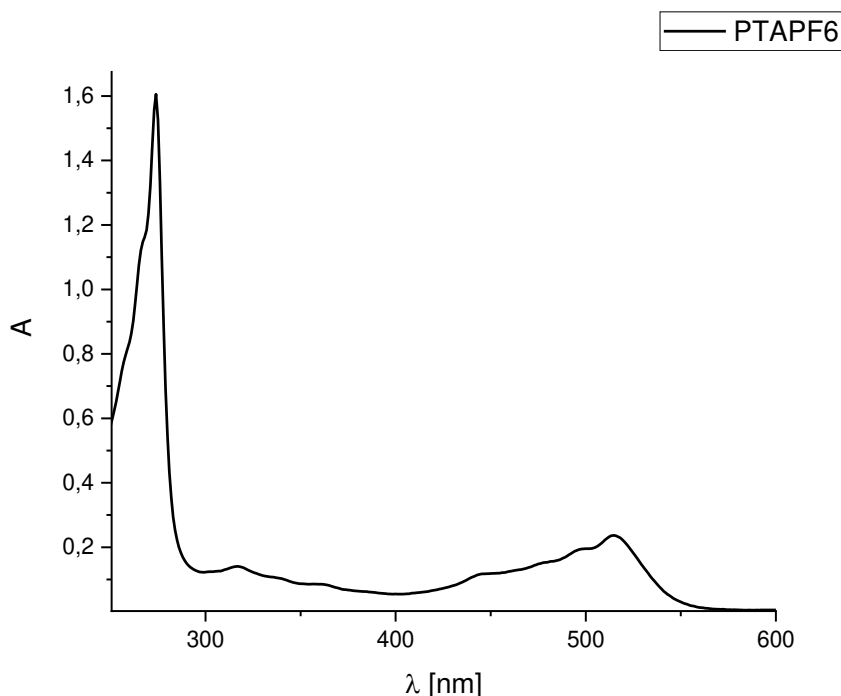
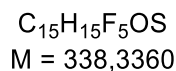
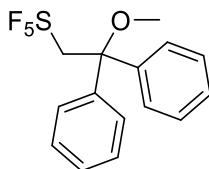


Abbildung116: UV-VIS-Spektrum des Reaktionsprodukts.

7.8.3 Darstellung pentafluorsulfanylierter Ether

7.8.3.1 Pentafluor-(2-methoxy-2,2-diphenylethyl)- λ^6 -sulfan (67-a)



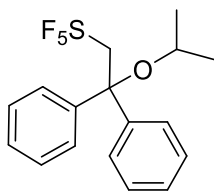
In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 35,3 μL (36.1 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) 1,1-Diphenylethylen sowie 81.1 μL (64.1 mg, 2.00 mmol, 10.0 eq.) Methanol in 1.0 mL Sureseal[®] Acetonitril[®] gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin sowie 20 μL (0.040 mmol, 20 mol%) Triethylboran zugegeben. Die Reaktion wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie gereinigt (Silica, 10% DCM in Hexan). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (53%) erhalten.

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.33 – 7.28 (m, 8H, ArH), 7.26 – 7.22 (m, 2H, ArH), 4.72 (p, $J = 7.9$ Hz, 2H, CH₂-SF₅), 3.18 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 142.90 (C_{q,Ar}), 128.37 (CH_{Ar}), 127.52 (CH_{Ar}), 126.60 (CH_A), 81.34 (C_{q,Brücke}), 74.80 (p, $J = 10.7$ Hz, CH₂SF₅), 51.36 (OCH₃).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 84.36 (p, $J = 148$ Hz, 1F, F_{ax}), 71.89 (dt, $J = 149, 8.1$ Hz, 4F, F_{eq}).

HR-EI-MS m/z (ber.) = 338.0764 [M⁺]; m/z (gef.) = 338.0765 [M⁺] (C₁₅H₁₅F₅³²OS).

7.8.3.2 Pentafluor-(2-isopropoxy-2,2-diphenylethyl)- λ^6 -sulfan (67-g)

$C_{17}H_{19}F_5OS$
M: 366,1077

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 35.3 μ L (36.1 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) α -Methylstyrol sowie 154 μ L (2.00 mmol, 10.0 eq) Isopropanol in 1 mL filtriertem Sureseal[®] Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben und 20 μ L (0.20 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Anwendung von drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast. Anschließend wurde die Atmosphäre gegen Schwefelhexafluorid getauscht und die Reaktionsmischung für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie quantifiziert. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Silica, Hexan, R_f (Hexan) = 0.4) gereinigt und als farbloses viskoses Öl erhalten (20%).

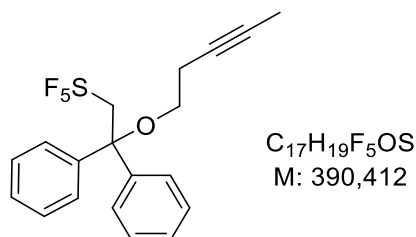
¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.50 (d, J = 7.7 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 7.36 (t, J = 7.4 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 7.31 (t, J = 7.3 Hz, 1H, **CH_{Ar}**), 4.00 – 3.89 (m, 1H, **CH₂SF₅**), 3.89 – 3.75 (m, 1H, **CH₂SF₅**), 3.55 (h, J = 6.1 Hz, 1H, **CHiPr**), 1.91 (s, 3H, **CH₃**), 1.15 (d, J = 6.1 Hz, 3H, **CHCH₃**), 0.93 (d, J = 6.1 Hz, 3H, **CHCH₃**).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 143.06 (**C_{q,Ar}**), 128.32 (**CH_{Ar}**), 128.19 (**CH_{Ar}**), 127.05 (**CH_{Ar}**), 77.88 (**C_{q,Bridge}**), 66.09 (**CH₂-SF₅**), 24.88 (**CH₃-iPr**), 24.36 (**CH₃-iPr**), 22.00 (**CH₃**).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 85.77 (p, J = 151 Hz, 1F, **F_{ax}**), 72.69 (dt, J = 149, 8.2 Hz, 4F, **F_{eq}**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 366.1077 [**M⁺**]; m/z (gef.) = 366.1076 [**M⁺**] (**C₁₇H₁₉OF₅S**).

7.8.3.3 Pentafluor-(2-(pent-3-in-1-yloxy)-2,2-diphenylethyl)-λ⁶-sulfan (67-c)



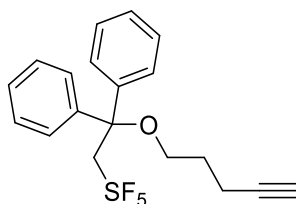
In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 35.3 μ L (36.1 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) 1,1-Diphenylethylen sowie 93.4 μ L (1.00 mmol, 10.0 eq.) 3-Pentin-1-ol in 1 mL filtriertem Sureseal[®] Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben und 20 μ L (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan). Die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht und die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Silica, 10% DCM in Hexan). Das Produkt wurde als hochviskoses Öl (42%) erhalten.

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.33 – 7.27 (m, 8H, CH_{Ar}), 7.23 (m, 2H, CH_{Ar}), 4.72 (p, *J* = 7.8 Hz, 2H, CH₂-SF₅), 3.31 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, O-CH₂), 2.48 (tq, *J* = 7.4, 2.6 Hz, 2H, CH₂-C \equiv C), 1.75 (t, *J* = 2.5 Hz, 3H, C \equiv C-CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 143.04 (C_{q,Ar}), 128.36 (CH_{Ar}), 127.56 (CH_{Ar}), 126.57 (CH_{Ar}), 80.76 (C_{q,Brücke}), 76.96 (C_{C \equiv C}), 75.64 (C_{C \equiv C}), 75.21 (p, *J* = 11.4 Hz, CH₂-SF₅), 62.14 (O-CH₂), 20.22 (-CH₂-C \equiv C), 3.57 (C \equiv C-CH₃).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 84.30 (p, *J* = 149 Hz, 1F, F_{ax}), 72.12 (dt, *J* = 149, 8.0 Hz, 4F, F_{eq}).

HR-EI-MS *m/z* (calc.) = 390.1077 [M⁺]; *m/z* (gef.) = 390.1075 [M⁺] (C₁₉H₁₉F₅OS).

7.8.3.4 Pentafluor-(2-(pent-3-in-1-yloxy)-2,2-diphenylethyl)-λ⁶-sulfan (67-h)

C₁₉H₁₉F₅OS
M: 390,4120

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 35.3 µL (36.1 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) 1,1-Diphenylethylen sowie 186 µL (168 mg, 2.00 mmol, 10.0 eq.) 4-Pentin-1-ol in 1 mL Sureseal[®] Acetonitril (filtriert) gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben sowie 20 µL (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan). Die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht und die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Silica, 10% DCM in Hexan). Das Produkt wurde als hochviskoses Öl (17%) erhalten. Weiter wurde Konkurrenzprodukt **71-h** in 17% Ausbeute erhalten (siehe unten).

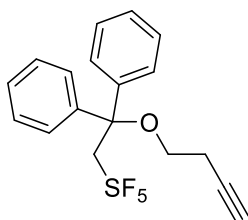
¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.32-7.13 (m, 10H, **CH_{Ar}**) 4.74 (p, *J* = 7.8 Hz, 1H, **CH₂-SF₅**), 3.31 (t, *J* = 5.9 Hz, 1H, **O-CH₂**), 2.39 (td, *J* = 7.3, 2.7 Hz, 2H, **CH₂-C≡C**), 1.91 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H, **C≡C-H**), 1.89 – 1.83 (m, 2H, **CH₂CH₂CH₂**).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 143.04 (**C_{q,Ar}**), 128.36 (**CH_{Ar}**), 127.56 (**CH_{Ar}**), 126.57 (**CH_{Ar}**), 80.76 (**C_{q,Brücke}**), 76.96 (**C_{C≡C}**), 75.64 (**C_{C≡C}**), 75.21 (p, *J* = 11.4 Hz, **CH₂-SF₅**), 62.14 (**O-CH₂**), 20.22 (**-CH₂-C≡C**), 3.57 (**C≡C-CH₃**).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 84.40 (p, *J* = 149 Hz, 1F, **F_{ax}**), 72.08 (dt, *J* = 149, 8.0 Hz, 4F, **F_{eq}**).

HR-EI-MS *m/z* (calc.) = 390.1077 [**M⁺**]; *m/z* (gef.) = 390.1077 [**M⁺**] (C₁₉H₁₉F₅OS).

7.8.3.5 Pentafluor(2-(but-3-in-1-yloxy)-2,2-diphenylethyl)-λ⁶-sulfan (67-i)



C₁₈H₁₇F₅OS

M: 376,3850

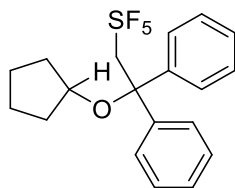
In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 35.3 μL (36.1 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) 1,1-Diphenylethylen sowie 151 μL (140 mg, 2.00 mmol, 10.0 eq.) 3-Butin-1-ol in 1 mL Sureseal[®] Acetonitril (filtriert) gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben sowie 20 μL (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan). Die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht und die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Silica, 5% DCM in Hexan). Das Produkt wurde als hochviskoses Öl (17%) erhalten. Weiter wurde Konkurrenzprodukt **71-i** in 29% Ausbeute erhalten (siehe oben).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.35 – 7.21 (m, 10H, CH_{Ar}), 4.73 (p, J=7.8, 2H, CH₂-SF₅), 3.36 (t, J=7.1, 2H, O-CH₂), 2.54 (td, J=7.1, 2.7, 2H, CH₂-C≡C), 1.97 (t, J=2.7, 1H, C≡C-H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 142.88 (C_{q,Ar}), 128.41 (CH_{Ar}), 127.63 (CH_{Ar}), 126.54 (CH_{Ar}), 81.08 (C≡C-H), 80.82 (C_{q,Brücke}), 75.14 (p, J = 12.0 Hz, CH₂-SF₅), 69.55 (C≡C-H), 61.48 (O-CH₂), 19.99 (CH₂-C≡C).

¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = 84.25 (p, J = 151 Hz, 1F, F_{ax}), 72.07 (dt, J=148.4 Hz, 7.4 Hz, 4F, F_{eq}).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 376.0920 [M⁺]; m/z (gef.) = 376.0921 [M⁺] (C₁₈H₁₇F₅OS).

7.8.3.6 (2-(Cyclopentyloxy)-2,2-diphenylethyl)-pentafluor- λ^6 -sulfan (67-f)

$C_{19}H_{21}F_5OS$
M: 392,43

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 35.3 μ L (36.1 mg, 0.200 mmol, 1.00 eq.) 1,1-Diphenylethylen sowie 181 μ L (2.00 mmol, 10.0 eq.) Cyclopentanol in 1.0 mL filtriertem Sureseal Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin und 20 μ L (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht und die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie quantifiziert. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt und als farbloses viskoses Öl erhalten (31%).

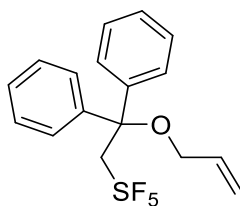
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.28 – 7.20 (m, 10H, CH_{Ar}), , 4.69 (p, $J=7.8$, 2H, CH_2-SF_5), 3.93 (p, $J=6.1$, 1H, $O-CH$), 1.66 – 1.54 (m, 2H, $CH_{2,cProp}$), 1.49 – 1.39 (m, $CH_{2,cProp}$).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 143.65 ($C_{q,Ar}$), 127.94 (CH_{Ar}), 127.83 (CH_{Ar}), 127.61 (CH_{Ar}), 81.15 ($C_{q,Brücke}$), 77.0 (p, $J = 9.8$ Hz, CH_2-SF_5), 76.41 ($O-CH$), 33.79 (CH_2), 23.54 (CH_2).

^{19}F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 85.14 (p, $J = 150$ Hz, 1F, F_{ax}), 72.64 (dt, $J = 149$ Hz, 8.0 Hz, 4F, F_{eq}).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 392.1233 [M^{++}]; m/z (gef.) = 392.1235 [M^{++}] ($C_{19}H_{21}OF_5S$).

7.8.3.7 (2-(Allyloxy)-2,2-diphenylethyl)-pentafluor- λ^6 -sulfan (67-d)



$C_{17}H_{17}F_5OS$
M: 364,38

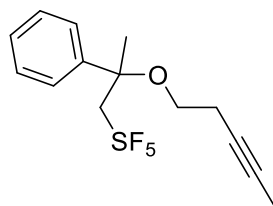
In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 35.3 μ L (36.1 mg, 0.200 mmol, 1.00 eq.) 1,1-Diphenylethylen sowie 136,5 μ L (1.00 mmol, 10.0 eq.) Allylalkohol in 1 mL Sureseal[®] Acetonitril (filtriert) gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben sowie 20 μ L (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan). Die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht und die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Silica, 10% DCM in Hexan). Das Produkt wurde als hochviskoses Öl (32%) erhalten.

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.39 – 7.19 (m, 10H, **CH_{Ar}**), 5.92 (ddd, $J = 17.3, 10.2, 5.0$ Hz, 1H, **C=CH₂**), 5.39 (dq, $J = 17.3, 1.9$ Hz, 1H, **C=CH₂**), 5.18 (dq, $J = 10.5, 1.7$ Hz, 1H, **CH=CH₂**), 4.73 (p, $J = 7.9$ Hz, 2H, **CH₂-SF₅**), 3.76 (dt, $J = 5.0, 1.7$ Hz, 2H, **O-CH₂**).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 142.81 (**C_{q,Ar}**), 134.22 (**CH=CH₂**), 128.38 (**CH_{Ar}**), 127.63 (**CH_{Ar}**), 126.69 (**CH_{Ar}**), 116.27 (**CH=CH₂**), 81.06 (**C_{q,Brücke}**), 75.69 (p, $J = 11.2$ Hz, **CH₂-SF₅**), 64.50 (**O-CH₂**).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 84.26 (p, $J = 149$ Hz, 1F, **F_{ax}**), 72.06 (dt, $J = 149, 8.1$ Hz, 4F, **F_{eq}**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 364.0920 [**M⁺**]; m/z (gef.) = 364.0919 [**M⁺**] ($C_{17}H_{17}F_5OS$).

7.8.3.8 Pentafluor-(2-(pent-3-in-1-yloxy)-2-phenylpropyl)-λ⁶-sulfan (69-c)

C₁₄H₁₇F₅OS
M: 328,34

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 26.0 µL (23.6 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) α-Methylstyrol sowie 186 µL (168 mg, 2.00 mmol, 10.0 eq.) 3-Pentin-1-ol in 1.0 mL Sureseal® Acetonitril (filtriert) gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben sowie 20 µL (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Silica, Hexan (100%) bis DCM 5% in Hexan) gereinigt und als farbloses viskoses Öl (34%) erhalten (R_f in Hexan/DCM (1:1) ca. 0.7).

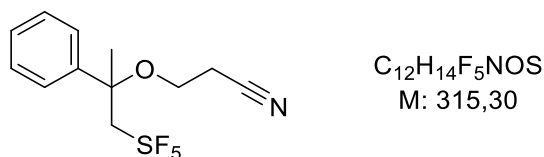
¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.45 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 7.38 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 7.34 – 7.29 (m, 1H, **CH_{Ar}**), 3.95 (dp, *J* = 14.1, 8.7 Hz, 1H, **CH₂-SF₅**), 3.82 (dp, *J* = 14.2, 8.5 Hz, 1H, **CH₂-SF₅**), 3.40 (dt, *J* = 7.5 Hz, 1H, **O-CH_{2, dia}**), 3.16 (dt, *J* = 7.7 Hz, 2H, **O-CH_{2, dia}**), 2.38 (tq, *J* = 7.3, 2.6 Hz, 2H, **CH₂**), 1.86 (s, 1H, **CH₃**), 1.76 (t, *J* = 2.6 Hz, 1H, **CH₃**).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 142.16 (**C_{q, Ar}**), 128.71 (**CH_{Ar}**), 128.26 (**CH_{Ar}**), 126.52 (**CH_{Ar}**), 81.22 (p, *J*_{CF} = 9.9 Hz, **CH₂-SF₅**), 78.02 (C≡C), 77.37 (C_{q, Brücke}), 75.90 (C≡C), 61.71 (O-**CH₂**), 21.60 (C-**CH₃**), 20.51 (**CH₂-C≡C**), 3.56 (C≡C-**CH₃**).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 85.08 (p, *J* = 148 Hz, 1F, **F_{ax}**), 70.12 (dt, *J* = 147, 8.8 Hz, 4F, **F_{eq}**).

HR-EI-MS *m/z* (calc.) = 328.0920 [M⁺]; *m/z* (gef.) = 328.0923 [M⁺] (C₁₄H₁₇OF₅S).

7.8.3.9 3-(-(1-(Pentafluor- λ^6 -sulfanyl)-2-phenylpropan-2-yl)-oxy)-propannitril (69-e)



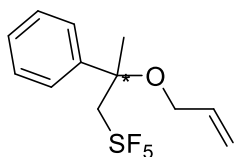
In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 23.1 μ L (21.0 mg, 0.178 mmol, 1.00 eq.) α -Methylstyrol sowie 205 μ L (213 mg, 3.00 mmol, 16.9 eq.) 3-Hydroxypropionitril in 1 mL Sureseal[®] Acetonitril (filtriert) gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 11 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben sowie 20 μ L (0.020 mmol, 11 mol%) Triethylboran. Die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht und die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde durch NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Silica, 20% DCM in Hexan). Das Produkt wurde als farbloser Feststoff (29%) erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.46 (d, J=7.7, 2H, CH_{Ar}), 7.41 (t, J=7.6, 2H, CH_{Ar}), 7.35 (t, J=7.1, 1H, CH_{Ar}), 3.99 (dt, J=14.2, 8.6, 1H, CH₂SF₅), 3.82 (dt, J=14.2, 8.4, CH₂SF₅), 3.54 (dt, J=8.8, 6.1, 1H, O-CH₂), 3.36 – 3.22 (m, 1H, O-CH₂), 2.68 – 2.46 (m, 2H, CH₂), 1.91 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 141.03 (C_{q,Ar}), 129.06 (CH_{Ar}), 128.77 (CH_{Ar}), 126.43, 117.78 (CN), 80.89 (p, J = 11.0 Hz, CH₂-SF₅), 78.59 (C_{q,Brücke}), 57.76 (O-CH₂), 19.24 (CH₂-CN), 21.32 (CH₃).

¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = 84.59 (p, J = 147 Hz, 1F, F_{ax}), 70.13 (dt, J = 147, 9.1, 4F, F_{eq}).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 315.0716 [M⁺⁺]; m/z (gef.) = 315.0715 [M⁺⁺] (C₁₂H₁₄F₅NOS).

7.8.3.10 (2-(Allyloxy)-2-phenylpropyl)-pentafluor- λ^6 -sulfan (69-d)

C₁₂H₁₅F₅OS
M: 302,30

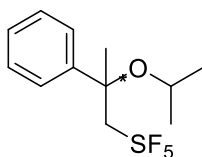
In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 26.0 μ L (23.6 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) α -Methylstyrol sowie 181 μ L Allylalkohol (154 mg, 2.65 mmol, 13.3 eq.) in 1 mL Sureseal[®] Acetonitril (filtriert) gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben und 20 μ L (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Das Produkt wurde durch Säulenchromatographie (Silica, Hexan bis 5 % DCM in Hexan) gereinigt und als farbloses viskoses Öl (20%) erhalten.

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.36 (d, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.31 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH_{Ar}), 7.25 (t, J = 7.2 Hz, 1H, CH_{Ar}), 5.81 (ddt, J = 17.3, 10.1, 4.9 Hz, 1H, HC=CH₂), 5.26 (dq, J = 17.2, 1.9 Hz, 1H, HC=CH₂), 5.08 (dt, J = 10.5, 1.8 Hz, 1H, HC=CH₂), 3.97 (dq, J = 17.6, 8.7, 1H, CH_{2,dia}-SF₅), 3.85 (m, 2H, CH_{2,dia}-SF₅ und CH_{2,dia}-CH=CH₂), 3.64 (dd, J = 12.8, 4.7, 1H, CH_{2,dia}-CH=CH₂), 1.81 (s, 3H, CH₃).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 142.15 (C_{q,Ar}), 134.71 (CH=CH₂), 128.78 (CH_{Ar}), 128.30 (CH_{Ar}), 126.47 (CH_{Ar}), 115.89 (CH=CH₂), 81.34 (p, J = 10.1 Hz, CH₂-SF₅), 78.27 (C_{q,Brücke}), 63.78 (O-CH₂), 21.71 (CH₃).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 85.04 (p, J = 147 Hz, 1F, F_{ax}), 70.15 (dt, J = 147, 8.9 Hz, 4F, F_{eq}).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 287.0529 [M-Me⁺]; m/z (gef.) = 287.0529 [M-Me⁺] (C₁₁H₁₂OFS₅); m/z (calc.) = 246.0502 [M-OiPr+H⁺]; m/z (gef.) = 287.0503 [M-OiPr+H⁺] (C₉H₁₁OFS₅); m/z (calc.) = 161.0966 [M-SF₅-Me⁺]; m/z (gef.) = 161.0966 [M-SF₅-Me⁺] (C₁₁H₁₃O).

7.8.3.11 Pentafluor-(2-isopropoxy-2-phenylpropyl)- λ^6 -sulfan (69-g)

$C_{12}H_{17}F_5OS$
M: 304,32

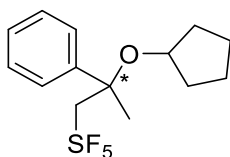
In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 23.1 μ L (21.0 mg, 0.178 mmol, 1.00 eq.) α -Methylstyrol sowie 154 μ L (120 mg, 2.00 mmol, 11.2 eq) Isopropanol in 1 mL filtriertem Sureseal[®] Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 11 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben und 20 μ L (0.020 mmol, 11 mol%) Triethylboran (1M in Hexan) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch drei *freeze-pump-thaw* Zyklen entgast und die Atmosphäre gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Anschließend wurde die Reaktionsmischung für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Das Produkt wurde durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie (Silica, Hexan, R_f(Hexan) = 0.4) gereinigt und als farbloses viskoses Öl erhalten (38%).

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.50 (d, J = 7.7 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 7.36 (t, J = 7.4 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 7.31 (t, J = 7.3 Hz, 1H, **CH_{Ar}**), 4.05 – 3.89 (m, 1H, **CH_{2,dia}-SF₅**), 3.89 – 3.75 (m, 1H, **CH_{2,dia}-SF₅**), 3.55 (p, J = 6.1 Hz, 1H, **CH-(CH₃)₂**), 1.91 (s, 3H, **CH₃**), 1.15 (d, J = 6.1 Hz, 3H, **CH-CH_{3,dia}**), 0.93 (d, J = 6.1 Hz, 3H, **CH-CH_{3,dia}**).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 143.06 (**C_{q,Ar}**), 128.32 (**CH_{Ar}**), 128.19 (**CH_{Ar}**), 127.05 (**CH_{Ar}**), 82.11 (p, J = 9.6 Hz, **CH₂-SF₅**), 77.88 (**C_{q,Brücke}**), 66.09 (**O-CH(CH₃)₂**), 24.88 (**CH-CH_{3,dia}**), 24.36 (**CH-CH_{3,dia}**), 22.00 (**CH₃**).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 86.10 (p, J = 148 Hz, 1F, **F_{ax}**), 70.05 (dt, J = 147, 8.9 Hz, 4F, **F_{eq}**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 303.0842 [**M-H⁺**]; m/z (gef.) = 303.0842 [**M-H⁺**] (**C₁₂H₁₆F₅OS**); m/z (calc.) = 245.0423 [**M-OiPr⁺**]; m/z (gef.) = 245.0424 [**M-OiPr⁺**] (**C₉H₁₀F₅S**).

7.8.3.12 (2-(Cyclopentyloxy)-2-phenylpropyl)pentafluoro- λ^6 -sulfan (69-f)

$C_{14}H_{19}F_5OS$
M: 330,3570

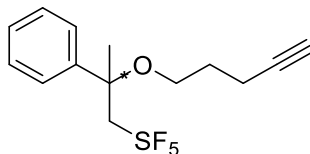
In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 23.1 μ L (21.0 mg, 0.178 mmol, 1.00 eq.) α -Methylstyrol sowie 181 μ L (172 mg, 2.00 mmol, 11.2 eq) Cyclopentanol in 1 mL filtriertem Sureseal[®] Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 11 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben und 20 μ L (0.020 mmol, 11 mol%) Triethylboran (1M in Hexan) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie (Silica, Hexan, R_f(Hexan) = 0.4) gereinigt und als farbloses viskoses Öl erhalten (22%).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.46 (d, J=7.7, 2H, CH_{Ar}), 7.37 (t, J=7.6, 2H, CH_{Ar}), 7.31 (t, J=7.3, 1H, CH_{Ar}), 3.91 (dp, J=14.1, 8.8, 1H, CH_{2,dia}-SF₅), 3.82 – 3.64 (m, 2H, CH_{2,dia}-SF₅ und O-CH(CH₃)₂), 1.87 (s, 3H, CH₃), 1.77 – 1.31 (m, 8H, 4 x CH_{2,cProp,dia}).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 143.66 (C_{q,Ar}), 128.52 (CH_{Ar}), 128.06 (CH_{Ar}), 126.87 (CH_{Ar}), 82.01 (p, J = 9.4 Hz, CH₂-SF₅), 78.29 (C_{q,Brücke}), 75.76 (O-CH(CH₃)₂), 34.65 (CH_{2,dia}), 34.22 (CH_{2,dia}), 23.96 (CH_{2,dia}), 23.44 (CH_{2,dia}), 22.58 (CH₃).

¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = 85.57 (p, J=148, 1F, F_{ax}), 70.15 (dt, J=146, 9.3, 4F, F_{ax}).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 315.0842 [M-Me⁺]; m/z (gef.) = 315.0842 [M-Me⁺] (C₁₃H₁₆F₅OS); m/z (calc.) = 245.0423 [M-cycPentO⁺]; m/z (gef.) = 245.0425 [M-cycPentO⁺] (C₉H₁₀F₅S); m/z (calc.) = 203.1436 [M-SF₅⁺]; m/z (gef.) = 203.1436 [M-SF₅⁺] (C₁₄H₁₉O).

7.8.3.13 Pentafluor-(2-(pent-4-in-1-yloxy)-2-phenylpropyl)- λ^6 -sulfan (69-h)

C₁₄H₁₇F₅OS
M: 328,3410

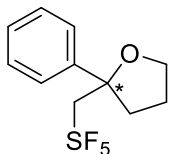
In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 26.0 μ L (23.6 mg, 0.20 mmol, 2.00 eq.) α -Methylstyrol sowie 187 μ L (168 mg, 2.00 mmol, 10.0 eq.) 4-Pentin-1-ol in 1 mL Sureseal[®] Acetonitril (filtriert) gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin und 20 μ L (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie (Silica, Hexan bis 5% DCM in Hexan) gereinigt und als farbloses viskoses Öl (17%) erhalten (R_f in Hexan/DCM (1:1) ca. 0.7). In derselben Reaktionsmischung wurden zusätzlich 17% des vinylogmodifizierten Produkts **72-h** erhalten.

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.42 (d, J = 7.8 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 7.38 (dd, J = 8.3, 6.7 Hz, 2H, **CH_{Ar}**), 7.34 – 7.29 (m, 1H, **CH_{Ar}**), 3.92 (dq, J =17.5, 8.6, 1H, **CH_{2,dia}-SF₅**), 3.78 (dq, J =14.9, 8.3, 1H, **CH_{2,dia}-SF₅**), 3.41 (q, J =7.3, 1H, O-**CH_{2,dia}**), 3.17 (q, J =6.3, 1H, O-**CH_{2,dia}**), 2.34 (t, J =7.4, 2H, **CH₂-C \equiv CH**), 1.92 (t, J = 2.5 Hz, 1H, C \equiv C-**H**), 1.87 (s, **CH₃**), 1.84 – 1.69 (m, 2H, -CH₂-**CH₂**-CH₂).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 142.36 (**C_{q,Ar}**), 128.75 (**CH_{Ar}**), 128.21 (**CH_{Ar}**), 126.45 (**CH_{Ar}**), 84.12 (**C \equiv C**), 81.34 (p, J = 9.5 Hz, **CH₂-SF₅**), 77.78 (**C_{q,Brücke}**), 68.58 (**C \equiv CH**), 60.65 (O-**CH₂**), 29.03 (CH₂), 21.56 (**CH₃**), 15.33 (CH₂-**CH₂**-CH₂).

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = 85.21 (p, J =148, 1F, **F_{ax}**), 70.13 (dt, J = 147, 8.3 Hz, 4F, **F_{eq}**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 313.0686 [M-Me⁺]; m/z (gef.) = 313.0684 [M-Me⁺] (C₁₃H₁₄OF₅S).

7.8.3.14 2-((Pentafluor- λ^6 -sulfanyl)-methyl)-2-phenyltetrahydrofuran (70)

C₁₁H₁₃F₅OS
M: 288,2760

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 50.0 μ L (53.5 mg, 0.330 mmol, 1.00 eq.) 4-Phenylpent-4-en-1-ol in 1 mL filtriertem Sureseal[®] Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 6.1 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben und 20 μ L (0.020 mmol, 6.1 mol%) Triethylboran (1M in Hexan) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie quantifiziert und das Produkt durch Säulenchromatographie (Silica, 5% DCM in Hexan, R_f = 0.3) gereinigt und als farbloses viskoses Öl erhalten (26%). Das Produkt wurde aufgrund seiner Flüchtigkeit in Anwesenheit von Resten von Hexan charakterisiert.

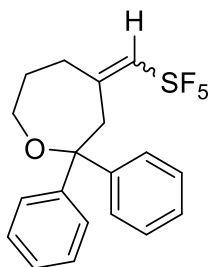
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.40 (d, J=7.4, 2H, **CH_{Ar}**), 7.35 (dd, J=8.6, 6.7, 2H, **CH_{Ar}**), 7.28 (d, J=7.1, 1H, **CH_{Ar}**), 4.24 – 3.92 (m, 4H, **CH₂SF₅** und **O-CH₂**), 2.29 (dd, J=8.1, 6.5, 2H, **CH₂-CH₂-CH₂**), 2.07 – 1.90 (m, 1H, **C_q-CH_{2,dia}**), 1.87 – 1.78 (m, 1H, **C_q-CH_{2,dia}**).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 143.69 (**C_{q,Ar}**), 128.40 (**CH_{Ar}**), 127.48 (**CH_{Ar}**), 125.44 (**CH_{Ar}**), 85.04 (**C_{q,Brücke}**), 78.93 (q, J = 10.0, **CH₂-SF₅**), 68.65 (**O-CH₂**), 38.75 (**CH₂**), 25.14 (**C_q-CH₂**).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 84.56 (p, J = 148 Hz, 1F, **F_{ax}**), 69.86 (dt, J = 147, 8.2 Hz, 4F, **F_{eq}**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 288.0796 [M⁺]; m/z (gef.) = 288.0794 [M⁺] (C₁₁H₁₃F₅OS).

7.8.3.15 4-((Pentafluor- λ^6 -sulfaneyl)-methylen)-2,2-diphenyloxepan (71-h)



C₁₉H₁₉F₅OS
M: 390,4120

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 35,3 μ L (36.1 mg, 0.20 mmol, 1,00 eq.) 1,1-Diphenylethylen sowie 186 μ L (168 mg, 2.00 mmol, 10.0 eq.) 4-Pentin-1-ol in 1 mL Sureseal[®] Acetonitril (filtriert) gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin zugegeben sowie 20 μ L (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan). Die Reaktionsmischung wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Silica, 5% DCM in Hexan). Das Produkt wurde als hochviskoses Öl (28%) erhalten. Weiter wurde das lineare Produkt **67-h** in 17% Ausbeute erhalten (siehe unten).

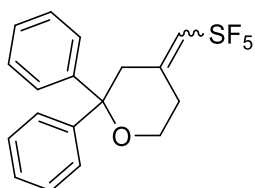
¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.40 – 7.34 (m, 4H, **CH_{Ar}**), 7.30 (td, $J = 6.9, 6.3, 2.0$ Hz, 4H, **CH_{Ar}**), 7.25 – 7.20 (m, 2H, **CH_{Ar}**), 5.47 – 5.13 (p, $J = 9.2$ Hz, C=**CHSF₅**), 3.79 – 3.69 (m, 2H, O-**CH₂**), 3.16 (s, 2H, C_q-**CH₂**-C_q), 2.67 – 2.58 (m, 2H, C_{q, DB}-**CH₂CH₂**), 1.88 (ddd, $J = 11.5, 8.7, 5.8$ Hz, 2H, CH₂**CH₂CH₂**).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 145.64 (C_{q, Ar}), 142.63 (p, $J = 5.0$ Hz, C_q=**CHSF₅**), 137.79 (p, $J = 18.2$ Hz, C_q=**CHSF₅**), 128.23 (**CH_{Ar}**), 127.27 (**CH_{Ar}**), 126.78 (**CH_{Ar}**), 82.04 (C_{q, Brücke}), 63.59 (O-**CH₂**), 48.84 (C_q-**CH₂**-C_q), 32.39 (C_{q, DB}-**CH₂CH₂**), 28.26 (CH₂**CH₂CH₂**).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ 85.35 (p, $J = 149.0$, 1F, **F_{ax}**), 65.36 (dd, $J = 150.0, 9.5$ Hz, 4F, **F_{eq}**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 390.1077 [M⁺]; m/z (gef.) = 390.1075 [M⁺] (C₁₉H₁₉F₅OS).

7.8.3.16 4-((Pentafluor- λ^6 -sulfanyl)-methylen)-2,2-diphenyltetrahydro-2H-pyran (71-i)



$C_{18}H_{17}F_5OS$
M: 376,39

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 35.3 μ L (36.1 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) 1,1-Diphenylethylen sowie 151 μ L (140 mg, 2.00 mmol, 10.0 eq.) 3-Butin-1-ol in 1 mL filtriertem Sureseal[®] Acetonitril gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) Phenylphenothiazin zugegeben sowie 20 μ L (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran. Die Reaktionsmischung wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie aufgereinigt (Silica, 10% DCM in Hexan). Das Produkt wurde als hochviskoses Öl (24%) erhalten. Weiter wurde das lineare Konkurrenzprodukt **67-i** in 17% Ausbeute erhalten (siehe unten).

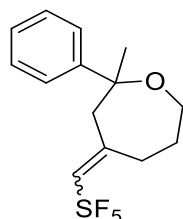
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.36 – 7.19 (m, 10H, **CH_{Ar}**), 6.39 (p, J=8.6, 7.8, 1H, C=**CHSF₅**), 3.77 (t, J=5.7, 2H, O-**CH₂**), 2.97 (s, 2H, C_q-**CH₂**-C_q), 2.68 (t, J=5.7, 2H, C_{q, DB}-**CH₂CH₂**).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 144.54 (C_{q, Ar}), 142.42 (p, J = 5.1 Hz, C_q=CHSF₅), 135.76 (p, J = 18.4, C_q=CHSF₅), 128.54 (CH_{Ar}), 127.40 (CH_{Ar}), 126.56 (CH_{Ar}), 81.20 (C_{q, Brücke}), 61.48 (O-CH₂), 44.39 (C_q-CH₂-C_q), 30.75 (CH₂-CH₂-C_q).

¹⁹F-NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = 84.98 (p, J = 149.9 Hz, 1 F, **F_{ax}**), 66.16 (d, J = 150.1 Hz, 8.2 Hz, 4 F, **F_{eq}**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 376.0920 [M⁺]; m/z (gef.) = 376.0920 [M⁺] (C₁₈H₁₇F₅OS).

7.8.3.17 2-Methyl-4-((pentafluor- λ^6 -sulfanyl)-methylen)-2-phenyloxepan (72-h)



C₁₄H₁₇F₅OS
M: 328,3410

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 26.0 μ L (23.6 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) α -Methylstyrol sowie 186 μ L (2.00 mmol, 10.0 eq.) 4-Pentin-1-ol in 1 mL Sureseal[®] Acetonitril (filtriert) gelöst. Anschließend wurden 5.5 mg (0.020 mmol, 10 mol%) Phenylphenothiazin und 20 μ L (0.020 mmol, 10 mol%) Triethylboran (1M in Hexan) zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch drei *freeze-pump-thaw*-Zyklen entgast und die Atmosphäre wurde gegen Schwefelhexafluorid getauscht. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 20°C unter Belichtung bei 368 nm gerührt. Anschließend wurde das Produkt durch ¹⁹F-NMR-Spektroskopie quantifiziert und durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan (10% DCM in Hexan) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses Öl (17 %) erhalten. In der Reaktionsmischung wurden 17% des Produkts **69-h** erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 7.35 – 7.10 (m, 5H, **CH_{Ar}**) 6.03 (p, J=9.1, 1H, C=**CHSF₅**), 3.88 (dt, J=13.1, 4.5, 1H, O-**CH_{2,dia}**), 3.59 (ddd, J=12.4, 8.1, 3.4, 1H, O-**CH_{2,dia}**), 2.90 (m, 1H, C_q-**CH_{2,dia}**-CH₂), 2.80 (s, 1H, C_q-**CH₂**-C_q), 2,30 (dt, J = 7.28, 14.70, 1H, C_q-**CH_{2,dia}**-CH₂), 1.80 (d, J=5.1, 2H, CH₂-**CH_{2,dia}**-CH₂), 1.46 (s, 3H, **CH₃**).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 146.48 (**C_{q,Ar}**), 143.89 (J = 5.8 Hz, **C_q=CHSF₅**), 137.28 (J=17.2 Hz, C_q=**CHSF₅**), 128.02 (**CH_{Ar}**), 126.55 (**CH_{Ar}**), 124.68 (**CH_{Ar}**), 63.33 (O-**CH₂**), 47.76 (C_q-**CH₂**-C_q), 31.21 (CH₂-**CH₂**-C_q), 29.66 (**CH₃**), 27.90 (CH₂-**CH₂**-C_q).

¹⁹F NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 85.23 (p, J = 149.8 Hz, 1 F, **F_{ax}**), 65.43 (dd, J=150.2, 11.6, 4 F, **F_{eq}**).

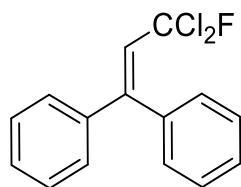
HR-EI-MS m/z (calc.) = 328.0920 [M⁺]; m/z (gef.) = 328.0920 [M⁺] (C₁₄H₁₇F₅OS).

7.8.4 Addition von Trichlorfluormethan an ungesättigte Systeme

Allgemeine Vorschrift

In einem Schlenkrohr wurden 0.10 mmol bzw. 0.20 mmol des Substrats sowie 10 mol% N-Phenylphenothiazin in 1 mL bzw. 2 mL eines Gemisches aus MeCN:CCl₃F (1:3) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 16 h bei 30°C und Bestrahlung bei 368 nm gerührt. Die rohe Reaktionsmischung wurde mittels Benzotrifluorid standardisiert und die Ausbeute anschließend durch NMR-Spektroskopie bestimmt.

7.8.4.1 (3,3-Dichlor-3-fluorprop-1-en-1,1-diyl)-dibenzol (33-a)



C₁₅H₁₁Cl₂F
M: 280,02218

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 17.7 µL (0.100 mmol, 1.00 eq.) 1,1-Diphenylethylen sowie 2.8 mg (0.010 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin in 1 mL eines Gemisches aus MeCN:CCl₃F (1:3) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 16 h bei 30°C und Anregung bei 368 nm gerührt. Die Ausbeute wurde anschließend durch NMR-Spektroskopie bestimmt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die rohe Reaktionsmischung zwischen Propylencarbonat und Hexan (jeweils 1 mL) verteilt. Die organische Phase wurde unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt das Produkt als gelbliches Öl (>95%).

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.43 – 7.30 (m, 5H, **CH_{Ar}**), 7.30 – 7.22 (m, 5H, **CH_{Ar}**), 6.51 (d, *J* = 18.4 Hz, 1H; **CH-CCl₂F**).

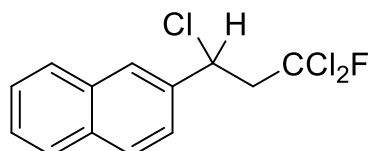
¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 145.42 (**C_{q,Ar}**), 140.61 (**C_{q,Ar}**), 137.53 (d, *J* = 1.8 Hz, **C_{q,Brücke}**), 129.5 (*J* = 2.5 Hz, **CH_{Ar}**), 129.25 (**CH_{Ar}**), 128.58 (**CH_{Ar}**), 128.31 (**CH_{Ar}**), 128.19 (**CH_{Ar}**), 128.08 (**CH_{Ar}**), 127.38 (d, *J* = 20.1 Hz, **CH-CCl₂F**), 115.90 (d, *J* = 302.6 Hz, **CCl₂F**).

Experimenteller Teil

^{19}F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ -49.09 (dd, J = 18.4, 2.7 Hz, **CCl_2F**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 280.0222 [M^{++}]; m/z (gef.) = 280.0221 [M^{++}] ($\text{C}_{15}\text{H}_{11}^{35}\text{Cl}_2\text{F}$).

7.8.4.2 2-(1,3,3-Trichlor-3-fluorpropyl)-naphthalin (3-c)



$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_3\text{F}$
M: 291,57

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 15.4 mg (0.100 mmol, 1.00 eq.) 1,1-Diphenylethylen sowie 2.8 mg (0.010 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin in 1 mL eines Gemisches aus MeCN:CCl₃F (1:3) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 16 h bei 30°C und Anregung bei 368 nm gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt durch Säulenchromatographie (10% DCM in Hexan) gereinigt. Man erhielt das Produkt als farblosen Feststoff. Die Ausbeute (58%) wurde aus dem Rohprodukt durch NMR-Spektroskopie bestimmt.

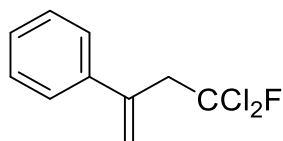
^1H -NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.89 (d, J = 8.6 Hz, 1H, **CH_{Ar}**), 7.87 – 7.82 (m, 3H, **CH , CH_{Ar}**), 7.57 – 7.49 (m, 3H, **CH_{Ar}**), 5.44 (t, J = 6.5 Hz, 1H, **CClH**), 3.51 (ddd, J = 14.6, 13.9, 5.7 Hz, 1H, **$\text{CH}_2, \text{diaCCl}_2\text{F}$**), 3.43 (ddd, J = 15.2, 14.4, 6.2 Hz, 1H, **$\text{CH}_2, \text{diaCCl}_2\text{F}$**).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 137.01 (**$\text{C}_{\text{q,Ar}}$**), 133.36 (**$\text{C}_{\text{q,Ar}}$**), 132.95 (**$\text{C}_{\text{q,Ar}}$**), 129.14 (**CH_{Ar}**), 128.16 (**CH_{Ar}**), 127.77 (**CH_{Ar}**), 126.85 (**CH_{Ar}**), 126.72 (**CH_{Ar}**), 126.55 (**CH_{Ar}**), 124.19 (**CH_{Ar}**), 118.59 (d, J =300.9, **CCl_2F**), 57.43 (d, J =1.3, **CHCl**), 57.14 (d, J =21.2, **$\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{F}$**).

^{19}F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ -50.58 (td, J = 14.8, 3.5 Hz, **CCl_2F**).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 289.9832 [M^{++}]; m/z (gef.) = 289.9834 [M^{++}] ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}^{35}\text{Cl}_3\text{F}$).

7.8.4.3 (4,4-Dichlor-4-fluorbut-1-en-2-yl)-benzol (33-b)



$C_{10}H_9Cl_2F$
M: 219,08

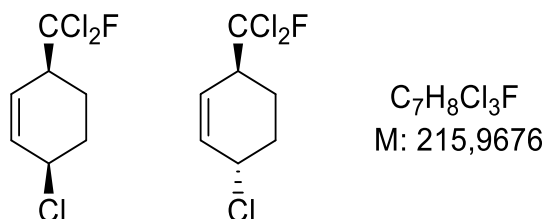
In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 13.0 μ L (11.8 mg, 0.100 mmol, 1.00 eq.) α -Methystyrol sowie 2.8 mg (0.010 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin in 1 mL eines Gemisches aus MeCN:CCl₃F (1:3) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 16 h bei 30°C und Anregung bei 368 nm gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und die rohe Reaktionsmischung durch Säulenchromatographie (SiO₂, Hexan, R_f = 0.5) gereinigt. Die vereinigten Phasen wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Man erhielt das Eliminierungsprodukt als gelbliches Öl (9.2 mg, 42%).

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.42 – 7.38 (m, 2H, **CH_{Ar}**), 7.37 – 7.32 (m, 2H, **CH_{Ar}**), 7.32 – 7.27 (m, 1H, **CH_{Ar}**), 5.61 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H, C=**CH_{2,trans}**), 5.42 (t, *J* = 1.0 Hz, 1H, C=**CH_{2,cis}**), 3.72 (dd, *J* = 15.9, 0.9 Hz, 2H, **CH₂-CCl₂F**).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 140.65 (d, *J*=1.4) (C=**CH₂**), 140.57 (s)(**C_{q,Ar}**), 128.54 (**CH_{Ar}**), 128.00 (**CH_{Ar}**), 126.57 (**CH_{Ar}**), 121.45 (C=**CH₂**), 120.10 (d, *J* = 300 Hz, **CCl₂F**), 53.76 (d, *J*=21.8, **CH₂-CCl₂F**).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ -50.09 (td, *J* = 15.9, 3.7 Hz, 1F, **CCl₂F**).

HR-EI-MS *m/z* (calc.) = 218.0065 [**M⁺**]; *m/z* (gef.) = 218.0068 [**M⁺**] (C₁₀H₉³⁵Cl₂F).

7.8.4.4 *cis/trans*-3-Chlor-6-(dichlorfluormethyl)-cyclohex-1-en (3-d)

In einem Glasrohr mit Young-Hahn wurden 9.50 μ L (8.00 mg, 0.10 mmol, 1.00 eq.) Cyclohexadien sowie 2.75 mg (0.010 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin in 1 mL eines Gemisches aus MeCN:CCl₃F (1:3) gelöst. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 16 h bei 30°C und Anregung durch *high-power*-LED bei 368 nm gerührt. Die rohe Reaktionsmischung wurde mittels Benzotrifluorid standardisiert und die Ausbeute anschließend durch NMR-Spektroskopie bestimmt. Das Reaktionsprodukt wurde als Mischung zweier Isomere erhalten, die durch Säulenchromatographie getrennt werden konnten (SiO₂, Hexan). Die Ausbeute beträgt 30% (14% (*Isomer 2*) bzw. 16% (*Isomer 1*)).

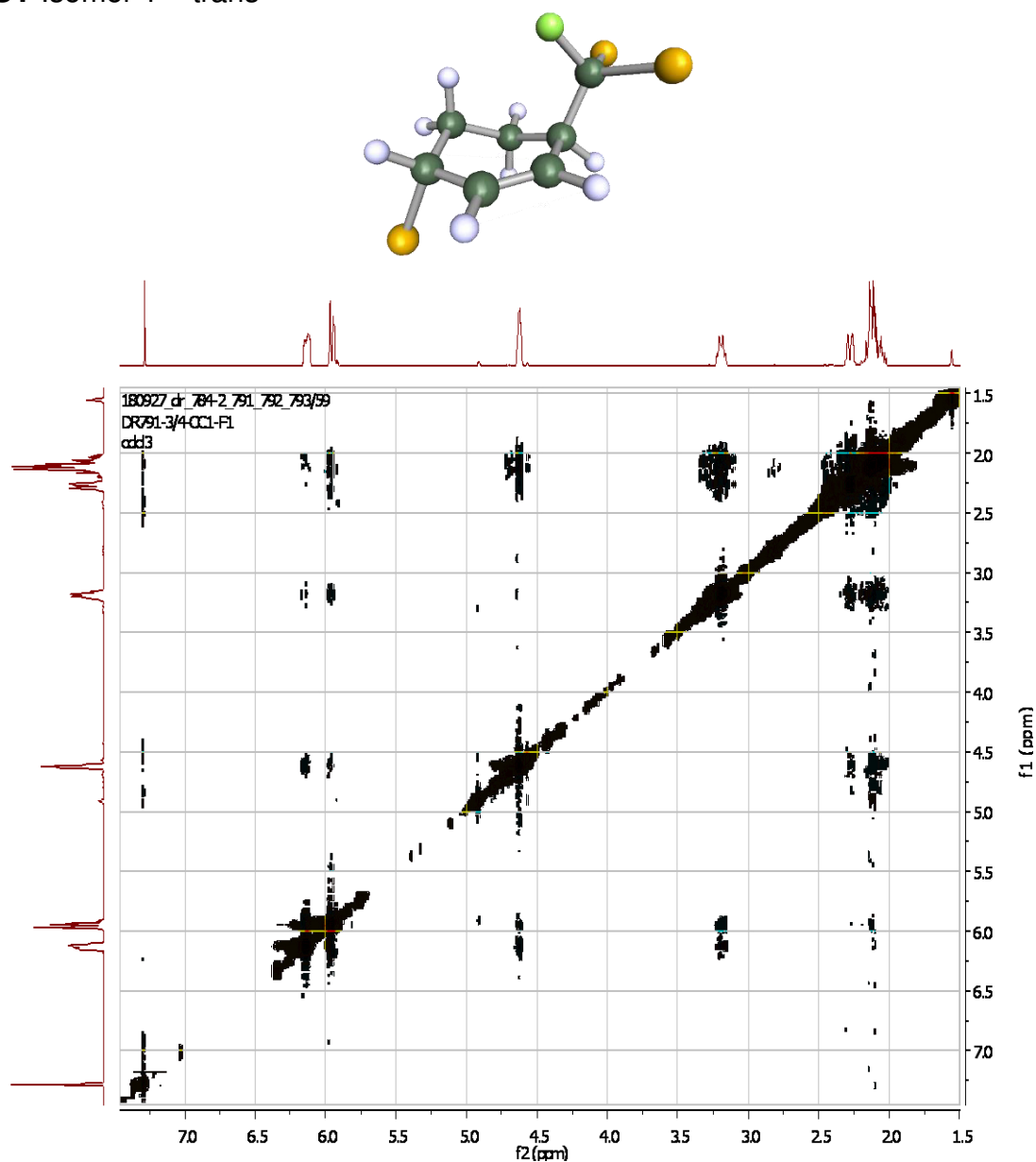
trans-Isomer (3-d-trans)

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.11 (ddt, $J = 9.0, 4.7, 1.5$ Hz, 1H), 5.93 (dd, $J = 10.1, 1.9$ Hz, 1H), 4.60 (td, $J = 4.4, 1.9$ Hz, 1H), 3.17 (qt, $J = 7.8, 2.2$ Hz, 1H), 2.25 (ddt, $J = 13.5, 4.3, 2.0$ Hz, 1H), 2.20 – 1.93 (m, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) $\delta = 131.38$ (s, HC=CH-CHCl), 126.54 (d, $J=4.2$, HC=CH-CHCCl₂F), 123.73 (d, $J=298.8$ CCl₂F), 52.64 (s, CHCl), 52.48 (d, $J=20.8$, CHCCl₂F), 30.21 (s, CH₂-CCl), 19.54 (d, $J=3.2$, CH₂-CH-CCl₂F).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ -55.68 (d, $J = 7.3$ Hz, 1F, CCl₂F).

NOESY Isomer 1 – trans

Abbildung 117: NOESY-Spektrum des trans-Isomers der Verbindung **3-d-trans**.**cis-Isomer (3-d-cis)**

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ = 6.07 (ddd, $J=10.3, 3.3, 2.1$, 1H), 5.90 (dq, $J=10.3, 1.9$, 1H), 4.57 (ddq, $J=8.3, 5.1, 2.5$, 1H), 3.21 (tdq, $J=8.1, 5.2, 2.6$, 1H), 2.51 – 2.39 (m, 1H), 2.25 (dtdd, $J=10.4, 6.0, 2.9, 1.4$, 1H), 1.94 – 1.85 (m, 1H), 1.85 – 1.75 (m, 1H).

Experimenteller Teil

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ = 133.85 (s, $\text{HC}=\text{CH}-\text{CHCl}$), 125.87 (d, $J=4.0$, $\text{HC}=\text{CH}-\text{CHCCl}_2\text{F}$), 123.94 (d, $J=299.4$, CCl_2F), 54.05 (s, CHCl), 51.53 (d, $J=20.9$, CHCCl_2F), 31.71 (s, CH_2-CCl), 23.94 (d, $J=2.9$, $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CCl}_2\text{F}$).

^{19}F NMR (471 MHz, CDCl_3) δ = -55.60 (dd, $J=9.4$, 3.9, CCl_2F).

NOESY Isomer 2 – cis

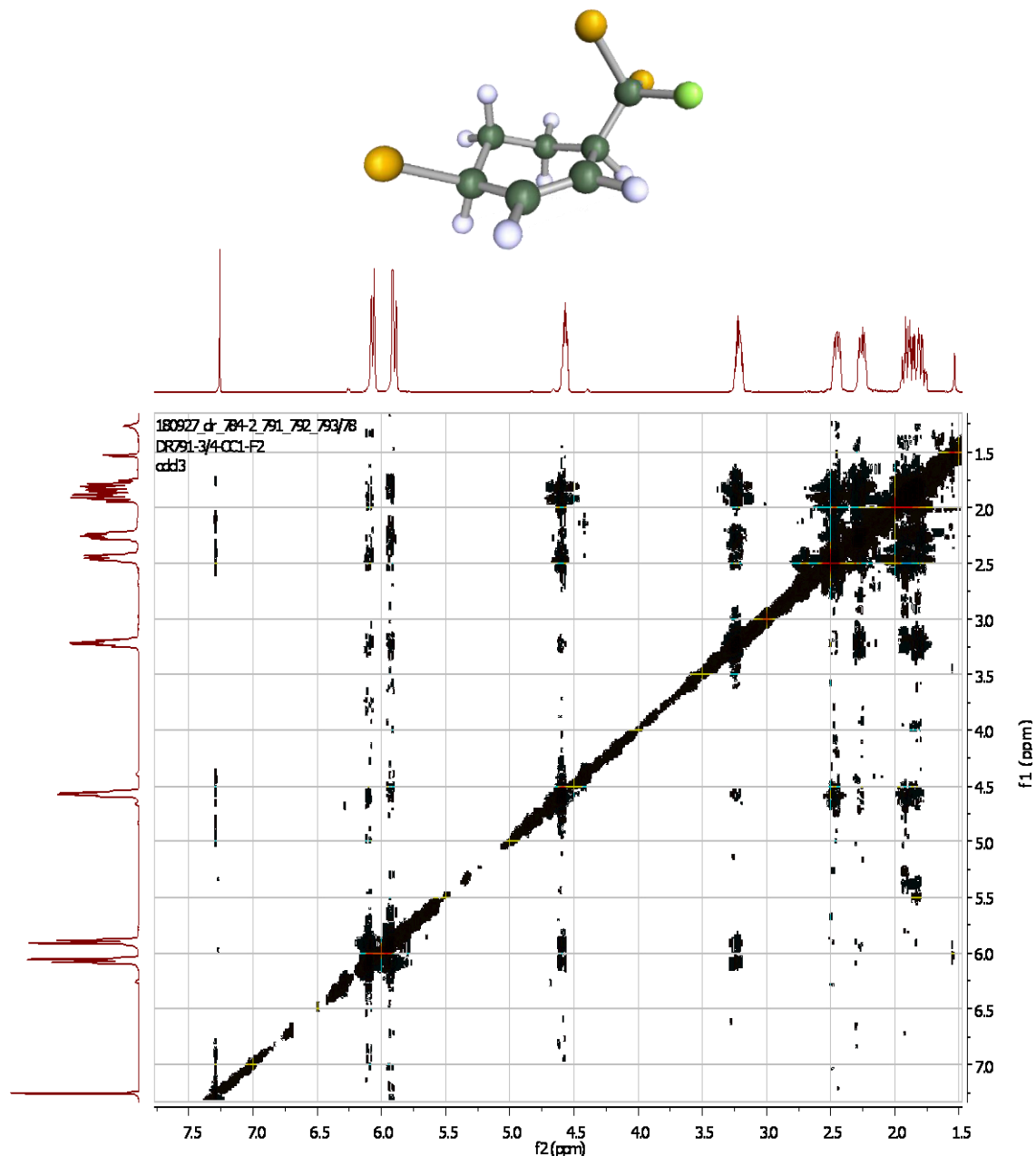


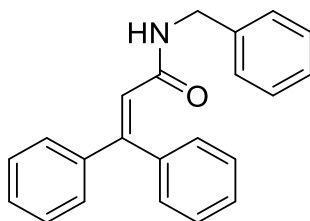
Abbildung 117: NOESY-Spektrum des cis-Isomers der Verbindung **3-d-cis**.

GC-EI-MS (trans-Isomer) m/z (calc.) = 215.9676 [$M^{+}\text{-}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$]; m/z (gef.) = 215.8 [$M^{+}\text{-}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$] (100%), 217.9 [$M^{+}\text{-}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$] (75%).

GC-EI-MS (cis-Isomer) m/z (calc.) = 215.9676 [$M^{+}\text{-}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$]; m/z (gef.) = 215.5 [$M^{+}\text{-}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$] (100%), 217.8 [$M^{+}\text{-}^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$] (75%).

Die Massensignatur konnte aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung im Ultrahochvakuum nicht als HR-EI-MS bestimmt werden. Die niederaufgelösten Daten wurden durch GC/MS bestimmt und durch multidimensionale NMR-Spektroskopie gesichert. Beide Isomere wurden durch 1,1-ADEQUATE zugeordnet. Die Konfiguration der beiden Isomere wurde durch NOE-Messung zugewiesen.

7.8.4.5 N-Benzyl-3,3-diphenylacrylamid (103)



$C_{22}H_{19}NO$

M: 313,40

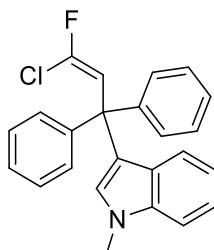
Die erhaltene Reaktionsmischung der Additionsreaktion von CCl_3F an 1,1-Diphenylethylen wurde ohne weitere Aufreinigung direkt in der Darstellung der Verbindung verwendet. Zunächst wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit 1 mL absolutiertem Chloroform mit 22.1 mg (0.100 mmol, 1.00 eq.) Silbertrifluoracetat versetzt und für zwei Stunden gerührt. Anschließend wurden 109 μ L (107 mg, 1.00 mmol, 10.0 eq.) Benzylamin zugesetzt und die Reaktionsmischung für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und durch Säulenchromatographie (Silica, EE:Hex (3:7)) gereinigt. Man erhielt das Reaktionsprodukt als gelblichen Feststoff (40%).

1H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.38 – 7.28 (m, 6H), 7.28 – 7.20 (m, 7H), 6.94 (dd, $J = 6.7, 2.9$ Hz, 2H), 6.43 (s, 1H), 5.41 (s, 1H), 4.28 (d, $J = 5.6$ Hz, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 166.62$ (C=O), 149.75 (Cq), 140.76 (Cq), 138.54 (Cq), 137.75 (Cq), 129.44 (CH_{Ar}), 129.09 (CH_{Ar}), 128.89 (CH_{Ar}), 128.67 (CH_{Ar}), 128.54 (CH_{Ar}), 128.07 (CH_{Ar}), 127.85 (CH_{Ar}), 127.48 (CH_{Ar}), 122.67 (CH_{Ar}), 43.78 (CH₂).

HR-EI-MS m/z (calc.) = 313.1467 [M^{*+}]; m/z (gef.) = 313.1467 [M^{*+}] ($C_{22}H_{19}NO$).

7.8.4.6 (E)/(Z)-3-(3-chloro-3-fluor-1,1-diphenylallyl)-1-methyl-1H-indol (105)



$C_{24}H_{19}ClFN$
M: 375,87

Die erhaltene Reaktionsmischung der Additionsreaktion von CCl_3F an 1,1-Diphenylethylen wurde ohne weitere Aufreinigung direkt in der Darstellung der Verbindung verwendet. Zunächst wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wurde der Rückstand von 3,3-Dichlor-3-fluorprop-1-en-1,1-diyl)-dibenzol (0.050 mmol, 1.00 eq) in der Glovebox mit 1.0 mL absolutiertem CD_2Cl_2 sowie 62.4 μL (65.6 mg, 0.500 mmol, 5.00 eq) 1-Methylindol versetzt. Anschließend wurden 34.4 mg (0.100 mmol, 1.00 eq.) Silberhexafluoroantimonat zugegeben und für fünf Stunden in der Glovebox gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung durch NMR-Spektroskopie analysiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und die Reaktionsmischung durch Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan bis 5% DCM in Hexan, $R_f = 0.1$ (5% DCM in Hexan)) gereinigt. Man erhielt das Reaktionsprodukt als Gemisch der beiden Isomere im Verhältnis (trans:cis) wie 3.1:1 als farblosen Feststoff (>95%).

Die Isomere wurden NMR-spektroskopisch soweit zugeordnet wie anhand des erhaltenen Datensatzes möglich. Im Folgenden finden sich daher zwei differenzierbare Signalsätze, während die Indolringprotonen und Ringkohlenstoffatome sowie die CH-Kohlenstoffe aufgrund der Überlappung der Signale der Phenylringe nicht aufgelöst werden konnten.

trans-Isomer:

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) $\delta = 6.32$ (s, 1H, Indol-H), 6.01 (d, $J=30.4$, 1H, CH=CClF), 3.69 (s, 3H, N-Me).

Experimenteller Teil

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 114.3 (d, $J = 8.1$, **CH=CFCl**), 120.1 (**C_q**,
Brücke), 129.7 (**CH-Indol**), 121.53 (d, $J \sim 300$ Hz, **CH=CClF**), 144.9 (Ar,q).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ -67.78 (d, $J = 30.3$ Hz). (ref)

cis-Isomer

¹H NMR (500 MHz, Chloroform-*d*) δ 6.58 (d, $J=15.5$ Hz, 1H), 6.44 (s, 1H), 6.44 (d,
 $J=30.4$, 1H), 3.71 (s, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, Chloroform-*d*) δ 114.02 (d, $J = 23.60$ Hz, **CH=CFCl**), 119.8
(**C_q**, Brücke), 120.34 (d, $J \sim 300$ Hz, **HC=CClF**), 130.0 (**CH-Indol**), 144.5 (**C_q,Ar**).

¹⁹F NMR (471 MHz, Chloroform-*d*) δ -70.39 (d, $J = 8.3$ Hz). (ref)

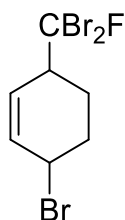
Die aromatischen Signale liegen im Bereich 6.95 – 7.35 und konnten aufgrund der Überlappung der aromatischen Systeme beider Isomere und der Indol- und Phenyleinheiten auch unter Verwendung von erhöhter Auflösung der indirekten Dimension nicht zweifelsfrei zwischen beiden Isomeren zugeordnet werden. Im Folgenden daher eine Auflistung aller aromatischen Singale der gefundenen Isomere:

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 145.12, 145.10, 144.88, 138.01, 130.12, 129.82,
129.39, 129.09, 128.08, 126.82, 126.67, 126.64, 126.61, 121.74, 121.54, 121.48,
120.58, 119.15, 119.11, 109.53, 109.45.

HR-EI-MS m/z (calc.) = 375.11890 [**M⁺**]; m/z (gef.) = 375.1189 [**M⁺**]
(C₂₄H₁₉N³⁵Cl₁F).

7.8.5 Addition von Tribromfluormethan an ungesättigte Systeme

7.8.5.1 *trans*-3-Brom-6-(dibromfluormethyl-)cyclohex-1-ene (89-d)



$C_7H_8Br_3F$
M: 347,8160

In einem Schlenkrohr wurden 9.50 μ L (8.00 mg, 0.20 mmol, 1.00 eq.) Cyclohexadien sowie 2.75 mg (0.010 mmol, 10 mol%) N-Phenylphenothiazin in 1 mL MeCN gelöst und 97.8 μ L (270 mg, 1.00 mmol, 5.00 eq.) $CBBr_3F$ zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für 16 h bei 30°C und Anregung durch *high-power*-LED bei 368 nm gerührt. Die rohe Reaktionsmischung wurde mittels Benzotrifluorid standardisiert und die Ausbeute anschließend durch NMR-Spektroskopie bestimmt. Das Reaktionsprodukt wurde als Mischung zweier Isomere erhalten, die durch Säulenchromatographie getrennt werden konnten (SiO_2 , Hexan). Es wurden 6 % des Produkts erhalten.

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.11 (d, $J=9.5$, 1H), 5.93 (d, $J=10.0$, 1H), 4.60 (s, 1H), 3.17 (d, $J=9.2$, 1H), 2.25 (d, $J=14.2$, 1H), 2.16 – 1.98 (m, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 132.13 (HC=CH-CHBr), 127.03 (d, $J=4.8$, HC=CH-CHCBr₂F), 101.86 (d, $J=319.3$, CBr₂F), 55.23 (d, $J=17.8$, CHCBr₂F), 45.60 (s, CHCl), 30.66 (CH₂-CHBr), 21.83 (d, $J = 3.1$ Hz).

^{19}F NMR (471 MHz, $CDCl_3$) δ = -50.49 (d, $J=7.5$, CBr₂F).

EI-MS m/z (calc.) = 270.8956 [$M-Br^{+}-^{79}Br^{79}Br^{79}Br$]; m/z (gef.) = 271.1.8083 [$M-Br^{+}-^{79}Br^{79}Br^{79}Br$].

HR-EI-MS m/z (calc.) = 347.8168 [$M^{+}-^{79}Br^{79}Br^{79}Br$]; m/z (gef.) = 346.8083 [$M-H^{+}-^{79}Br^{79}Br^{79}Br$].

7.8.6 Chlorierungsreaktionen

7.8.6.1 Allgemeine Reaktionsvorschrift

In einem *headspace vial* wurden unter Argonatmosphäre 46.7 mg NOBF_4 (0.400 mmol, 4.00 eq.) vorgelegt und in 2.0 mL wasserfreiem Acetonitril suspendiert. Anschließend wurden im Gegenstrom 8.9 μL (0.10 mmol, 1.0 eq.) Benzol sowie 4.2 mg (0.10 mmol, 1.0 eq.) Lithiumchlorid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde entgast und 14 h unter starkem Rühren bei Raumtemperatur mit einer CFL-Reptilienlampe betrachtet.

Die Reaktionen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden entsprechend der allgemeinen Reaktionsdurchführung unter modifizierten Bedingungen durchgeführt.

.

8 Appendix

8.1 Publikationsliste

- [1] „*The Influence of Electron-Withdrawing Groups at the 2- and 2'-Positions of Dibenzothienylethenes on Molecular Switching*“
R. Hofsäß, **D. Rombach**, H.-A. Wagenknecht, *Synlett* **2017**, 28, A-E.
- [2] „*Revisiting the Quinoxalinedione scaffold in the Construction of New Ligands for the Ionotropic Glutamate Receptors*“
C. Demmer, **D. Rombach**, N. Liu, B. Nielsen, D. Pickering, L. Bunch, *ACS Chemical Neuroscience* **2017**, 8 (11), 2477-2495.
- [3] „*Photoredox catalytic activation of sulfur hexafluoride for pentafluoro-sulfanylation of α -methyl- and α -phenyl styrene*“
D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *ChemCatChem* **2018**, 10, 2955.
- [4] „*N-Arylphenothiazines as strong donors – nucleophilic addition of alcohols to non-activated alkenes*“
F. Speck, **D. Rombach**, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, 15, 52-59.
- [5] „*Photoredox Catalytic α -Alkoxy-pentafluorosulfanylation of α -methyl- and α -phenylstyrene using SF_6* “
D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, accepted.

8.2 Patentanträge

Zwei Patentverfahren in Deutschland bzw. eines beim Europäischen Patentamt zur Pentafluorsulfanylierung von ungesättigten Verbindungen anhängig.

8.3 Konferenz- und Posterbeiträge

7th Pacific Symposium on Radical Chemistry

15.-18.07.2015, Singapur (Posterpräsentation)

„*Preparation of polystyrene supported Ru-based photoredox catalysts*“

Appendix

23rd International Conference on Physical Organic Chemistry

03.-08.07.2016, Sydney. (Teilnahme, Posterpräsentation aufgrund von laufendem Patentverfahren zurückgezogen)

20. JCF-Frühjahrssymposium der GDCh

26.-28.10.2016, Jena. (Teilnahme)

GDCh Wissenschaftsforum 2018

10.-14.09.2017, Berlin. (Teilnahme)

21. Tag der Organischen Chemie an der Universität Stuttgart

13.10.2017, Stuttgart. (Vortrag)

20. JCF-Frühjahrssymposium der GDCh

13.10.2018, Konstanz. (Posterpräsentation)

Beilstein Organic Chemistry Symposium 2018 –

“Photoredox catalysis for Novel Organic Reactions”

24.-26.04.2018, Potsdam. (Posterpräsentation)

8.4 Lehre

Sommersemester 2015	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Chemie, chemischen Biologie und Lebensmittelchemie am KIT.
Sommersemester 2016	Betreuung des organisch-chemischen Grundpraktikums für Studierende der Biologie, Geoökologie und des Lehramts Chemie am KIT.
Sommersemester 2017	Betreuung des organisch-chemischen Fortgeschrittenenpraktikums für Studierende der Chemie am KIT.
Juli 2016 – Oktober 2016	Betreuung einer Bachelorarbeit
Juli 2015 – November 2015	Betreuung einer Bachelorarbeit
Juni 2017 – Sept. 2017	Betreuung einer Bachelorarbeit
April 2016 – Juni. 2016	Betreuung einer Vertieferarbeit
Okt. 2016 – April 2017	Betreuung einer Vertieferarbeit
Nov. 2016 – Feb. 2017	Betreuung einer Vertieferarbeit
Okt. 2017 – Jan. 2018	Betreuung einer Vertieferarbeit
Jan. 2018 – April 2018	Betreuung einer Vertieferarbeit
Sept. 2018 – Juni 2019	Betreuung einer Vertieferarbeit
Dez. 2015 – Feb. 2016	Betreuung einer wissenschaftlichen Hilfskraft

Appendix

Juni 2018 – Aug. 2018	Betreuung einer wissenschaftlichen Hilfskraft
Sept. 2016 – Apr. 2017	Betreuung eines Auszubildenden
Sept. 2014 – Feb. 2015	Betreuung des „Tutoriums zur Vorbereitung auf die Modulabschlussprüfung“.
Sept. 2014 – Feb. 2015	Betreuung des „Tutoriums zur Vorbereitung auf die Modulabschlussprüfung“.
Okt. 2018 – März. 2019	Leitung des „Seminars zur Vorlesung Organische Chemie I“.
Sept. 2014 – Feb. 2015	Betreuung des Tutoriums zur Vorlesung Organische Chemie I (LMU München).
Sept. 2014 – Feb. 2015	Betreuung des Tutoriums zur Vorlesung Organische Chemie I (LMU München).

9 Bildquellenverzeichnis

Abbildung 1 Thomas S. Kuhn, Edit by Davi.trip (Eigenes Werk), *Wikimedia Commons*, lizenziert unter Creative Commons-Lizenz BY-SA 3.0

Abbildung 11: „The synthesis and biological activity of pentafluorosulfanyl analogs of fluoxetine, fenfluramine, and norfenfluramine“ - J. T. Welch, D. S. Lim, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 6659–6666.
Mit freundlicher Genehmigung des Elsevier-Verlags.

10 Literaturverzeichnis

- [1] J. I. Musher, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1969**, *8*, 54–68.
- [2] J. F. Liebman, C. A. Deakyne, *J. Fluor. Chem.* **2003**, *121*, 1–8.
- [3] M. Räsänen, L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, *Nature* **2000**, *406*, 874–876.
- [4] W. Grochala, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1632.
- [5] R. Hoppe, W. Dähne, H. Mattauch, K. M. Rödder, *Angew. Chemie* **1962**, *74*, 903–903.
- [6] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds : From Concepts to Practice*, Wiley, **2009**.
- [7] Bartlett Neil, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, *0*, 218.
- [8] X. Dong, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, E. Stavrou, S. Lobanov, G. Saleh, G.-R. Qian, Q. Zhu, C. Gatti, V. L. Deringer, et al., *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 440–445.
- [9] T. S. Kuhn, *Die Struktur Wissenschaftlicher Revolutionen*, Suhrkamp, Frankfurt, **1976**.
- [10] D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2011**, *480*, 224–8.
- [11] M. S. Foster, J. L. Beauchamp, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *31*, 479–481.
- [12] T. Kiang, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4024–4029.
- [13] E. K. Kim, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1692–1702.
- [14] E. K. Kim, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1692–1702.
- [15] T. Hering, B. Mühldorf, R. Wolf, B. König, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 5342–5345.
- [16] G. Agricola, *De Re Metallica Libri XII*, Marixverlag, Wiesbaden, **2006**.
- [17] R. Steudel, *Chemie Der Nichtmetalle : Synthesen, Strukturen, Bindung, Verwendung*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2013**.
- [18] H. Mayr, A. R. Ofial, *Angew. Chemie* **2006**, *118*, 1876–1886.
- [19] M. G. Campbell, T. Ritter, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 474–480.
- [20] S. G. Lal, G. P. Pez, R. G. Syvret, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1737–1756.
- [21] R. Ragni, A. Punzi, F. Babudri, G. M. Farinola, *European J. Org. Chem.* **2018**, *2018*, 3500–3519.
- [22] E. P. Gillis, K. J. Eastman, M. D. Hill, D. J. Donnelly, N. A. Meanwell, *J. Med.*

- Chem.* **2015**, *58*, 8315–8359.
- [23] P. Shah, A. D. Westwell, *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2007**, *22*, 527–540.
- [24] S. Swallow, *Prog. Med. Chem.* **2015**, *54*, 65–133.
- [25] P. Jeschke, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 570–589.
- [26] T. Fujiwara, *J. Fluor. Chem.* **2014**, *167*, 16–29.
- [27] M. C. Walker, M. C. Y. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6527–6536.
- [28] P. Richardson, *Expert Opin. Drug Discov.* **2016**, *11*, 983–999.
- [29] K. Müller, C. Faeh, F. Diederich, *Science* **2007**, *317*, 1881–6.
- [30] D. Barnes-Seeman, J. Beck, C. Springer, *Curr. Top. Med. Chem.* **2014**, *14*, 855–864.
- [31] Y. Zhou, J. Wang, Z. Gu, S. Wang, W. Zhu, J. L. Aceña, V. A. Soloshonok, K. Izawa, H. Liu, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 422–518.
- [32] S. Purser, P. R. Moore, S. Swallow, V. Gouverneur, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320–30.
- [33] D. O'Hagan, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 308–319.
- [34] J. T. Welch, D. S. Lim, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 6659–6666.
- [35] M. F. Sowaileh, R. A. Hazlitt, D. A. Colby, *ChemMedChem* **2017**, *12*, 1481–1490.
- [36] American Conference of Governmental Industrial Hygienists, *Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices*, 7th Ed., American Conference Of Governmental Industrial Hygienists, **2001**.
- [37] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [38] H. Erdmann, *Zeitschrift für Angew. Chemie* **1901**, *14*, 145–145.
- [39] H. Moissan, P. C. Lebeau, *Acad. Sci. Paris C. R.* **1900**, *130*, 865–871.
- [40] W. C. Schumb, J. G. Trump, G. L. Priest, *Ind. Eng. Chem.* **1949**, *41*, 1348–1351.
- [41] R. Steudel, *Chemie Der Nichtmetalle : Synthesen, Strukturen, Bindung, Verwendung*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2013**.
- [42] R. T. Lagemann, E. A. Jones, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 534–536.
- [43] J. A. Lakeman, Ed. , *Climate Change 1995, The Science of Climate Change: Summary for Policymakers and Technical Summary of the Working Group I Report*, Cambridge University Press, Cambridge, **1996**.

- [44] T. Kiang, R. N. Zare, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4024–4029.
- [45] C. E. Dykstra, *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years*, Elsevier, **2005**.
- [46] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3586–3593.
- [47] L. G. Gerchikov, G. F. Gribakin, *Phys. Rev. A* **2008**, *77*, 042724.
- [48] A. Akhgarnusch, R. F. Höckendorf, M. K. Beyer, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 9978–9985.
- [49] L. G. Christophorou, J. K. Olthoff, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2000**, *29*, 267.
- [50] A. Pelc, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2012**, *26*, 577–582.
- [51] M. Rueping, P. Nikolaienko, Y. Lebedev, A. Adams, *Green Chem.* **2017**, *19*, 2571–2575.
- [52] R. Tunder, B. Siegel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 1097–1098.
- [53] F. Buß, C. Mück-Lichtenfeld, P. Mehlmann, F. Dielmann, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 4951–4955.
- [54] W. R. Dolbier, S. Ait-Mohand, T. D. Schertz, T. A. Sergeeva, J. A. Cradlebaugh, A. Mitani, G. L. Gard, R. W. Winter, J. S. Thrasher, *J. Fluor. Chem.* **2006**, *127*, 1302–1310.
- [55] D. Hansen, H. Jungblut, W. F. Schmidt, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **1983**, *16*, 1623–1634.
- [56] Brauer G., *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie, Band 1*, Ferdinand Enke-Verlag, **1975**.
- [57] M. Pavone, V. Barone, I. Ciofini, C. Adamo, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9167–9174.
- [58] J. W. George, F. A. Cotton, *Proceeding Chem. Soc. London* **1959**, 317–318.
- [59] L. W. Fitzgerald, T. C. Burn, B. S. Brown, J. P. Patterson, M. H. Corjay, P. A. Valentine, J. H. Sun, J. R. Link, I. Abbaszade, J. M. Hollis, et al., *Mol. Pharmacol.* **2000**, *57*, 75–81.
- [60] H. L. Roberts, *Chem. Abstr.* **1963**, *59*, 73152.
- [61] C. Naulin, R. Bougon, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2155–2158.
- [62] J. P. Saunders, M. Shokes, M. R. De Carlo, E. C. Brown, *AMA Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.* **1953**, *8*, 436–45.
- [63] G. D. Griffin, M. S. Ryan, K. Kurka, M. G. Nolan, I. Sauers, D. R. James, in *Gaseous Dielectr. VI*, Springer US, Boston, **1991**, 545–552.

- [64] R. W. Fessenden, R. H. Schuler, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 1845–1847.
- [65] J. R. Morton, K. F. Preston, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *18*, 98–101.
- [66] A. Hasegawa, F. Williams, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *45*, 275–278.
- [67] R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Fluor. Chem.* **1976**, *7*, 456–458.
- [68] J. C. Bopp, J. R. Roscioli, M. A. Johnson, T. M. Miller, A. A. Viggiano, S. M. Villano, S. W. Wren, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1214–21.
- [69] J. R. Case, F. Nyman, *Nature* **1962**, *193*, 473–473.
- [70] Y.-R. Luo, Y.-R. Luo, *Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies*, CRC Press, **2007**.
- [71] H. C. Cowen, F. Riding, E. Warhurst, A. D. Buckingham, R. J. W. Le Fèvre, G. D. Meakins, R. N. Haszeldine, J. Jander, G. R. Clemo, B. W. Fox, et al., *J. Chem. Soc.* **1953**, *0*, 4168–4188.
- [72] G. C. Demitras, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1198–1199.
- [73] B. G. Harvey, A. M. Arif, A. Glöckner, R. D. Ernst, *Organometallics* **2007**, *26*, 2872–2879.
- [74] P. Holze, B. Horn, C. Limberg, C. Matlachowski, S. Mebs, *Angew. Chemie* **2014**, *126*, 2788–2791.
- [75] L. Zámotná, T. Braun, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 10652–10656.
- [76] P. Kirsch, G.-V. Roeschenthaler, D. Sevenrard, A. Kolomeitsev, **2002**, DE10220901.
- [77] P. Tomar, T. Braun, E. Kemnitz, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 9753–9756.
- [78] L. Huang, D. Gu, L. Yang, L. Xia, R. Zhang, H. Hou, *J. Environ. Sci. (China)* **2008**, *20*, 183–8.
- [79] T. A. McTeague, T. F. Jamison, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 15072–15075.
- [80] S.-L. Yu, D. T. Sauer, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 484–486.
- [81] G. A. Silvey, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3624–3626.
- [82] H. N. Huang, R. J. Lagow, H. Roesky, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 789–794.
- [83] J. R. Case, N. H. Ray, H. L. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2066.
- [84] T. Umemoto, L. M. Garrick, N. Saito, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 461–471.
- [85] M. F. Sowaileh, R. A. Hazlitt, D. A. Colby, *ChemMedChem* **2017**, *12*, 1481–1490.
- [86] P. R. Savoie, J. T. Welch, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 1130–90.

- [87] L. J. Sæthre, N. Berrah, J. D. Bozek, K. J. Børve, T. X. Carroll, E. Kukk, G. L. Gard, R. Winter, T. D. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10729–10737.
- [88] K. D. Sen, J. A. Alonso, C. K. Jorgensen, L. C. Balbas, L. J. Bartolotti, D. Bergmann, M. C. Böhm, M. Galvan, J. L. Gazquez, J. Hinze, et al., *Electronegativity*, Springer, Berlin, **2013**.
- [89] M. Jagodzinska, F. Huguenot, G. Candiani, M. Zanda, *ChemMedChem* **2009**, *4*, 49–51.
- [90] M. E. Sitzmann, *J. Fluor. Chem.* **1995**, *70*, 31–38.
- [91] J. T. Welch, D. S. Lim, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *15*, 6659–6666.
- [92] C. D. Siebert, *Chemie unserer Zeit* **2004**, *38*, 320–324.
- [93] P. Kirsch, *Modern Fluoroorganic Chemistry : Synthesis, Reactivity, Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [94] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 197–204.
- [95] Y. Wataya, Y. Sonobe, M. Maeda, Z. Yamaizumi, M. Aida, D. V. Santi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, *0*, 2141–2147.
- [96] A. Kethe, A. F. Tracy, D. A. Klumpp, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 4545–9.
- [97] R. B. Rothman, M. H. Baumann, J. E. Savage, L. Rauser, A. McBride, S. J. Hufeisen, B. L. Roth, *Circulation* **2000**, *102*, 2836–41.
- [98] W. K. Kroeze, B. L. Roth, *Biol. Psychiatry* **1998**, *44*, 1128–42.
- [99] D. J. Heal, S. C. Cheetham, M. R. Prow, K. F. Martin, W. R. Buckett, *Br. J. Pharmacol.* **1998**, *125*, 301–8.
- [100] C. Alvarez, M. R. Arkin, S. L. Bulfer, R. Colombo, M. Kovaliov, M. G. LaPorte, C. Lim, M. Liang, W. J. Moore, R. J. Neitz, et al., *ACS Med. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 1225–1230.
- [101] S. Altomonte, G. L. Baillie, R. A. Ross, J. Riley, M. Zanda, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 20164–20176.
- [102] W. Paulus, *Microbicides for the Protection of Materials : A Handbook*, Springer Netherlands, **1993**.
- [103] D. J. Burton, J. L. Hahnfeld, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 828–831.
- [104] B. Barkakaty, B. Talukdar, B. Lokitz, B. Barkakaty, B. Talukdar, B. S. Lokitz, *Molecules* **2015**, *20*, 15098–15107.
- [105] D. J. Burton, D. M. Wiemers, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5014–5015.
- [106] B. Barkakaty, Y. Takaguchi, S. Tsuboi, *ChemInform* **2006**, *37*, no-no.

- [107] W. R. Dolbier, C. R. Burkholder, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 589–594.
- [108] C.-M. Hu, M.-H. Tu, *J. Fluor. Chem.* **1994**, *67*, 9–10.
- [109] T. Shida, E. Haselbach, T. Bally, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 180–186.
- [110] H. Wang, M. D. Pace, L. D. Kispert, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 246–249.
- [111] K. Winkelmann, R. L. Calhoun, G. Mills, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13827–13835.
- [112] G. Angelini, M. Speranza, A. P. Wolf, C.-Y. Shiue, *J. Label. Compd. Radiopharm.* **1990**, *28*, 1441–1448.
- [113] J. Russell, N. Roques, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 13771–13782.
- [114] A. K. Saikia, Tsuboi, Sadao, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 643–647.
- [115] A. Haas, M. Lieb, Y. Zhang, *J. Fluor. Chem.* **1985**, *29*, 311–322.
- [116] A. Haas, M. Lieb, Y. Zhang, *J. Fluor. Chem.* **1985**, *29*, 297–310.
- [117] G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385–94.
- [118] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14–19.
- [119] A. Jablonski, *Nature* **1933**, *131*, 839–840.
- [120] B. Giese, J. Amaudrut, A. K. Köhler, M. Spormann, S. Wessely, *Nature* **2001**, *412*, 318–20.
- [121] B. Giese, S. Eckhardt, M. Lauz, in *Encycl. Radicals Chem. Biol. Mater.*, John Wiley & Sons, Chichester, **2012**.
- [122] B. Giese, M. Graber, M. Cordes, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 755–759.
- [123] M. A. O'Neill, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11471–11483.
- [124] A. Shah, B. Adhikari, S. Martić, A. Munir, S. Shahzad, K. Ahmad, H.-B. Kraatz, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1015–1027.
- [125] R. Papadakis, H. Ottosson, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6472–6493.
- [126] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- [127] R. Schlaf, B. A. Parkinson, P. A. Lee, K. W. Nebesny, N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2984–2992.
- [128] C.-G. Zhan, J. A. Nichols, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4184–4195.
- [129] P. Politzer, F. Abu-Awwad, *Theor. Chem. Accounts Theory, Comput. Model. (Theoretica Chim. Acta)* **1998**, *99*, 83–87.
- [130] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- [131] R. Stowasser, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3414–3420.

- [132] T. Grabo, E. K. U. Gross, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 141–150.
- [133] S. E. Braslavsky, *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 293–465.
- [134] D. Rehm, A. Weller, *Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie* **1969**, *73*, 834–839.
- [135] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.
- [136] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966–978.
- [137] J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047–3049.
- [138] Claudia Turró, Jeffrey M. Zaleski, Y. M. Karabatsos, D. G. Nocera, *J. Am* **1996**, *118*, 6060–6067.
- [139] M. Kuss-Petermann, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1349–1358.
- [140] R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 2042–2045.
- [141] M. von Smoluchowski, *Ann. Phys.* **1906**, *326*, 756–780.
- [142] A. Einstein, *Ann. der Phys.* **1905**, *17*, 549.
- [143] W. Sutherland, *Phil. Mag.* **1905**, *9*, 781.
- [144] A. Juris, V. Balzani, P. Belser, A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2175–2182.
- [145] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, J. Michl, V. Balzani, *Handbook of Photochemistry*, Taylor & Francis, New York, **1993**.
- [146] M. Baba, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9514–9519.
- [147] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725–8.
- [148] M. Weiser, S. Hermann, A. Penner, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 568–575.
- [149] M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 951–954.
- [150] T. Xiao, X. Dong, Y. Tang, L. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3195–3199.
- [151] B. Mühldorf, R. Wolf, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 8425–8428.
- [152] T. M. Nguyen, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9588–9591.
- [153] D. J. Wilger, N. J. Gesmundo, D. A. Nicewicz, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3160.
- [154] S. O. Poelma, G. L. Burnett, E. H. Discekici, K. M. Mattson, N. J. Treat, Y. Luo, Z. M. Hudson, S. L. Shankel, P. G. Clark, J. W. Kramer, et al., *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7155–7160.
- [155] E. H. Discekici, N. J. Treat, S. O. Poelma, K. M. Mattson, Z. M. Hudson, Y.

- Luo, C. J. Hawker, J. R. de Alaniz, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11705–11708.
- [156] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, 322, 77–80.
- [157] K. Fidaly, C. Ceballos, A. Falguières, M. S.-I. Veitia, A. Guy, C. Ferroud, *Green Chem.* **2012**, 14, 1293.
- [158] D. S. Hamilton, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 18577–18580.
- [159] D. A. DiRocco, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 8094–8097.
- [160] R. Honeker, R. A. Garza-Sanchez, M. N. Hopkinson, F. Glorius, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, 22, 4395–4399.
- [161] Z. Zuo, D. T. Ahneman, L. Chu, J. A. Terrett, A. G. Doyle, D. W. C. MacMillan, *Science* **2014**, 345, 437–40.
- [162] S. Z. Tasker, E. A. Standley, T. F. Jamison, *Nature* **2014**, 509, 299–309.
- [163] E. B. Corcoran, M. T. Pirnot, S. Lin, S. D. Dreher, D. A. DiRocco, I. W. Davies, S. L. Buchwald, D. W. C. MacMillan, *Science* **2016**, 353, 279–83.
- [164] Y. Liang, X. Zhang, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2018**, 559, 83–88.
- [165] A. Graml, I. Ghosh, B. König, *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 3552–3560.
- [166] T. Slanina, T. Oberschmid, *ChemCatChem* **2018**, 10, 4182–4190.
- [167] J. D. L. Holloway, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2038–2044.
- [168] M. D. Wasczcak, Y. Wang, A. Garg, W. E. Geiger, S. O. Kang, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2783–2790.
- [169] D. F. Foust, M. D. Rausch, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 193, 209–217.
- [170] T. A. Jackson, J. Krzystek, A. Ozarowski, G. B. Wijeratne, B. F. Wicker, D. J. Mindiola, J. Telser, *Organometallics* **2012**, 31, 8265–8274.
- [171] M. Weiser, S. Hermann, A. Penner, H.-A. Wagenknecht, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 568–575.
- [172] J. Park, Y.-M. Lee, K. Ohkubo, W. Nam, S. Fukuzumi, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 5806–5812.
- [173] H. C. Wang, E. D. Lillie, S. Slomkowski, G. Levin, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4612–4617.
- [174] Y. Marcus, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 8617–8623.
- [175] N. R. Brinkmann, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 381, 123–128.
- [176] J. Troe, T. M. Miller, A. A. Viggiano, *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 121102.
- [177] R. Seidel, M. Faubel, B. Winter, J. Blumberger, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131,

- 16127–16137.
- [178] Q.-X. Guo, Z.-X. Liang, B. Liu, S.-D. Yao, Y.-C. Liu, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1996**, *93*, 27–31.
- [179] K. Yasukouchi, I. Taniguchi, H. Yamaguchi, J. Ayukawa, K. Ohtsuka, Y. Tsuruta, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1679–1683.
- [180] E. E. Bancroft, J. E. Pemberton, H. N. Blount, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2557–2560.
- [181] W. R. Dolbier, *Guide to Fluorine NMR for Organic Chemists*, Wiley & Son, New Jersey, **2016**.
- [182] N. Noto, T. Koike, M. Akita, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6375–6379.
- [183] E. Vauthey, P. Suppan, E. Haselbach, R. Stephen Davidson, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 430–437.
- [184] K. D. Asmus, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4285–4289.
- [185] V. Concialini, O. Tubertini, G. C. Barker, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1974**, *57*, 413–424.
- [186] A. Kovács, C. Esterhuysen, G. Frenking, *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 1813–1825.
- [187] D. Lauvergnat, P. C. Hiberty, *J. Mol. Struct. Theochem* **1995**, *338*, 283–291.
- [188] D. Sun, S. V. Rosokha, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5, 1388–1401.
- [189] R. M. Pearson, C.-H. Lim, B. G. McCarthy, C. B. Musgrave, G. M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 11399–11407.
- [190] V. V Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *298*, 97–102.
- [191] M. D. Casselman, C. F. Elliott, S. Modekrutti, P. L. Zhang, S. R. Parkin, C. Risko, S. A. Odom, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 2142–2146.
- [192] J. A. Christensen, B. T. Phelan, S. Chaudhuri, A. Acharya, V. S. Batista, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5290–5299.
- [193] J.-C. Moutet, G. Reverdy, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 2389–2392.
- [194] H. J. Shine, D. C. Zhao, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4086–4089.
- [195] H. J. Shine, B. K. Bandlish, S. R. Mani, A. G. Padilla, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 915–917.
- [196] R. G. Parr, L. v. Szentpály, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1922–1924.
- [197] F. De Vleeschouwer, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, P. Geerlings, F. De

- Proft, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2721–2724.
- [198] P. T. Nyffeler, S. G. Durón, M. D. Burkart, S. P. Vincent, C.-H. Wong, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 192–212.
- [199] M. Cartwright, A. A. Woolf, *J. Fluor. Chem.* **1981**, *19*, 101–122.
- [200] Stéphane P. Vincent, Michael D. Burkart, Chung-Ying Tsai, A. Zhiyuan Zhang, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5264–5279.
- [201] J. M. Bobbitt, J. M. Bobbitt, C. L. Flores, *Heterocycles* **1988**, *27*, 509.
- [202] S. Piana, I. Devillers, A. Togni, U. Rothlisberger, *Angew. Chemie* **2002**, *114*, 1021–1024.
- [203] X. Zhang, Y. Liao, R. Qian, H. Wang, Y. Guo, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3877–3880.
- [204] X. Zhang, H. Wang, Y. Guo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2006**, *20*, 1877–1882.
- [205] J. P. Barham, G. Coulthard, K. J. Emery, E. Doni, F. Cumine, G. Nocera, M. P. John, L. E. A. Berlouis, T. McGuire, T. Tuttle, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 7402–7410.
- [206] K. Emery, A. Young, J. Arokianathar, T. Tuttle, J. Murphy, K. J. Emery, A. Young, J. N. Arokianathar, T. Tuttle, J. A. Murphy, *Molecules* **2018**, *23*, 1055.
- [207] C. Liu, D. Liu, A. Lei, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 3459–3470.
- [208] U. Jahn, Radicals in Synthesis III. Topics in Current Chemistry, 320. Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**, 121–189.
- [209] X. Qi, L. Zhu, R. Bai, Y. Lan, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 43579.
- [210] R. D. W. Kemmitt, R. D. Peacock, J. Stocks, *J. Chem. Soc. D* **1969**, 554a.
- [211] T. Furuya, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10060–1.
- [212] T. Furuya, D. Benitez, E. Tkatchouk, A. E. Strom, P. Tang, W. A. Goddard, T. Ritter, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3793–3807.
- [213] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [214] D. B. Rorabacher, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 651–698.
- [215] F. Teng, S. Sun, Y. Jiang, J.-T. Yu, J. Cheng, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5902–5905.
- [216] J.-S. Lin, X.-G. Liu, X.-L. Zhu, B. Tan, X.-Y. Liu, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 7084–7092.
- [217] M. Hu, C. Ni, J. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15257–15260.
- [218] R. Hoppe, G. Wingefeld, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1984**, *519*,

- 195–203.
- [219] T. Iwaoka, H. Kokubun, M. Koizumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 341–347.
- [220] H. D. Burrows, T. J. Kemp, M. J. Welbourn, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1973**, *0*, 969.
- [221] A. Singh, H. D. Gesser, A. R. Scott, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2*, 271–273.
- [222] D. W. Breck, in *Mol. Sieve Zeolites-I*, American Chemical Society, Washington, DC, **1974**, 1–19.
- [223] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803–5820.
- [224] W. G. Bentrude, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1967**, *18*, 283–324.
- [225] F. A. Macias, J. M. G. Molinillo, R. M. Varela, A. Torres, F. R. Fronczek, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8261–8266.
- [226] C. Funel-Le Bon, F. Berru , O. P. Thomas, F. Reyes, P. Amade, *J. Nat. Prod.* **2005**, *68*, 1284–1287.
- [227] P. S. Kharkar, M. E. A. Reith, A. K. Dutta, *J. Comput. Aided. Mol. Des.* **2008**, *22*, 1–17.
- [228] A. Klauk, K. Seppelt, *Angew. Chemie* **1994**, *106*, 98–100.
- [229] K. Graupner, S. A. Haughey, T. A. Field, C. A. Mayhew, T. H. Hoffmann, O. May, J. Fedor, M. Allan, I. I. Fabrikant, E. Illenberger, et al., *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 1474–1484.
- [230] D. Smith, P.  pan l, S. Matejcek, A. Stamatovic, T. D. M rk, T. Jaffke, E. Illenberger, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 481–488.
- [231] W. Buchner, D. Scheutzow, *Org. Magn. Reson.* **1975**, *7*, 615–616.
- [232] T. Schaefer, R. Sebastian, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6508–6509.
- [233] A. Foris, *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 813–819.
- [234] H. Huo, C. Wang, K. Harms, E. Meggers, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9551–9554.
- [235] J. L. Wood, B. G. Pujanauski, R. Sarpong, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3128–31.
- [236] G. Majetich, J. M. Shimkus, *J. Nat. Prod.* **2010**, *73*, 284–298.
- [237] G. A. Olah, C. L. Jeuell, D. P. Kelly, R. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 146–156.
- [238] W. Markownikoff, *Ann. der Chemie und Pharm.* **1870**, *153*, 228–259.
- [239] D. T. Clark, D. M. J. Lilley, *J. Chem. Soc. D* **1970**, *0*, 603–604.
- [240] D. T. Clark, D. M. J. Lilley, *J. Chem. Soc. D Chem. Commun.* **1970**, *0*, 1042.

- [241] J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood, Chichester, **1978**.
- [242] Joseph C. Bopp, A. Joseph R. Roscioli, M. A. Johnson, T. M. M. And, A. A. Viggiano, Stephanie M. Villano, A. Scott W. Wren, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1214–1221.
- [243] L. F. Drullinger, J. E. Griffiths, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **1971**, *27*, 1793–1799.
- [244] R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Fluor. Chem.* **1976**, *7*, 456–458.
- [245] D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2955–2961.
- [246] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [247] R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, **1987**.
- [248] C. Dostert, C. Wanstrath, W. Frank, T. J. J. Müller, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7271.