

BestMasters

Frederik Sandfort

Addition von Radikalen an Carbo- nylverbindungen

Eine photokatalytische Studie
mit sichtbarem Licht



Springer Spektrum

BestMasters

Mit „**BestMasters**“ zeichnet Springer die besten Masterarbeiten aus, die an renommierten Hochschulen in Deutschland, Österreich und der Schweiz entstanden sind. Die mit Höchstnote ausgezeichneten Arbeiten wurden durch Gutachter zur Veröffentlichung empfohlen und behandeln aktuelle Themen aus unterschiedlichen Fachgebieten der Naturwissenschaften, Psychologie, Technik und Wirtschaftswissenschaften. Die Reihe wendet sich an Praktiker und Wissenschaftler gleichermaßen und soll insbesondere auch Nachwuchswissenschaftlern Orientierung geben.

Springer awards “**BestMasters**” to the best master’s theses which have been completed at renowned Universities in Germany, Austria, and Switzerland. The studies received highest marks and were recommended for publication by supervisors. They address current issues from various fields of research in natural sciences, psychology, technology, and economics. The series addresses practitioners as well as scientists and, in particular, offers guidance for early stage researchers.

Weitere Bände in der Reihe <http://www.springer.com/series/13198>

Frederik Sandfort

Addition von Radikalen an Carbo- nylverbindungen

Eine photokatalytische Studie
mit sichtbarem Licht

Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. Frank Glorius

 Springer Spektrum

Frederik Sandfort
Fachbereich Chemie und Pharmazie,
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Münster, Deutschland

ISSN 2625-3577

ISSN 2625-3615 (electronic)

BestMasters

ISBN 978-3-658-25230-4

ISBN 978-3-658-25231-1 (eBook)

<https://doi.org/10.1007/978-3-658-25231-1>

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Spektrum

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH, ein Teil von Springer Nature 2019

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag, noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Springer Spektrum ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH und ist ein Teil von Springer Nature

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Abraham-Lincoln-Str. 46, 65189 Wiesbaden, Germany

Geleitwort

Herr Frederik Sandfort hat seine Masterarbeit zum Thema „*Addition von Radikalen an Carbonyle durch Photokatalyse mit sichtbarem Licht*“ in der Zeit von April bis September 2017 in meiner Arbeitsgruppe durchgeführt.

Frederik Sandfort zählt zu den besten Studierenden seines Semesters und entsprechend überzeugend hat er die vorliegende Masterarbeit angefertigt. Photokatalyse unter Verwendung von sichtbarem Licht ermöglicht die Herstellung von Radikalen unter milden Bedingungen, weshalb konsequenterweise die Anzahl verwendeter Radikalvorläufer zusehends steigt. Weit weniger Fokus wurde auf die Entwicklung neuer Akzeptoren gelegt. Es fällt dabei auf, dass insbesondere die Addition von Radikalen an Carbonyle nicht etabliert ist. Herr Sandfort gibt in seiner vorliegenden Masterarbeit eine exzellente Einführung in all diese Themenbereiche.

In der Oxidation von Olefinen wurden geeignete Bedingungen vermutet, um eine intermolekulare Addition des gebildeten nukleophilen Alkylradikals an ein durch ein Proton aktiviertes Carbonyl zu realisieren. Als geeigneter Photokatalysator wurde Mesitylacridinium identifiziert. Zahlreiche 1,3-Dialkoxyprodukte konnten durch Kupplung von Aldehyden mit Alkenen erzeugt werden. Spannend sind zudem die vielfältigen mechanistischen Versuche, die zur Klärung des Reaktionsmechanismus durchgeführt wurden (UV/VIS-Absorptionsspektren; Stern-Volmer-Quenching-Studien; Nachweis von Radikalspezies[•] durch Abfang bzw. Cyclopropylöffnung; ...). Diese Arbeiten wurden zusammen mit Doktorandin Lena Pitzer durchgeführt und kürzlich in der angesehenen Zeitschrift JACS mit geteilter Erstautorenschaft publiziert, ebenso wie eine intramolekulare Carbonyl-Olefin-Metathese in der Angewandten Chemie.

Herr Sandfort hat seine Arbeit extrem engagiert und durchdacht durchgeführt und das Ergebnis überzeugt nach allen Kriterien, eine Spitzenleistung! Ich glaube, dass diese herausragende Masterarbeit vielen Lesern von Nutzen sein wird.

Prof. Dr. Frank Glorius
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Inhaltsverzeichnis

Geleitwort	V
Anmerkung	IX
Abkürzungsverzeichnis.....	XI

1 Einleitung 1

1.1 Carbonyle als Radikalakzeptoren.....	1
1.1.1 Radikalcyclisierungen mit Aldehyden oder Ketonen	3
1.1.2 Intermolekulare Radikaladditionen an Aldehyde oder Ketone.....	4
1.1.3 Aktivierung von Carbonylverbindungen für Radikaladditionen	6
1.2 Katalyse von Radikalreaktionen	7
1.2.1 Redoxkatalyse von Radikalreaktionen.....	9
1.2.2 Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht: Photoinitiiierung vs. Photokatalyse	13
1.2.3 Smarte Initiierung durch Photokatalyse mit sichtbarem Licht.....	15
1.3 Funktionalisierung von Alkenen mit Hilfe von Acridinium- Photoredoxkatalysatoren	16
1.3.1 9-Mesityl-10-methylacridinium	17
1.3.2 Anti-Markovnikov-Hydrofunktionalisierung.....	19

2 Motivation und Zielsetzung..... 21

3 Ergebnisse und Diskussion 23

3.1 Entwicklung geeigneter Reaktionsbedingungen	23
3.2 Substratsynthese.....	26
3.3 Substratbreite und Limitierungen.....	27
3.4 Kinetisches Profil.....	31
3.5 Mechanistische Diskussion	32
3.5.1 Mechanismusszenario basierend auf einer Anregung des Carbonyls.....	33
3.5.2 Mechanismusszenario basierend auf einer Reduktion des Carbonyls.....	35

3.5.3	Mechanismusszenario basierend auf einer Radikaladdition an das Carbonyl	38
3.6	Modifizierung des Mesitylacridinium-Katalysators.....	40
3.6.1	Katalytische Testreaktionen mit modifiziertem Katalysator.....	41
3.7	Anwendung: Carbonyl-Olefin-Metathese.....	43
3.7.1	Entwicklung geeigneter Reaktionsbedingungen	44
4	Zusammenfassung und Ausblick	47
5	Experimental Part	51
5.1	General information.....	51
5.2	Synthesis of olefins.....	53
5.3	Optimization studies	55
5.4	Substrate scope of the radical addition to carbonyls	57
5.5	Kinetic reaction profile	68
5.6	UV/VIS absorption spectra	68
5.7	Stern-Volmer quenching analysis	69
5.8	TEMPO-trapping experiment	69
5.9	Radical clock experiment.....	70
5.10	Quantum yield measurements.....	71
5.10.1	Determination of the quantum yield – Method A.....	71
5.10.2	Determination of the quantum yield – Method B.....	74
5.11	Isolation of catalyst adduct 50	77
5.12	Catalytic activity of catalyst adduct 50	78
5.13	Carbonyl-olefin metathesis	78
5.13.1	Synthesis of starting material.....	78
5.13.2	Optimization studies	80
	Literaturverzeichnis.....	83
	Appendix	87

Anmerkung

Teile dieser Arbeit wurden nach Fertigstellung der Masterarbeit veröffentlicht:

L. Pitzer[§], F. Sandfort[§], F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius,
*Intermolecular Radical Addition to Carbonyls Enabled by Visible Light Photo-
redox Initiated Hole Catalysis*,
J. Am. Chem. Soc. **2017**, *139*, 13652–13655.

L. Pitzer[§], F. Sandfort[§], F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius,
*Carbonyl–Olefin Cross-Metathesis Through a Visible-Light-Induced 1,3-Diol
Formation and Fragmentation Sequence*,
Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, *57*, 16219–16223.

[§] Beide Autoren haben im gleichen Maß zu dieser Arbeit beigetragen.

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
<i>A</i>	Absorption (physikalische Größe)
Ab	Absorption
Ac	Acetyl
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
aq.	Wässrig (engl.: <i>aqueous</i>)
Äq.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl.: <i>attenuated total reflection</i>)
ATRA	Atomtransfer-Radikaladdition
B ⁻	Base
Bn	Benzyl
bpy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
Cat	Katalysator (engl.: <i>catalyst</i>)
cat.	Katalytisch (engl.: <i>catalytic</i>)
CFL	Kompaktleuchtstofflampe (engl.: <i>compact fluorescent lamp</i>)
Cp	Cyclopentadienyl
CT	<i>Charge-Transfer-Zustand</i> (engl.: <i>charge transfer state</i>)
D	Donor
d	Dublett
DCE	1,2-Dichlorethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dtbbpy	4,4'-Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-bipyridin
d.r.	Diastereomerenverhältnis (engl.: <i>diastereomeric ratio</i>)
E ⁺	Elektrophil
EI	Elektronenstoßionisation

equiv	Äquivalente (engl.: <i>equivalents</i>)
$E_{1/2}$	Redoxpotential (in MeCN gegen SCE)
ESI	Elektrospray-Ionisation
ET	Elektronentransfer
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	Und andere (latein.: <i>et alii</i>)
<i>f</i>	Anteil des absorbierten Lichts (engl.: <i>fraction of absorbed light</i>)
FID	Flammenionisationsdetektor
Fl	Fluoreszenz
<i>G</i>	Freie Enthalpie
GC	Gaschromatographie
<i>h</i>	Plancksches Wirkungsquantum
HAA	Wasserstoffatomabstraktion
HAT	Wasserstoffatomtransfer
HR	Hochauflösend (engl.: <i>high resolution</i>)
<i>I</i>	Intensität der Lumineszenz
<i>i</i>	<i>Iso</i> , verzweigt
IC	Interne Umwandlung (engl.: <i>internal conversion</i>)
init	Initiator
IR	Infrarotspektroskopie
ISC	Engl.: <i>Intersystem Crossing</i>
<i>J</i>	Kopplungskonstante (NMR-Spektroskopie)
<i>l</i>	Weglänge
LE	Lokal angeregter Zustand (engl.: <i>locally excited state</i>)
LED	Leuchtdiode (engl.: <i>light-emitting diode</i>)
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl.: <i>lowest unoccupied molecular orbital</i>)
m	Multipllett
Me	Methyl
MesAcr ⁺	9-Mesityl-10-methylacridinium
MS	Massenspektrometrie

m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
<i>n</i>	Stoffmenge
<i>n</i>	Normal, unverzweigt
NMR	Kernspinresonanz (engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>)
Nu ⁻	Nukleophil
Ox ⁺	Oxidationsmittel
PC	Photokatalysator (engl.: <i>photocatalyst</i>)
PCET	Proton-gekoppelter Elektronentransfer (engl.: <i>proton coupled electron transfer</i>)
Ph	Phenyl
Pho	Phosphoreszenz
pin	Pinakolat
ppy	2-Phenylpyridine
Pr	Propyl
Prod	Produkt
<i>Q</i>	Anteil der gelöschten Strahlung (engl.: <i>quenching fraction</i>)
q	Quartett
R _f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
S	Singulettzustand
s	Singulett
sat.	Gesättigt (engl.: <i>saturated</i>)
SCE	Kalomelektrode (engl.: <i>saturated calomel electrode</i>)
SOMO	Einfach besetztes Molekülorbital (engl.: <i>singly occupied molecular orbital</i>)
Sub	Substrat
T	Tripletzustand
t	Triplett
<i>t</i>	<i>Tert</i> , tertiär
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
Tf	Triflyl