

Universität  
Rostock



Traditio et Innovatio



# Das synergistische Zusammenspiel zwischen Elektrosynthese und Photokatalyse

Kumulative Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

im Promotionsfach Chemie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Patrick Enders, geb. am 10.06.1994 in Kirn

**Rostock, den 4. August 2023**



Die vorliegende Dissertation und die zugrunde liegenden Arbeiten wurden im Zeitraum von November 2019 bis Juli 2023 am Institut für Chemie der Universität Rostock sowie im Bereich Elektrochemie & Katalyse des Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Rostock in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Francke durchgeführt.

Erstgutachter: Prof. Dr. Robert Francke, Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock

Zweitgutachter: Prof. Dr. Malte Brasholz, Institut für Chemie, Universität Rostock

Datum der Einreichung: 04. August 2023

Datum des Kolloquiums: 12. Dezember 2023



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich erst einmal den vielen Menschen Danke sagen, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. In erster Linie betrifft das meinen Betreuer Prof. Dr. Robert Francke, der mir die Möglichkeit gab, Teil seines Arbeitskreises zu sein und mich in verschiedenen spannenden Themen zu verwirklichen. Auch danke ich für die vielen fachlichen Anregungen, die unermüdliche Unterstützung, das entgegengebrachte Vertrauen und seinen unglaublichen Enthusiasmus für Forschung. All dies half mir ganz entscheidend die Projekte zum Erfolg zu bringen, aus denen diese Arbeit resultierte. Außerdem ermöglichte er mir den Forschungsaufenthalt in Argentinien im Rahmen einer DAAD geförderten Kooperation.

Für eine überaus angenehme Arbeitsatmosphäre und gelegentliche Aufmunterung danke ich dem ganzen Arbeitskreis und vielen anderen Kollegen, die mich so aufgenommen haben, wie ich bin. Hervorzuheben sind hier besonders Aija, Adrian, Ole, Sofia, Tobi, Niara und das ganze Büro 029. Besonderen Dank gilt Sandra Diederich und Vanessa Ziebuhr, die eine unfassbare Unterstützung im Labor waren. Meinen Studenten Eric, Katrina, Ole, Aija, Laura und Max danke ich für ihren Einsatz und ihre gewissenhafte Arbeit an den gemeinsamen Projekten. Für die ertragreiche Zusammenarbeit danke ich meinen Kooperationspartnern Prof. Dr. Javier Bardagi und Dr. Michal Májek. Michal hat darüber hinaus großen Anteil an meiner Wandlung zum Photochemiker und ich konnte viel von ihm lernen. Nicht vergessen will ich an dieser Stelle die Angestellten der zentralen Analytik und der Haustechnik, die mit hervorragender Arbeit meine Forschung gefördert haben. Vor allem Herr Dr. Michalik hat mit seiner fachlichen Expertise auf dem Gebiet der NMR-Spektroskopie bei der Beantwortung vieler wissenschaftlicher Fragen geholfen und hatte immer eine offene Tür.

Ein gewaltiges Dankeschön gebührt auch meiner Familie und meinen Freunden, die mich schon lange vor der Promotion unterstützt haben und den Weg hierher bereitet haben. Auch wenn sie dafür in den letzten Jahren oft auf mich verzichten mussten. Hervorheben möchte ich hier meine Eltern Ralf und Claudia sowie meine kleine Schwester Larissa, bei denen ich immer ein offenes Ohr und Rat finde, wenn ich ihn brauche. Ein letzter Dank geht an Aija, die mir viel Kraft auf den entscheidenden Wegen gegeben hat und immer für mich da ist.



Nichts ist vergleichbar mit dem guten Gefühl, an einen vertrauten Ort zurückzukehren und zu merken, wie sehr man sich verändert hat.

- Nelson Mandela -



# Inhaltsverzeichnis

Danksagung .....	III
Abkürzungsverzeichnis .....	VIII
Physikalische Größen .....	XI
1 Einleitung.....	1
1.1. Organische Elektrosynthese .....	3
1.1.1. Indirekte Elektrolyse und Elektrokatalyse.....	3
1.1.2. Elektrochemische Katalyse.....	4
1.2. Photoredoxkatalyse in der organischen Synthesechemie .....	6
1.2.1. Homogene Photoredoxkatalyse.....	7
1.2.2. Heterogene Halbleiterphotoredoxkatalyse .....	11
1.3. Organische Elektrophotokatalyse im Kontext des conPET-Prozesses.....	14
1.4. Stand der Technik zu den untersuchten Systemen .....	16
1.4.1. Phenanthro[9,10- <i>d</i> ]imidazole in der Elektrokatalyse .....	17
1.4.2. Naphthalindiimide in der Photoredoxkatalyse und in der elektrochemischen Energiespeicherung.....	18
1.4.3. Newman-Kwart-Umlagerung.....	20
2 Motivation der Arbeit.....	23
3 Diskussion der Ergebnisse .....	24
3.1. Konzept zur Nutzung von Elektromediatoren in der Photokatalyse .....	24
3.2. Untersuchungen zur Lebenszeit angeregter Zustände von radikal-anionischen Photokatalysatoren.....	29
3.3. Heterogen photokatalysierte Newman-Kwart-Umlagerung.....	32
4 Zusammenfassung .....	37
5 Ausblick .....	39
Literaturverzeichnis.....	41
Publikationen .....	48
5.1. Publikationen dieser Arbeit .....	48
5.1.1. Publikation 1.....	49
5.1.2. Publikation 2.....	61
5.1.3. Publikation 3.....	66
5.2. Weitere Publikationen.....	74
Lebenslauf.....	75
Eidesstattliche Erklärung .....	78

# Abkürzungsverzeichnis

---

Abkürzung	Bedeutung
abs	Absorption
AcOH	Essigsäure
APS	Ammoniumpersulfat
Äq	Äquivalente
A.U.	willkürliche Einheit, engl. <i>arbitrary unit</i>
BDD	Bordotierter Diamant
ber	berechnet
Boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
bpy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
CAN	Cer(IV)ammoniumnitrat
CB	Leitungsband, engl. <i>conducting band</i>
CFL	Kompaktleuchtstofflampe, engl. <i>compact fluorescent lamp</i>
conPET	konsekutiver photoinduzierter Elektronentransfer engl. <i>consecutive photoinduced electron transfer</i>
CV	Cyclovoltammetrie
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCA	9,10-Anthracendicarbonitril
DCE	1,2-Dichlorethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIPEA	<i>N,N</i> -Diisopropylethylamin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMPO	5,5-Dimethyl-1-pyrrolin- <i>N</i> -oxid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Edukt
EA	Elektronenakzeptor

---

---

ED	Elektronendonator
EDG	elektronenschiebende Gruppe, engl. <i>electron-donating group</i>
em	Emission
ESR	Elektronenspinresonanz
e-PRC	elektrochemisch mediierte Photoredoxkatalyse, engl. <i>electrochemically mediated photoredox catalysis</i>
ET	Elektronentransfer
Et	Ethyl
EWG	elektronenziehende Gruppe, engl. <i>electron-withdrawing group</i>
ex	Anregung, engl. <i>excitation</i>
exp	experimentell
fl.	Fluoreszenz
GC	Gaschromatographie
GCMS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
GK	Glaskohlenstoff <sup>[1]</sup>
(Het)Ar	Heteroaromat
HFIP	1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, engl. <i>highest occupied molecular orbital</i>
IC	innere Umwandlung, engl. <i>internal conversion</i>
ISC	Interkombination, engl. <i>intersystem Crossing</i>
LEC	lichtemittierende elektrochemische Zelle
LED	Leuchtdiode
Me	Methyl
MED	Mediator
MLCT	Metall zu Ligand Ladungstransfer, engl. <i>metal to ligand charge transfer</i>
MOF	Metallorganische Gerüstverbindung, engl. <i>metal-organic framework</i>
NDI	Naphthalindiimid
NMR	Kernspinresonanz, engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
NKR	Newman-Kwart-Umlagerung

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

Nr.	Nummer
ox	Oxidation
P	Produkt
P25	kommerziell erhältliche Titandioxidnanopartikel (85% Anatas- und 15% Rutil)
pbz	2,2'-Bipyrazin
PC	Photokatalysator, engl. <i>photo catalyst</i>
pin	Pinakolatligand
PDI	Perylendiimid
p.	Phosphoreszenz
ppy	2-Phenylpyridin
Pr	Propyl
red	Reduktion
r.t.	Raumtemperatur
SCE	gesättigte Kalomelektrode, engl. <i>saturated calomel electrode</i>
SEC	Spektroelektrochemie, engl. <i>spectroelectrochemistry</i>
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital, engl. <i>singly occupied molecular orbital</i>
TAC <sup>+</sup>	Trisaminocyclopropeniumion
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
TFE	Trifluorethanol
TON	Wechselzahl, engl. <i>turnover number</i>
TTX	1,3,6,8-Tetramethoxy-9-(4-methoxyphenyl)thioxanthylumtriflat
TVCF	engl. <i>thermal vibration correlation function</i>
UV	ultraviolett
UV/VIS	Elektronenabsorptionsspektroskopie
ÜZ	Übergangszustand
VB	Valenzband, engl. <i>valence band</i>
vgl.	vergleiche

# Physikalische Größen

Symbol	Bedeutung	Einheit
$B_0$	Magnetfeldstärke	G
$c$	Konzentration	mol L <sup>-1</sup>
$d$	Optische Weglänge	cm
$E$	(angelegtes) Potential	V
$E^*$	Redoxpotential des angeregten Zustands	V
$E_{\text{ox}}$	Oxidationspotential	V
$E_p$	Potential am Kurvenmaximum des CV	V
$E_{p/2}$	Halbstufenpotential im CV	V
$\varepsilon(0,0)$	Energie des ersten angeregten Singulett Zustands	eV
$F$	Fluoreszenzintensität	-
$F_0$	Anfangsfluoreszenzintensität	-
$F$	Faraday-Konstante	C mol <sup>-1</sup>
$\Delta G_{\text{ET}}$	Änderung der freien Enthalpie für den Elektronentransfer	kcal mol <sup>-1</sup>
$\Delta G^\ddagger$	Aktivierungsenergie	kcal mol <sup>-1</sup>
$j_p$	Stromdichte am Kurvenmaximum des CV	mA cm <sup>-2</sup>
$\lambda$	Wellenlänge	Nm
$K_{\text{SV}}$	Stern-Vollmer Konstante	L mol <sup>-1</sup>
$k_{\text{rad}}$	Strahlungsrelaxationsrate	s <sup>-1</sup>
$k_q$	bimolekulare Fluoreszenzlöschungsrate	10 <sup>9</sup> L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
$k_{\text{nr}}$	strahlungslose Relaxationsrate	s <sup>-1</sup>
$\sigma^+$	Hammett-Substituentenkoeffizient	-
$\Phi$	Quantenausbeute	-
$U_{\text{zell}}$	Zellspannung	V
$\tau$	Lebenszeit des angeregten Zustandes	s
$t$	Zeit	s
$z$	Anzahl übertragener Elektronen	-



# 1 Einleitung

Bedingt durch die Herausforderungen des Klimawandels und der Energiewende herrscht ein großer Bedarf an neuen und effizienteren Prozessen für die chemische Industrie. Um den globalen Temperaturanstieg so weit wie möglich zu begrenzen, müssen fossile Energiequellen wie Kohle, Erdöl und Erdgas ersetzt werden, die immer noch wichtige Energieträger und Rohstoffquellen für die chemische Industrie sind (Abbildung 1).<sup>[2]</sup> Dabei spielt die Nutzung von Biomasse als Ressource für chemische Roh- und Kraftstoffe eine wichtige Rolle.<sup>[3]</sup> Einen umfassenden Ansatz liefert die Strategie *Power-to-X*, die neben verschiedenen physikalischen und chemischen Energiespeichern auch die Produktion von nachhaltigem Wasserstoff beinhaltet. Dieser kann direkt als Kraftstoff, Energiespeicher oder zur Synthese von chemischen Rohstoffen genutzt werden (blauer Bereich).<sup>[2,4]</sup> Für das Erreichen dieser Ziele und die erfolgreiche Umsetzung der *Power-to-X*-Strategie ist überschüssig produzierter Strom aus erneuerbaren Quellen notwendig (grüner Bereich). Deren Produktionsleistung allerdings schwankt, insbesondere bei Windkraft und Solarenergie, zeitlich sehr stark und verläuft oftmals asynchron zum Stromverbrauch. Aus diesem Grund sind leistungsfähige Energiespeicher gefragt, die die Diskrepanzen zwischen Angebot und Nachfrage puffern. Eine weitere Herausforderung ist, dass neben der Synthese von chemischen Rohstoffen und Energiespeicherung, ebenfalls die Sektoren Industrie, Mobilität und Privathaushalte decarbonisiert und elektrifiziert werden sollen.<sup>[4-5]</sup>

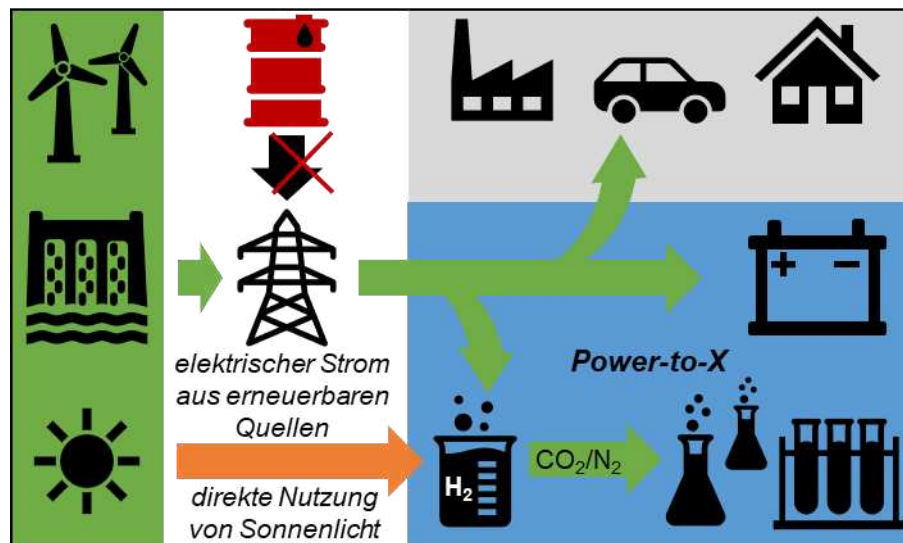


Abbildung 1. Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energiequellen mit Fokus auf effiziente Nutzung überschüssig produzierter Elektrizität (grüne Pfeile). Alternative direkte Nutzung von Sonnenlicht zur Produktion von Chemikalien (orangener Pfeil).

In der Umsetzung der Strategie *Power-to-X* spielt die Elektrosynthese auf verschiedenen Gebieten bereits eine wichtige Rolle. Beispiele hierfür sind die Wasserelektrolyse, Solarzellen, elektrochemische Energiespeicher oder CO<sub>2</sub>-Reduktionsreaktionen.<sup>[4,6]</sup> Diese Konzepte sind in *Power-to-X* aber weitgehend auf Energieumwandlung und den Umsatz kleiner Moleküle beschränkt. Darüber hinaus kann überschüssig produzierte Elektrizität zur Synthese organischer Feinchemikalien genutzt werden, was im Rahmen von *Power-to-Chemicals* ebenfalls Teil der umfassenden Strategie ist.<sup>[7]</sup>

Dafür bietet die Elektrosynthese entscheidende Vorteile gegenüber klassischen Reaktionen.<sup>[8]</sup> Für gewöhnlich ist die Reaktionsführung milder, da keine hohen Temperaturen und Drücke benötigt werden. Der Energieeintrag geschieht zielgerichteter nur in die betreffenden Komponenten, statt in die komplette Reaktionsmischung. Während bei thermisch aktivierten Reaktionen viel Energie in die Erhitzung des Reaktionsmediums fließt, werden in elektrokatalytischen Reaktionen nur die jeweiligen Katalysatoren angeregt bzw. umgesetzt. Dadurch lässt sich insgesamt einen großen Teil der benötigten Energie einsparen.<sup>[9]</sup> Auch eröffnen elektrochemische Verfahren neue Reaktionswege, die grundlegend unterschiedliche Selektivitäten liefern als klassische Transformationen.<sup>[10]</sup> Des Weiteren können chemische Reagenzien ersetzt werden, wobei sich einerseits gefährliche Stoffe vermeiden und zum anderen wertvolle Ressourcen schonen lassen.<sup>[8,9b]</sup> Gegenüber klassischen chemischen Oxidations- bzw. Reduktionsmitteln hat der elektrische Strom den Vorteil, dass er deutlich kostengünstiger ist. Das jeweilig benötigte Potential ist darüber hinaus in gewissen Grenzen frei einstellbar.<sup>[9a]</sup> Darüber hinaus können Elektrolysen durch Abstellen des elektrischen Stroms jederzeit unterbrochen werden, während klassische organische Synthesen durch Zersetzung der reaktiven Komponenten abgebrochen werden müssen. Dies bedeutet gleichermaßen eine erhöhte Sicherheit durch beide Ansätze.<sup>[9a]</sup> Ein Nachteil ist die oftmals notwendige Zugabe eines Salzadditivs zur Sicherstellung der elektrischen Leitfähigkeit, wodurch zusätzlichen Kosten und Reaktionsabfälle, die abgetrennt werden müssen, entstehen.<sup>[9,11]</sup>

Viele Vorteile der Elektrosynthese, wie die mildere Reaktionsführung, Vermeidung von toxischen Reagenzien, sowie veränderte Selektivitäten, treffen ebenso für die Photokatalyse zu.<sup>[12]</sup> Allerdings werden für Redoxprozesse oft stöchiometrisch eingesetzte terminale Oxidations- bzw. Reduktionsmittel benötigt, die zusätzliche Abfälle erzeugen.<sup>[10]</sup> Im Gegensatz zur Elektrosynthese kann jedoch vollständig auf heterogenen Elektronentransfer, der oftmals zu hohen Überspannungen führt und den Einsatz eines homogen gelösten Mediators erfordert, verzichtet werden. Der Energieeintrag ist analog zur thermischen Anregung ungerichtet, da Licht kontinuierlich in alle Richtungen abgestrahlt wird und somit nur ein Bruchteil die Zielmoleküle erreicht. Außerdem spielen Lichtstreuung und Reflexion an Phasengrenzen eine Rolle. Darüber hinaus sind Photonen als Reagenzien deutlich teurer als elektrische Energie, wenn sie aus dieser erzeugt werden müssen.<sup>[13]</sup> Das Gegenteil ist der Fall bei direkter Nutzung von Sonnenlicht, welche die ideale Form von erneuerbarer Energie darstellt.<sup>[6a,14]</sup> Sie ermöglicht eine Alternative zu *Power-to-X*, bei der Sonnenlicht direkt zur Synthese von Feinchemikalien verwendet wird, ohne den Umweg über die Umwandlung in elektrischen Strom zu gehen (Abbildung 1).<sup>[15]</sup> Mit modernen Entwicklungen zur Reaktorgeometrie und der Nutzung von Durchflussreaktoren kann eine Skalierung entwickelter Prozesse auf industriellen Maßstab erfolgen.<sup>[16]</sup>

Allerdings hemmen Notwendigkeit speziellen Equipments und ungewöhnlichen Reaktoren die praktische Umsetzung photo- und elektrokatalytischer Verfahren. Darüber hinaus ist ein gewisses Grundwissen auf beiden Feldern nötig, um reproduzierbare Reaktionen durchzuführen und methodische Fehler zu vermeiden.<sup>[9a,17]</sup>

Einige Strategien zur Umgehung der obengenannten Nachteile, werden in den folgenden Kapiteln diskutiert. Besonders die Nutzung synergistischer Effekte zwischen Elektrosynthese und Photokatalyse kann dabei weitere Vorteile eröffnen und zum besseren Zusammenspiel beider Disziplinen beitragen.

## 1.1. Organische Elektrosynthese

In der organischen Elektrosynthese werden Reaktionen, typischerweise Redoxreaktionen, durch elektrischen Strom ausgelöst. Der initiale Schritt ist der heterogene Elektronentransfer zwischen Elektrode und einem Edukt, wodurch die Verwendung chemischer Oxidations- und Reduktionsmittel umgangen und eine große Bandbreite an Reaktionen ermöglicht wird.<sup>[18]</sup>

Die Verknüpfung von Elektrosynthese mit katalytischen Prozessen eröffnet viele interessante neuartige Reaktionswege.<sup>[19]</sup> Dies kann entweder durch ein katalytisch aktives Elektrodenmaterial oder durch Verwendung eines redox-aktiven Elektrokatalysators (Mediator) erreicht werden. Während ersteres oft zur Umsetzung kleiner Moleküle wie Wasser, Sauerstoff oder Kohlenstoffdioxid verwendet wird,<sup>[20]</sup> finden Mediatoren oft in der Elektrosynthese von Feinchemikalien Anwendung.<sup>[19,21]</sup> Das Zusammenspiel von Katalyse und organischer Elektrosynthese wird durch zwei verschiedene Konzepte im Folgenden anhand aktueller Beispiele dargelegt.

### 1.1.1. Indirekte Elektrolyse und Elektrokatalyse

Direkte Elektrolysen unterliegen oftmals der Limitierung, dass der heterogene Elektronentransfer durch hohe Aktivierungsbarrieren gehindert ist, woraus hohe Überspannungen für die gewünschte Reaktion entstehen.<sup>[21]</sup> Dies kann zum einen zu einer verringerten Selektivität führen und senkt zum anderen die Wirtschaftlichkeit der Reaktion, da höhere Spannungen zugleich mehr Eintrag elektrischer Energie bedeuten.<sup>[22]</sup> Durch Einfügen eines Mediators (MED), der nur eine sehr geringe Überspannung für den Elektronentransfer aufweist, kann diese Limitierung umgangen werden (Abbildung 2).<sup>[9a]</sup> So wird im elektrochemischen Schritt an der Elektrode nur die oxidierte bzw. reduzierte Form des Mediators gebildet, die dann über einen homogenen Elektronentransfer mit dem gewünschten Edukt (E) reagiert. Das dabei entstandene reaktive Intermediat wird in Folgeschritten chemisch oder elektrochemisch zum Produkt (P) umgesetzt.<sup>[23]</sup> Darüber hinaus kann der Einsatz eines Mediators die Selektivität einer Reaktion auch komplett verändern oder Passivierung der Elektrodenoberfläche, z. B. durch Polymerbildung, verhindern.<sup>[9a,22]</sup>

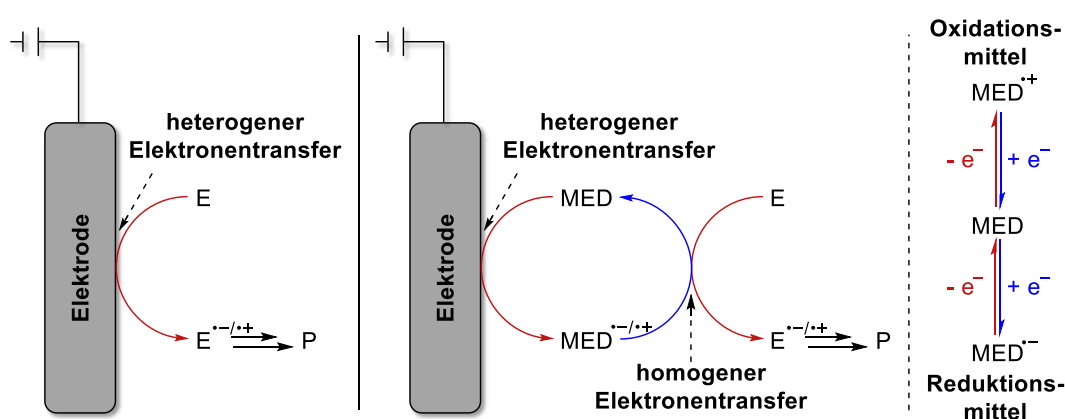


Abbildung 2. Vergleich zwischen direkter (links) und indirekter Elektrolyse (rechts) unter Verwendung eines Mediators (MED), der durch heterogenen Elektronentransfer zum Oxidations- oder Reduktionsmittel wird.

Häufig eingesetzte Mediatoren sind Metallkomplexe und -salze, sowie Halogenide, die sich durch hohe chemische Stabilität und schnelle Reversibilität des Elektronentransfers aus-

zeichnen.<sup>[24]</sup> Organische Mediatoren erfuhren in den letzten Jahren verstärktes Interesse und erhöhte Bedeutung.<sup>[9a,22]</sup> Eine bestehende Herausforderung in der Elektrokatalyse entsteht durch die schlechtere Stoffbilanz, die aus der Zugabe des Redoxmediators resultiert. Des Weiteren müssen gewöhnlich große Mengen Salze als Additiv zugegeben werden, um eine ausreichende Leitfähigkeit zu gewährleisten (siehe Kapitel 1).<sup>[19]</sup> Beide Herausforderungen wurden von Francke *et al.* durch Immobilisierung von Mediator und Leitsalz auf einem Polymethylmethacrylatrückgrat gelöst (Abbildung 3).<sup>[25]</sup> Die Stoffbilanz wird durch Separation und Wiederverwendung des Mediators deutlich verbessert.<sup>[19]</sup> Mittels Dialyse oder Membranfiltration konnte dies erreicht werden, was sich durch eine konstante Faraday-Effizienz über mehrere Zyklen zeigte.<sup>[25]</sup>

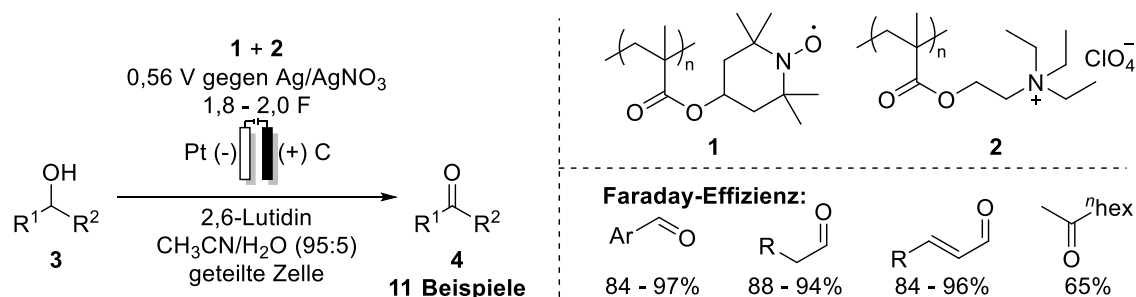


Abbildung 3. Effiziente elektrokatalytische Alkoholorxidation mit einfach rezyklierbarem Polymediator (**1**) und -elektrolyt (**2**).<sup>[25]</sup>

Der entwickelte Elektrolyseprozess wurde an verschiedenen aliphatischen und aromatischen Alkoholen erfolgreich mit hohen Ausbeuten getestet. Das verwendete Anodenpotential lag dabei deutlich unter den Oxidationspotentialen der Alkohole, was durch die, von den Mediatoren abgesenkten, Überspannungen zu erklären ist und eine signifikante Energieeinsparung bedeutet. Darüber hinaus steuert der Mediator die Selektivität der Reaktion zum gewünschten Aldehyd oder Keton, die unkatalysiert z.B. bei aliphatischen Alkoholen nicht zu erreichen ist. In weiteren Studien wurden die Polymersynthesen optimiert und der Einfluss des Molekulargewichts auf die katalytische Aktivität untersucht.<sup>[26]</sup>

In manchen Fällen erfordert ein effizienter Elektronentransfer auch die Kombination von zwei oder mehreren Mediatoren. Auch kann es von Vorteil sein, den Mediator auf der Elektrodenoberfläche oder einem Träger zu immobilisieren (siehe Kapitel 1.4.1).<sup>[22]</sup> Ist das Redoxpotential des Mediators allerdings höher als das des eingesetzten Edukts, so kann eine elektrochemische Synthese des aktiven Mediators in stöchiometrischer Menge hilfreich sein, die dann ohne angelegtes Potential mit dem Edukt in einem gesonderten Schritt reagiert.<sup>[9a,23]</sup> Die Verwendung asymmetrischer Katalysatoren erlaubt außerdem die asymmetrische Synthese chiraler Moleküle.<sup>[7b]</sup>

### 1.1.2. Elektrochemische Katalyse

Im Gegensatz zur indirekten Elektrolyse wird in der elektrochemischen Katalyse kein molekularer Katalysator verwendet.<sup>[27]</sup> Stattdessen fungieren in das Edukt injizierte positive oder negative Ladungen als Katalysatoren („Elektronen-“ bzw. „Lochkatalyse“, vgl. Kapitel 1.2.2). Dieses Konzept wurde von Studer *et al.* als alternative Betrachtung von Redoxprozessen vorgestellt und mit der Säure-Base-Katalyse verglichen.<sup>[28]</sup> Somit können Reaktionen katalysiert werden, die gesamt betrachtet redox-neutral sind. Elektrochemisch ist dieses Konzept auf zwei verschiedene Arten umsetzbar, die auf Abbildung 4 anhand oxidativer

Prozesse (Lochkatalyse) dargestellt sind. Im ersten Fall wird anodisch ein Radikalkation eines Edukts (E) erzeugt, welches im Anschluss chemisch zum Produktradikalkation ( $P^{\cdot+}$ ) umgewandelt wird (links). Alternativ wird das Edukt in einem konzertiert ablaufenden Schritt aus Elektronentransfer und chemischer Transformation zum Produktradikalkation (mitte) umgesetzt. Zur Terminierung von  $P^{\cdot+}$  bestehen dann ebenfalls zwei Möglichkeiten. Entweder findet ein Rückelektronentransfer von der Anode statt oder das Produktradikalkation diffundiert weg von der Elektrode und oxidiert ein weiteres Eduktmolekül, wodurch eine radikalische Kettenreaktion ausgelöst wird. Alle zuvor beschriebenen Einzelprozesse können jedoch auch parallel zueinander ablaufen, sodass eine eindeutige Einteilung bzw. Ausschluss einzelner Prozesse schwierig ist. Die korrespondierende Elektronenkatalyse kann analog an einer Kathode ablaufen.<sup>[22,27,29]</sup>

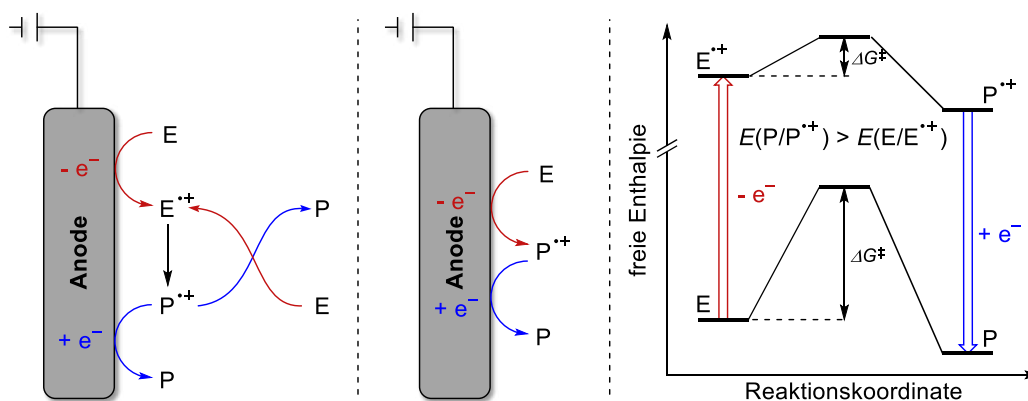


Abbildung 4. Elektrochemische Katalyse am Beispiel eines anodischen Prozesses (Loch-Katalyse) als schrittweiser (links) oder konzertierter Prozess (mitte) mit Profil der freien Enthalpie (rechts).<sup>[27,30]</sup>

Limitiert ist die elektrochemische Katalyse auf Reaktionen die thermodynamisch begünstigt, aber kinetisch gehindert sind (Abbildung 4, rechts). In diesen Fällen wird die hohe Aktivierungsbarriere ( $\Delta G^\ddagger$ ) für die thermische Reaktion umgangen, indem das radikalische Intermediat ( $E^{\cdot+}$ ) gebildet wird. Dieses liegt auf einer grundlegend verschiedenen Energiefläche und weist dadurch eine deutlich niedrige Aktivierungsbarriere für die Reaktion zu  $P^{\cdot+}$  auf. Außerdem wird die aufgewendete elektrische Energie im Anschluss durch den Rückelektronentransfer zum Großteil wieder zurückgewonnen. Weitere Voraussetzungen für einen erfolgreichen Prozess betreffen das gebildete Radikalion, welches nicht als Säure agieren darf und außerdem keine radikalischen oder nukleophilen bzw. elektrophilen Nebenreaktionen eingehen sollte. Ein Mehrelektronenprozess limitiert ebenfalls die elektrochemische Katalyse. Sind alle diese Voraussetzungen jedoch erfüllt, so bietet die elektrochemische Katalyse eine Möglichkeit redox-neutrale Reaktionen unter milden Bedingungen mit substöchiometrischen Mengen (0 - 1 F pro mol Edukt) an elektrischer Ladung und guter Stoffbilanz zu realisieren.<sup>[27]</sup>

Ein Beispiel für eine elektrochemische Katalyse wurde anhand einer Beckmann-Umlagerung demonstriert (Abbildung 5, links). Diese funktioniert über eine Kettenreaktion, die substöchiometrische Mengen an Ladung ermöglicht und die durch anodische Oxidation von **5** gestartet wird. Überschuss an elektrischer Ladung musste nur für einige elektronenarme und aliphatische Ketoxime (**5**) aufgewendet werden, bei denen die Kettenreaktion offenbar nicht funktionierte. Mittels galvanostatischer Elektrolyse in einer ungeteilten Zelle konnte so unter milden Bedingungen ein breites Substratspektrum mit teils exzellenten Ausbeuten (bis 92% für elektronenreiche Ketoxime) zum korrespondierenden Amid **6** umgesetzt werden. Allerdings wurde mechanistisch postuliert, dass das Produktradikalkation an der Kathode reduziert wird,

statt durch Rückelektrotransfer, was allerdings im Rahmen der Publikation auch nicht bewiesen werden konnte.<sup>[31]</sup>

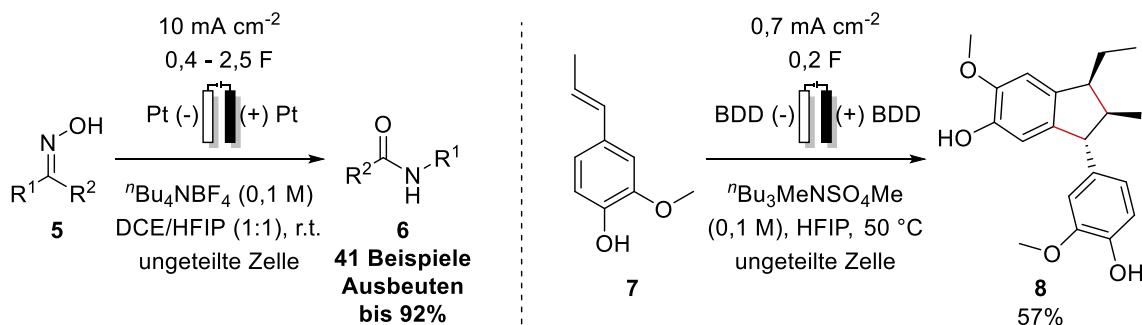


Abbildung 5. Elektrochemisch katalysierte Beckmann-Umlagerung (links) und Synthese von Diisoeugenol (**8**, rechts).<sup>[31-32]</sup>

Von Yamamoto, Waldvogel und Einaga *et al.* wurde eine redox-neutrale diastereoselektive Kupplungsreaktion von Isoeugenol (**7**) gezeigt (Abbildung 5, rechts). Sie verläuft über Oxidation und Deprotonierung von **7**, wodurch ein Radikal erzeugt wird, das sich an ein weiteres Molekül **7** addiert und durch Wasserstoffabstraktion von einem dritten Molekül **7** zum Produkt **8** umwandelt. Dabei wird durch die Wasserstoffabstraktion eine Kettenreaktion gestartet, sodass nur ein Teil des Edukts anodisch oxidiert werden muss. Dabei verläuft die Reaktion ebenfalls unter galvanostatischen Bedingungen in geteilter Zelle und liefert eine Ausbeute von 57% an Diisoeugenol (**8**).<sup>[32]</sup> Als Elektrodenmaterial wurde Bordotierter Diamant (BDD) verwendet, welches außergewöhnlich große elektrochemische Potentialfenster erlaubt und besondere Eigenschaften im Vergleich zu anderen Materialien aufweist.<sup>[33]</sup> In beiden Reaktionen spielt das Lösungsmittel 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol (HFIP) eine entscheidende Rolle und (über)-stöchiometrische Ladungsmengen führen zur Verringerung der Ausbeuten.<sup>[31-32]</sup> HFIP ist als Lösungsmittel mit einzigartigen Eigenschaften bekannt, dass bei geringer Nukleophilie ein sehr starker Wasserstoffbrückendonator ist und außerdem radikalische Spezies hervorragend stabilisieren kann.<sup>[34]</sup> Die Stabilisierung ist dabei teilweise auf die gute Solvatisierung der Leitsalzanionen zurückzuführen, da diese die Lebensdauer von Radikalkationen stark verringern. Auf Basis dieser Eigenschaften wurde für die Reaktion von Isoeugenol (**7**) eine Solvatisierung und Stabilisierung des intermediär auftretenden Radikals in einem Lösungsmittelkäfig aus HFIP-Molekülen vorgeschlagen, die darüber hinaus die richtige Orientierung vorgibt, damit die Reaktion diastereoselektiv ablaufen kann.<sup>[32]</sup>

Weitere Beispiele zu elektrochemischer Katalyse finden sich in den Kapiteln 1.2.2 und 1.4.3.

## 1.2. Photoredoxkatalyse in der organischen Synthesechemie

In der organischen Photochemie werden Moleküle durch Bestrahlung mit Licht angeregt, mit dem Ziel, Reaktionen zu initiieren. Besonders interessant ist dabei, dass Moleküle in diesem angeregten Zustand grundlegend andere chemische und physikalische Eigenschaften als im Grundzustand zeigen.<sup>[14b,35]</sup> Allerdings absorbieren viele organische Moleküle ausschließlich Licht im ultravioletten (UV) Wellenlängenbereich, sodass eine Anregung bei 250 - 300 nm erfolgen muss. Diese direkte Anregung mit hochenergetischem UV-Licht birgt große Nachteile, da photochemische Degradation und unerwünschte Nebenreaktionen häufig auftreten und spezielle Lichtquellen mit hohem Energieeintrag benötigt werden.<sup>[14]</sup> Abhilfe kann die

Verwendung von Photokatalysatoren schaffen, welche sichtbares Licht mit niedrigerer Energie absorbieren, wie beispielsweise organische Verbindungen mit ausgedehntem  $\pi$ -Elektronensystem, Halbleiter oder Metallkomplexe. Diese erlangen durch die Energie eines absorbierten Photons einen angeregten Zustand, aus dem heraus sie chemische Reaktionen initiieren.<sup>[11,36]</sup> Alternativ betrachtet wandeln Photokatalysatoren die Lichtenergie in chemische Energie um, wie es elektrochemische Katalysatoren mit elektrischer Energie tun (siehe Kapitel 1.1). Im Folgenden wird die Photoredoxkatalyse, unterschieden in homogene und heterogene, genauer erläutert und Bezug auf aktuelle Entwicklungen genommen.

### 1.2.1. Homogene Photoredoxkatalyse

Homogene Photoredoxkatalysatoren (PC) erreichen durch Absorption von Licht mit geeigneter Wellenlänge den oben bereits erwähnten angeregten Zustand. Dieser ist in der Regel ein Singulett-Zustand (S), aus dem nach erfolgter Schwingungsrelaxation (Kasha-Regel<sup>[37]</sup>) eine Emission von Licht (Fluoreszenz, fl., Abbildung 6) oder eine Interkombination (*intersystem crossing*, ISC) zum Triplett-Zustand (T) erfolgen kann. Weitere strahlungslose Prozesse, sowie Anregung in energetisch höherliegende Zustände sind darüber hinaus auch bekannt. Die Energie der beiden angeregten Zustände (S und T) kann alternativ dazu genutzt werden, Reaktionen durch Energie- oder Elektronentransfer (ET) auszulösen (Abbildung 6, links). Dieser Transfer aus Singulett-Zuständen wird Fluoreszenzlöschung genannt, von welcher die Effektivität mittels UV/VIS-Spektroskopie ermittelt werden kann.<sup>[35]</sup> Dabei unterscheidet man die reduktive Fluoreszenzlöschung, bei der das Radikalanion des Katalysators erzeugt wird, von der oxidativen Fluoreszenzlöschung, die im Radikalkation des Katalysators resultiert. Die Stabilität des Radikals ist dabei entscheidend für eine erfolgreiche Katalyse. Der Katalysekreislauf wird im letzten Schritt durch einen Elektronendonator (ED) oder -akzeptor (EA), welcher als Opferreagenz fungiert, wieder geschlossen und der Katalysator wiedergewonnen.<sup>[11]</sup> Eine effektive Fluoreszenzlöschung ist dabei aus wirtschaftlicher Sicht sehr wichtig, da sie ein Maß für die Energieeffizienz der Reaktion ist. Zu diesem Zweck kann die Bestimmung der Redoxpotentiale des angeregten Zustandes hilfreich sein, da sie gegenüber dem Grundzustand (Kapitel 1.2) deutlich verändert sind.<sup>[35]</sup>

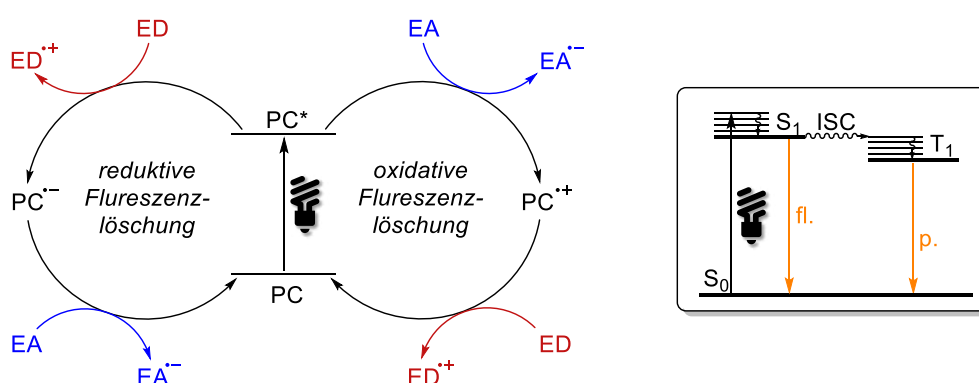


Abbildung 6. Photochemische Anregung eines Katalysators (PC) mit oxidativer bzw. reduktiver Fluoreszenzlöschung durch einen Elektronenakzeptor oder -donor und Regeneration des PC (links). Jablonski Anregungsdiagramm mit Relaxationsprozessen (rechts).<sup>[35]</sup>

Übergangsmetallkomplexe wie Tris(bipyridin)rutheniumchlorid, einer der ersten in der Literatur beschriebenen Photoredoxkatalysatoren, aber auch Tris(2-phenylpyridin)iridium (*fac*-Ir(ppy)<sub>3</sub>), werden in der Photoredoxkatalyse besonders häufig verwendet.<sup>[36,38]</sup> Durch ihre Metall-Ligand-Charge-Transfer-Bande (MLCT) absorbieren sie sichtbares Licht. Die quantenchemisch

erlaubte Anregung liefert eine intensive Absorptionsbande, während die Emission aus einem Triplett-Zustand (p., Abbildung 6) heraus einen verbotenen Übergang darstellt und deshalb sehr langlebig ist.<sup>[39]</sup> Aus diesem Grund werden in der Regel nur sehr geringe Mengen (<5 mol%) an Übergangsmetallkatalysatoren benötigt. In den letzten Jahren wurden allerdings immer mehr organische Photoredoxkatalysatoren entwickelt, die generell preiswerter, weniger toxisch und strukturell modifizierbar sind.<sup>[38a]</sup> Einen anschaulichen Vergleich lieferten Hawker und Alaniz *et al.* durch einen Vergleich von Tris(2-phenylpyridin)iridium mit einem von ihnen entwickelten Organokatalysator (**9**, Abbildung 7).<sup>[40]</sup> Unter vergleichbaren Bedingungen (aber mit nur 1 mol% Katalysator) haben Stephenson *et al.* diesen Iridiumkatalysator bereits zur Dehalogenierung von nicht aktivierten Iodalkylen, -arylen und -alkenylen mit hohen Ausbeuten verwendet.<sup>[41]</sup>

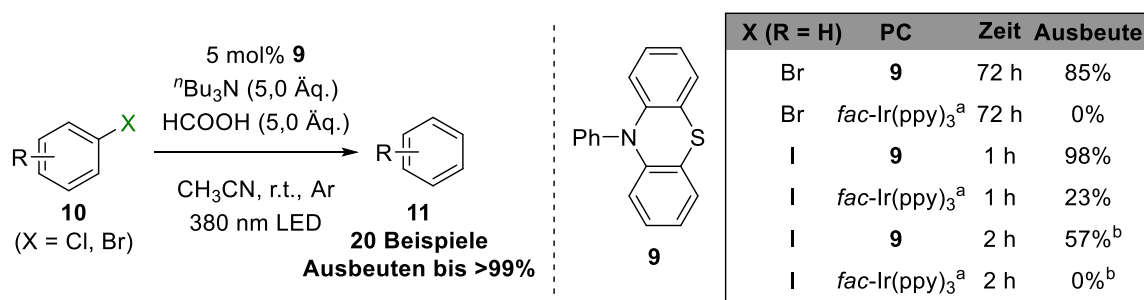


Abbildung 7. Durch **9** katalysierte reduktive Dehalogenierung von Aromaten **10** und Vergleich mit Übergangsmetallkatalysator Tris(2-phenylpyridin)iridium. <sup>a</sup> 1 mol% Katalysator; <sup>b</sup> Reaktion an Luft.<sup>[40]</sup>

Im Vergleich fällt auf, dass der Iridiumkatalysator nicht in der Lage ist Brombenzol zu dehalogenieren. Mit **9** konnten neben Iod- und Bromaromaten (85% Ausbeute bei Brombenzol) sogar vier Beispiele von elektronenarmen Chlorderivaten mit Ausbeuten von 62 - 94% umgesetzt werden. Vor allem Chloraromaten sind besonders interessant, da sie eine sehr stabile C-Cl-Bindung (327 kJ mol<sup>-1</sup>) aufweisen, die von vielen Photokatalysatoren nicht aktiviert werden kann. Brom- (285 kJ mol<sup>-1</sup>) und Iodaromaten (213 kJ mol<sup>-1</sup>) dagegen weisen deutlich geringere Bindungsdissoziationsenergien auf.<sup>[42]</sup> Bei den letztgenannten erzielten Stephenson *et al.* zwar hohe Ausbeuten, allerdings erst nach Bestrahlungszeiten von >5 h, während der Organokatalysator **9** schon nach einer Stunde Ausbeuten von 98% erreichte.<sup>[40-41]</sup> Ein weiterer Vorteil von **9** ist die Möglichkeit, Dehalogenierungen unter aeroben Bedingungen durchzuführen. Sauerstoff ist bekannt für effektive Triplett-Löschung und verhindert so die Reaktion des Iridiumkatalysators, der einen schnellen Triplett-Übergang aufweist.<sup>[43]</sup> Dieser Übergang ist mit einem Energieverlust verbunden, was sich auf das Redoxpotential des angeregten Zustands von  $E_{1/2}^* = -1,7$  V gegen SCE auswirkt. Der Phenothiazinkatalysator **9** dagegen initiiert den Elektronentransfer aus dem Singulett-Zustand, woraus ein höheres Potential von  $E_{1/2}^* = -2,1$  V gegen SCE resultiert. Neben der Dehalogenierung kann die hohe Reaktivität des intermediär auftretenden Radikals auch zur weiteren Funktionalisierung genutzt werden (siehe Abbildung 15, Abbildung 18 und Abbildung 21).

In der C(sp<sup>2</sup>)-H-Funktionalisierung von Aromaten und Aliphaten, die eine wichtige Rolle in der organischen Synthesechemie spielt, werden dagegen reaktive Spezies erzeugt, die dann mit dem nicht aktivierten Aromaten reagieren. Sie bietet ein breites Anwendungsspektrum zur Funktionalisierung von Verbindungen, die keine geeignete Abgangsgruppe enthalten.<sup>[44]</sup> Nicewicz *et al.* nutzten einen Acridinium-Organokatalysator (**12**) zur Alkylierung von Aromaten mit Diazoacetat (**14**, Abbildung 8). Dabei wurde der Aromat **13** jeweils durch den Photoredox-

katalysator **12** oxidiert und reagierte dann unter Stickstoffabspaltung mit **14**. Zur Bildung des Produktes **15** wurde dann ein weiterer Elektronentransfer zum Katalysator benötigt. Interessanterweise wurde für diese Reaktion kein Opferreagenz benötigt, da auf beide Oxidationsschritte jeweils wieder der Rückelektronentransfer folgte. Nach dem postulierten Mechanismus wurde das Diazoacetat nukleophil an den Aromaten addiert, gefolgt von einem Umlagerungsschritt, wobei die Sequenz durch Elektronentransfer initiiert wurde.<sup>[45]</sup> Durch Rückelektronentransfer wird der Katalysator wiedergewonnen, wodurch die Reaktion insgesamt redox-neutral verläuft, was eine Analogie zur elektrochemischen Katalyse in Kapitel 1.1.2 darstellt. Dadurch wird kein Opferreagenz benötigt.

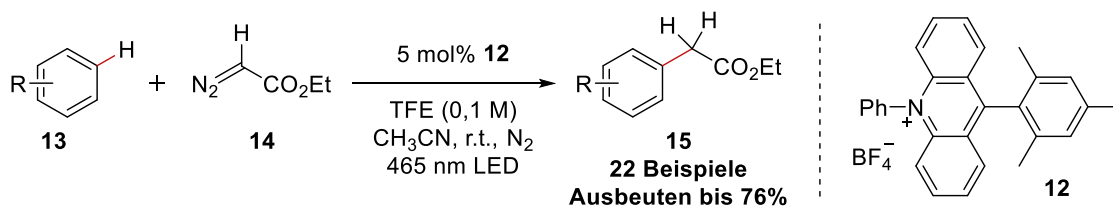


Abbildung 8. Metallfreie photoredoxkatalysierte C(sp<sup>2</sup>)-H-Funktionalisierung von Aromaten (**13**) zur Funktionalisierung mit Diazoacetaten (**14**).<sup>[45]</sup>

Die erfolgreiche Reaktion konnte an zweiundzwanzig Beispielen, inklusive vier Naturstoffen, in moderaten bis guten Ausbeuten demonstriert werden. Darüber hinaus wurden sechs Beispiele mit variierenden Diazoverbindungen, die allerdings alle zumindest eine Carboxygruppe aufwiesen, in Ausbeuten zwischen 19% und 61% gezeigt. Außerdem wurde ausgehend von **15** durch basische Hydrolyse des Ethylesters und anschließende photokatalytische Decarboxylierung eine formale C-H-Methylierung mit 53% Ausbeute demonstriert.<sup>[45]</sup> Im Vergleich zur reduktiv dehalogenierenden Funktionalisierung über Phenylradikale bietet die C-H-Aktivierung den Vorteil, dass äquimolare Mengen beider Reaktionspartner oder nur geringe Überschüsse eines Reagenzes eingesetzt werden müssen. Die Wasserstoffabstraktion als wichtigste Konkurrenzreaktion bei reduktiven Dehalogenierungen (vergleiche Abbildung 7) spielt hierbei keine Rolle.<sup>[45]</sup>

Eine benzyliche C-H-Carboxylierung mittels Kohlenstoffdioxid nutzten König *et al.* durch eine Kombination zwei Katalysatoren. Der Organokatalysator <sup>i</sup>Pr<sub>3</sub>SiSH wird durch den organischen Photoredoxkatalysator **16** oxidiert und somit ein Thiylradikal erzeugt. Dieses reagiert mit dem Edukt **17** unter Wasserstoffabstraktion, wobei ein Benzylradikal entsteht, welches durch **16** reduziert wird. Das entstandene Carbanion addiert Kohlenstoffdioxid unter Bildung des Carboxylats **18** (Abbildung 9). Durch die synergistische Kombination der beiden Katalysatoren konnte somit redox-neutral die Bildung benzylicher Carbonsäuren erreicht werden. Anhand von dreißig Beispielen, konnte ein breites Spektrum an Edukten, darunter auch einige Naturstoffe, in Ausbeuten bis zu 89% umgesetzt werden.<sup>[46]</sup>

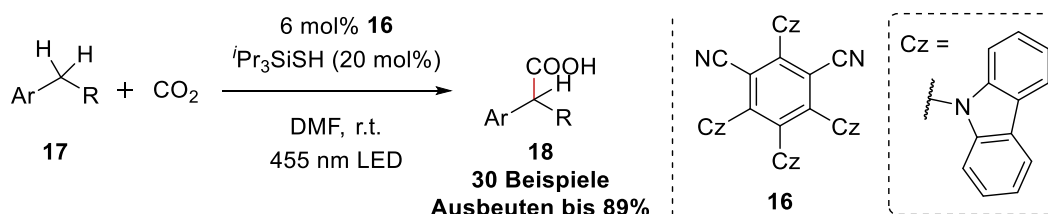


Abbildung 9. Benzyliche Carboxylierung von Aromaten mit Kohlenstoffdioxid durch Kombination aus Organo- und Photoredoxkatalyse.<sup>[46]</sup>

Des Weiteren können auch Umlagerungsreaktionen, die ebenfalls redox-neutral sind, durch homogene Photoredoxkatalysatoren initiiert werden. Cao und Li *et al.* beschrieben eine photokatalytische Smiles-Umlagerung, bei der der Arylether **21** zum Carbonsäureester **22** umgelagert wird (Abbildung 10). Als Katalysatoren wurden ebenfalls ein Acridiniumkation **19** oder ein Perylendiimid **20** (PDI) verwendet. Mechanistisch verläuft die Arylmigration nach reduktiver Fluoreszenzlöschung über eine radikalische Spezies, die anschließend wieder reduziert und zum Produkt protoniert wird.

Als effektive Methode zur Spaltung von Arylethern (**21**) entwickelt, konnten dreiundvierzig Beispiele mit Ausbeuten von bis zu 96% umgesetzt werden. Parallel konnten Gonzalez-Gomez *et al.* die gleiche Reaktion mit ähnlichen Ausbeuten an zweiundzwanzig Beispielen mit dem gleichen Acridinium-Katalysator **19** zeigen. Dabei wurden im Gegensatz zur anderen Methode an Luft und mit Zusatz von Wasser zum Lösungsmittel gearbeitet. Die Übertragung auf einen Durchflussreaktor erhöhte die Reaktionsgeschwindigkeit signifikant, sodass die Reaktion in 1 h statt 16 h durchgeführt werden konnte.<sup>[47]</sup>

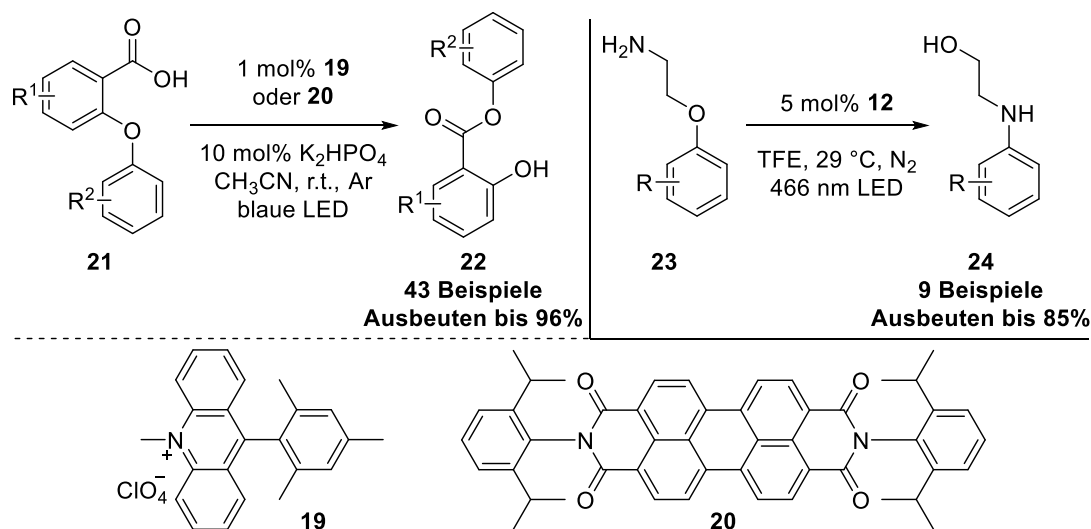


Abbildung 10. Photokatalytische Smiles-Umlagerung von Arylether **21** zu Benzoesäureester **22** mit PDI **20** und Acridinium-Katalysator **19** (links), sowie von Aryloxyalkylaminen (**23**) mittels Acridinium-Katalysator **12** (rechts).<sup>[48]</sup>

Über einen radikalkationischen Mechanismus wurde eine O-N-Smiles-Umlagerung von Aryloxyalkylaminen (**23**) unter ähnlichen Bedingungen ebenfalls durch photokatalytische Initiierung beschrieben (Abbildung 10, rechts). Anhand von neun Beispielen konnten Ausbeuten bis 85% an **24** gezeigt werden.<sup>[48b]</sup> Ein weiteres Beispiel von Nicewicz *et al.* ist in Kapitel 1.4.3 beschrieben.

Die Übertragung photokatalytischer Prozesse auf Durchflussreaktoren hat sich, wie im Beispiel von Gonzalez-Gomez gezeigt, als erfolgreichen Ansatz erwiesen, eine homogenere Verteilung der Bestrahlungsintensität zu erreichen, was ein großer Vorteil gegenüber nicht-kontinuierlichen Rührreaktoren ist.<sup>[49]</sup> Moderne Reaktionsoptimierungskonzepte gekoppelt mit analytischen Techniken versprechen darüber hinaus beschleunigte Ermittlung geeigneter Parameter sowie vereinfachte Identifikation von Möglichkeiten und Limitierungen.<sup>[16a,50]</sup> Durch kooperative Prozesse lassen sich des Weiteren synergistische Effekte zwischen homogener Photoredoxkatalyse und Übergangsmetallbasierter Katalyse ausnutzen.<sup>[38b,51]</sup>

## 1.2.2. Heterogene Halbleiterphotoredoxkatalyse

Halbleiter sind eine weit verbreitet eingesetzte Stoffklasse in der heterogenen Photokatalyse, da in ihnen unter Bestrahlung mit einer geeigneten Wellenlänge ein Elektron aus dem Valenzband (VB) in das Leitungsband (CB) angeregt werden kann (Abbildung 11, mitte).<sup>[52]</sup> Das so erschaffene Elektron-Loch-Paar ermöglicht Redoxprozesse mittels heterogenem Elektronentransfer. Die Voraussetzung ist, dass der Elektronentransfer schneller abläuft als die Rekombination von Loch und Elektron. Analog zur Elektrosynthese laufen Oxidations- und Reduktionsschritt immer parallel ab, allerdings im selben Partikel und nicht getrennt an zwei unterschiedlichen Elektroden (siehe Kapitel 1.1).<sup>[29]</sup>

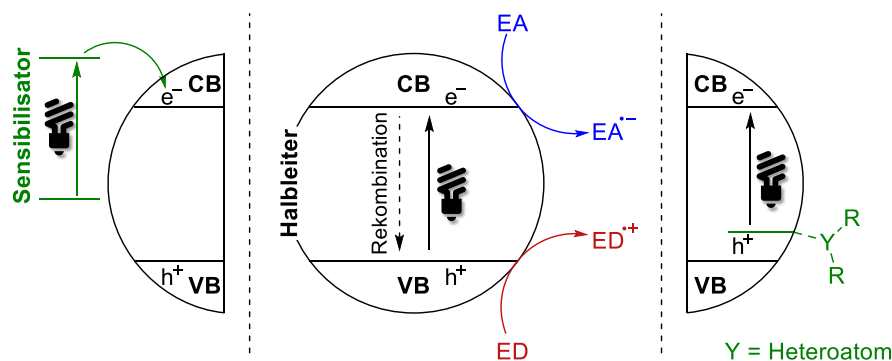


Abbildung 11. Halbleiterphotokatalyse durch Bildung eines Elektron-Loch-Paares unter Bestrahlung mit konzentrierter Oxidations- und Reduktionsreaktion am Valenz- (VB) bzw. Leitungsband (CB, mitte). Beeinflussung der Eigenschaften durch Sensibilisierung mit Farbstoffen oder Metallen (links) und Bildung eines Oberflächenkomplexes mit einem heteroatomhaltigen Edukt (rechts).

Eine Herausforderung von Halbleitern für die organische heterogene Photoredoxkatalyse liegt jedoch in den oftmals großen Bandlücken der Materialien.<sup>[52b]</sup> Um sie direkt zu überbrücken, wird in der Regel UV-Licht benötigt (siehe Kapitel 1.2). Ein Beispiel dafür ist die titandioxidkatalysierte Oxidation von Benzylalkoholen, die 2002 von Abdel-Wahab *et al.* unter UV-Bestrahlung mit einer Quecksilberdampflampe erreicht wurde. Aufgrund der niedrigen Selektivität wurde neben dem gewünschten Aldehyd bzw. Keton auch die Carbonsäure gebildet.<sup>[53]</sup> Selektiver konnten Higashimoto *et al.* an acht Beispielen dieselbe Reaktion mit hohen Ausbeuten an Aldehyd zeigen. In einer mechanistischen Studie konnten sie mittels IR- und Festkörper-UV/VIS-Spektroskopie die Bildung eines Oberflächenkomplexes zwischen Titandioxid und Benzylalkohol beobachten (analog Abbildung 11, rechts), der eine Anregung mit sichtbarem Licht ermöglichte.<sup>[54]</sup> Mittels solcher Oberflächenkomplexe durch die eingesetzten Edukte lassen sich in einigen Fällen neue Donorlevel innerhalb der Bandlücke des Halbleiters ausbilden. Aus diesen heraus kann, bereits durch sichtbares Licht induziert, direkt ein Elektron vom Edukt in das Leitungsband des Katalysators transferiert werden. Weiter verbreitet ist die Sensibilisierung mittels Farbstoff oder Metallpartikel (Abbildung 11, links).<sup>[55]</sup> In Fällen, in denen der Elektronentransfer zwischen Halbleiter und Edukt kinetisch gehindert ist, kann kooperative Katalyse hilfreich sein.<sup>[56]</sup> Trotz dieser Entwicklungen und der Tatsache, dass bisher entwickelte Verfahren bedeutende Nachteile aufweisen, ist die destruktive heterogene Photokatalyse, bei der Geruchs- und Schadstoffe in Wasser und Luft mittels Sonnenlicht beseitigt werden, weiterhin das stärker beforschte Gebiet.<sup>[57]</sup>

Titandioxid ( $TiO_2$ ) ist der am häufigsten genutzte und am intensivsten erforschte Halbleiterphotokatalysator, bedingt durch die gute Verfügbarkeit, den niedrigen Preis, die geringe Giftigkeit und hohe chemische Stabilität.<sup>[58]</sup> Die Hauptanwendungen von Titandioxid mittels

heterogener Photokatalyse liegen ebenfalls in der Beseitigung von Umweltgefahren. Allerdings gibt es auch zahlreiche Anwendungen in der photokatalytischen Wasserspaltung und in Farbstoffsolarzellen.<sup>[59]</sup> Seit einigen Jahren kamen auch zahlreiche Beispiele in der organischen Synthesechemie dazu.<sup>[58]</sup> Ein Beispiel dafür demonstrierten Liu *et al.* durch eine einstufige Mehrkomponentenreaktion, die eine Aminierung mit einer Alkylierung von Carbonylverbindungen kombiniert (Abbildung 12).<sup>[60]</sup>

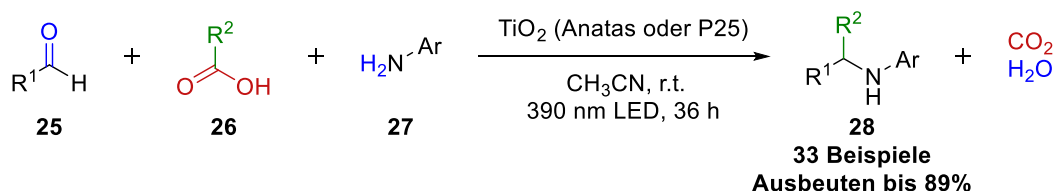


Abbildung 12. Durch Titandioxid medierte Decarboxylierung eingeleitete Alkylierung und Aminierung von Carbonylverbindungen als Einstufensynthese.<sup>[60]</sup>

Durch Kondensation bildet sich im ersten chemischen Schritt aus einer Carbonylverbindung (**25**) und einem Anilin (**27**) ein Enamin, während das Radikal von **26** durch oxidative Decarboxylierung am Valenzband des Titandioxids entsteht. Dieses addiert anschließend an das Enamin, worauf das radikalische Addukt am Leitungsband von Titandioxid zu **28** reduziert und protoniert wird. Auf eine separate Enaminsynthese mit Produktisolierung konnte verzichtet werden, wodurch Ressourcen geschont und Zeit eingespart wurde. Dies stellt einen bedeutenden Vorteil von Mehrkomponentenreaktionen dar. Auffällig ist, dass die Carbonsäure **26** statt des Enamins oxidiert wird, was auf Basis der Redoxpotentiale beider Verbindungen nicht den Erwartungen entspricht. Koordinierung der Carbonsäure (**26**) auf Titanzentren an der Oberfläche des Katalysators wurden dafür als Erklärung vorgeschlagen. Die Reaktion ist weiterhin stark abhängig von der Partikelgröße des Titandioxids. Während bei 5 - 10 nm großen Partikeln eine Ausbeute von 80% erreicht wurde, konnten bei 2 - 3  $\mu\text{m}$  Partikeln nur noch Spuren des Produkts nachgewiesen werden.<sup>[60]</sup>

Interessanterweise sind Anwendungen der Halbleiterphotoredoxkatalyse nicht auf Redoxreaktionen beschränkt. So finden sich unter anderem Beispiele für redox-neutrale Prozesse, wie Cycloadditionen, Isomerisierungen und Umlagerungen.<sup>[29,52]</sup> Diese werden durch heterogenen Elektronentransfer ausgelöst und das entstehende reaktive Intermediat führt dann die Reaktion. Die Terminierung erfolgt dann über eine radikalische Kettenreaktion oder Rückelektronentransfer.<sup>[27a,29]</sup> Über ähnliche Mechanismen können redox-neutrale Reaktionen auch mittels elektrochemischer Katalyse (Kapitel 1.1.2) und homogener Photokatalyse (Kapitel 1.2.1) durchgeführt werden, wie ein Vergleich von Okada zeigt (Abbildung 13).<sup>[29]</sup> Die [4+2]-Cycloaddition von *E*-Anethol (**29a**) mit **30** wurde zuerst durch homogene Photokatalyse mit Tris(2,2'-bipyrazin)ruthenium ( $\text{Ru}(\text{bpz})_3^{2+}$ ) als Katalysator publiziert,<sup>[61]</sup> bevor weitere Verfahren mittels Elektrochemie,<sup>[62]</sup> metallfreier Photokatalyse<sup>[63]</sup> und heterogener Photokatalyse bekannt wurden.<sup>[64]</sup> Thermisch ist die Reaktion dagegen nicht durchführbar.<sup>[61]</sup> Auffällig ist, dass bei allen Verfahren ähnlich hohe Ausbeuten erzielt wurden. Mechanistisch wurde für alle Verfahren eine Oxidation des Dienophils **29a** vorgeschlagen, woraufhin es zur Cycloaddition kommt. Das Produkt **31** kann dann durch Rückelektronentransfer oder eine Kettenreaktion erhalten werden. Bei allen Methoden wurde ein Leitsalz oder ein ionisches Additiv verwendet.<sup>[61-64]</sup> Für die homogene Photokatalyse und elektrochemische Katalyse wurde der Einfluss verschiedener Anionen auf die Reaktionsausbeute genauer untersucht und Ionenpaarung als wichtiger Parameter identifiziert.<sup>[65]</sup> Daneben wurde für die elektrochemische

Katalyse eine starke Abhängigkeit der Ausbeute vom Leitsalz und von stabilisierenden Lösungsmittelleffekten festgestellt.<sup>[65b]</sup>

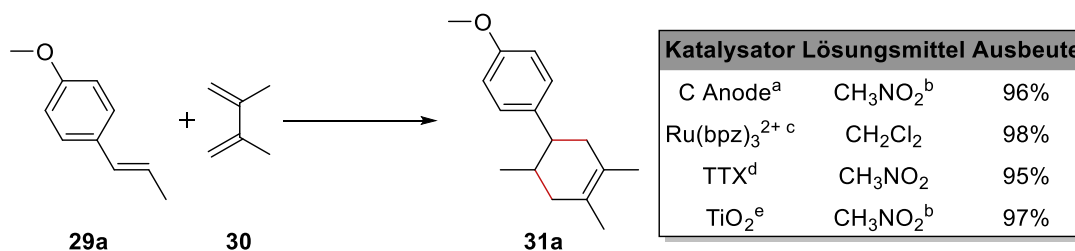


Abbildung 13. Diels-Alder-Reaktion zwischen Anethol (**29a**) und Dien **30** mit Vergleich zwischen unterschiedlichen Reaktionsbedingungen. <sup>a</sup> Potentiostatische Elektrolyse bei 1,00 V gegen Ag/AgCl, Kohlenstofffließelektroden, 0,1 F pro mol **29**, ungeteilte Zelle; <sup>b</sup> 1,0 M LiClO<sub>4</sub>; <sup>c</sup> 0,5 mol% Katalysator, 436 nm; <sup>d</sup> 1 mol% 1,3,6,8-Tetramethoxy-9-(4-methoxyphenyl)thioxanthyliumtriflat (TTX), blaue LED; <sup>e</sup> 365 nm LED.<sup>[61-64]</sup>

Interessanterweise konnte die Reaktion mit *E*- $\beta$ -Methylstyrol (**29b**) statt **29a** ausschließlich mittels heterogener Photokatalyse an Titandioxid in einer Ausbeute von 61% durchgeführt werden. Mit elektroanalytischen Methoden konnte jedoch gezeigt werden, dass die Radikalkationenbildung (**29**<sup>•+</sup>) auf allen drei Wegen durchführbar ist. Allerdings ist das nach Addition des Diens entstehende Radikalkation nicht stabil und zerfällt sehr schnell wieder (Abbildung 14). Der Unterschied liegt in der elektronenschiebenden Wirkung des Methoxy-substituenten in **29a**, die dafür sorgt, dass das Radikalkation des Addukts am Aromaten zentriert ist (**31a**<sup>•+</sup>), während ohne diese Stabilisierung ein Alkenylradikal (**31b**<sup>•+</sup>) entsteht. Als Vermutung, warum die Reaktion nur unter den Bedingungen der heterogenen Photokatalyse durchgeführt werden konnte, wurde angeführt, dass am Halbleiterpartikel die notwendige Reduktion direkt am Leitungsband stattfinden kann, bevor das kurzlebige Addukt **31b**<sup>•+</sup> zerfällt.<sup>[29]</sup> Diese Vermutung allerdings übersieht die Möglichkeit des Rückelektronentransfers an der Elektrode, wodurch sich die Elektrode analog zum Halbleiterpartikel verhalten kann.<sup>[27a]</sup> Die Bildung von Oberflächenkomplexen mit Titandioxid, die eine alternative Erklärung bietet, wurde hingegen nicht untersucht.<sup>[52]</sup>

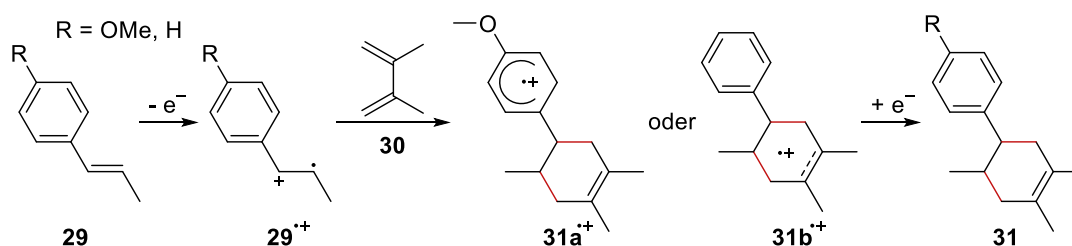


Abbildung 14. Mechanistische Unterschiede zwischen der Umsetzung von *E*-Anethol (**29a**) und *E*- $\beta$ -Methylstyrol (**29b**).<sup>[29]</sup>

Weitere Anwendungen sind unter Verwendung anderer Halbleiter, wie Bismuthoxide, Kohlenstoffnitride, Perowskite, Cadmiumsulfid oder -selenid, bekannt. Darüber hinaus gibt es weitere Katalysatoren auf Basis konjugierter Polymere, sowie kovalenter und metallorganischer Gerüstverbindungen.<sup>[52]</sup>

### 1.3. Organische Elektrophotokatalyse im Kontext des conPET-Prozesses

Sowohl die organische Elektro- als auch die Photoredoxkatalyse unterliegen Limitierungen im Hinblick auf Durchführbarkeit von Reaktionen bei hohen Redoxpotentialen. Obwohl das Elektrodenpotential in der Elektrosynthese quasi frei wählbar ist, wird das Potentialfenster der Reaktion durch das Zersetzungspotential des Elektrolyten beschränkt.<sup>[66]</sup> Außerdem kommt es bei höheren Potentialen vermehrt zu Nebenreaktionen. Die Photokatalyse dagegen ist in der Regel durch die Energie des absorbierten Photons beschränkt.<sup>[66]</sup> Mittels schrittweisem photoinduzierten Elektronentransfer (conPET) konnten König *et al.* die Absorption von mehreren Photonen nacheinander durch den Perylendiimidkatalysator **20** (siehe Abbildung 10) erreichen, was weitaus höhere Redoxpotentiale ermöglichte (Abbildung 15).<sup>[67]</sup> Effiziente Dehalogenierung mit hohen Ausbeuten bis 98% konnte für Chlor-, Brom- und Iodaromaten (**33**) demonstriert werden. Besonders die Chlor- und Bromderivate sind dabei erst bei sehr negativen Potentialen reduzierbar, die mit vielen Katalysatoren nicht erreichbar sind (siehe Kapitel 1.2.1). Außerdem wurden aromatische Kupplungen mit verschiedenen Pyrrolderivaten (**35**) mit Ausbeuten bis 74% durchgeführt.<sup>[67]</sup>

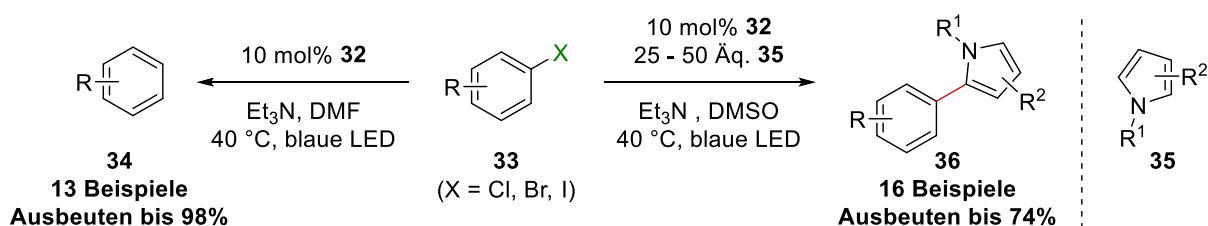


Abbildung 15. Reduktion von halogenierten Aromaten **33** mittels conPET-Prozess und Kupplung dieser mit elektronenreichen Pyrrolderivaten **35**.<sup>[67]</sup>

Mechanistisch funktioniert der conPET-Prozess über Absorption eines Photons, gefolgt von Fluoreszenzlöschung durch einen Elektronendonator (Abbildung 16, links). Das so erzeugte Radikalanion absorbiert ein zweites Photon und wird zum „Superreduktionsmittel“. Im vorliegenden Beispiel diene Triethylamin als Opferreagenz und Elektronendonator, um das Radikalanion von **20** zu erzeugen. Obwohl hier für einen reduktiven Katalysator gezeigt, ist die Erzeugung eines „Superoxidationsmittels“ ebenso möglich.

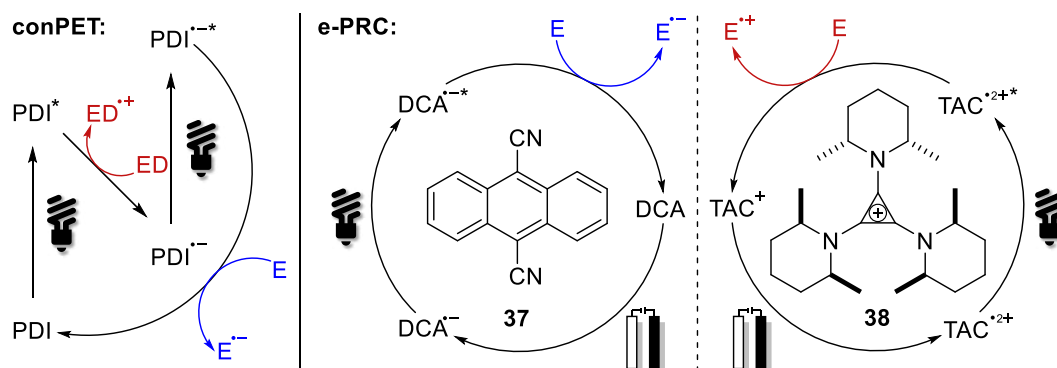


Abbildung 16. Links: Mechanismus eines conPET-Prozesses durch schrittweise Photoanregung. Rechts: e-PRC-Prozesse durch Kombination von elektrochemischer Reduktion bzw. Oxidation mit photochemischer Anregung.<sup>[67-68]</sup>

Allerdings erfordern geringe Lebenszeiten des intermediären Radikalions oft hohe Katalysatormengen bei conPET-Prozessen, um eine effiziente Reaktion zu gewährleisten. Diese Limitierung kann durch elektrochemische Erzeugung des Radikalions mittels sogenannter elektrochemisch medierter Photoredoxkatalyse (e-PRC, Abbildung 16, rechts) umgangen werden.<sup>[66]</sup> Dadurch kann der im conPET-Prozess als Opferreagenz benötigte Elektronenakzeptor bzw. -donor eingespart werden, der eine potenzielle Quelle für störende Nebenreaktionen darstellt.

Durch Lambert *et al.* wurde erstmals ein solcher Prozess am Beispiel eines Trisaminocyclopropeniumions (TAC<sup>+</sup>, **38**) beschrieben, welches im ersten Schritt elektrochemisch zum radikalischen Dikation ( $E_{1/2} = 1,26$  V gegen SCE) umgesetzt wurde (Abbildung 16, rechts).<sup>[68a]</sup> Das angelegte Potential lag dabei deutlich unter dem Potential der direkten Elektrolyse von Benzol ( $E_{ox} = 2,48$  V gegen SCE). Durch Absorption eines Photons wurde ein „Superoxidationsmittel“ mit einem Redoxpotential von 3,33 V gegen SCE im angeregten Zustand erzeugt, was in der Lage ist, Benzol und sogar halogenierte Benzole zu oxidieren (Abbildung 17). Mit DFT-Rechnungen wurde eine HOMO-SOMO-Inversion als Begründung für das enorme Oxidationspotential ermittelt, die ein Loch unterhalb des Grenzorbitals generiert.<sup>[68a,69]</sup>

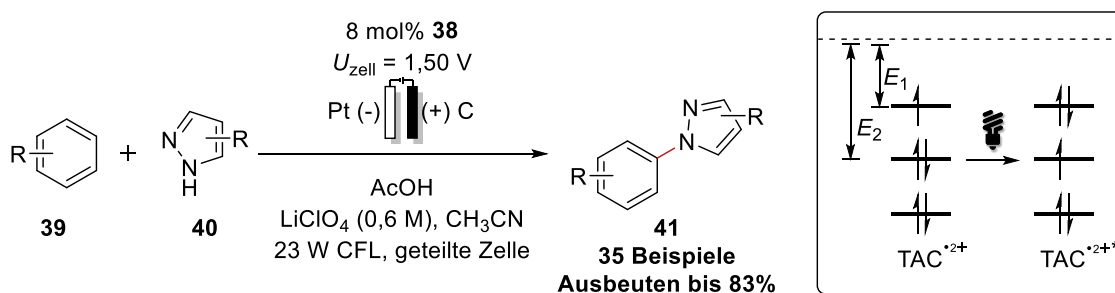


Abbildung 17. Links: Elektrophotokatalytisch induzierte oxidative Kupplung von Benzolen mit Pyrazolen. Rechts: Durch photochemische Anregung erzeugte HOMO-SOMO-Inversion in **38**.<sup>[68a]</sup>

Während die direkte Elektrolyse von **39** bei  $U_{zell} = 3,00$  V nur eine Ausbeute von 17% lieferte und zur Polymerisation als Nebenreaktion führte, konnte durch den e-PRC-Ansatz 65% des gewünschten Produkts **41** isoliert werden. Nicht umgesetztes Edukt wurde zu 18% wiedergewonnen, woraus eine Massenbilanz von >80% resultierte. Dabei weist der Katalysator **38** eine ausgezeichnete Stabilität (>95% intakt nach Reaktion) auf, die sich durch die axial stehenden Methylgruppen, welche Deprotonierung oder Wasserstoffabstraktion verhindern, begründet.<sup>[68a]</sup>

Einen ähnlichen Ansatz verfolgten Lin *et al.* in Zusammenarbeit mit Lambert mit 9,10-Dicyanoanthocen (DCA, **37**) als reduktiver e-PRC-Katalysator (Abbildung 16, mitte), bei dem das photochemisch angeregte Radikalanion  $DCA^{\cdot-*}$  erzeugt wird. Auch in diesem Fall liefert die HOMO-SOMO-Inversion in **37** das benötigte Potential für die Reduktion von Chlor- und Bromaromaten (**42**). Erwartungsgemäß lieferten elektronenarme Aromaten, die die Reduktion vereinfachen, höhere Ausbeuten von bis zu 91% an **43** (Abbildung 18). Dieser Trend konnte auch für Bromaromaten beobachtet werden, die reaktiver sind als ihre Chlorderivate.<sup>[68b]</sup>

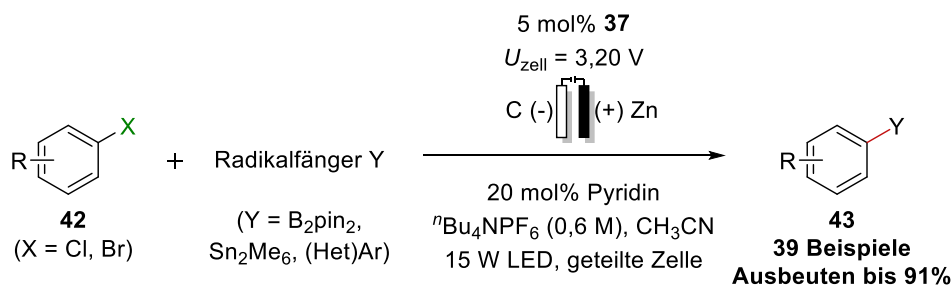


Abbildung 18. Elektrophotokatalytisch induzierte reduktive Dehalogenierung und Funktionalisierung von Chlor- und Bromaromaten.<sup>[68b]</sup>

Die photokatalytisch erzeugten Phenylradikale wurden durch Borylierungs- bzw. Silylierungsmittel funktionalisiert oder zur aromatischen Kupplung mit einem großen Überschuss (Hetero-)Aromat genutzt. Im Gegensatz zum oben aufgeführten oxidativen Ansatz auf Abbildung 17, bei welchem Wasserstoffentwicklung durch Zugabe von Essigsäure zur Kathodenkammer als Gegenreaktion auftrat, wurde hier eine Zink-Opferanode verwendet.<sup>[68b]</sup> Beide Reaktionen wurden zudem mit konstanter Zellspannung durchgeführt, wobei die Zellspannung ein wenig aussagekräftiger Parameter ist, da sie sowohl von beiden Elektrodenpotentialen als auch von Ohm'schen Spannungsverlusten durch Elektrodenabstand, Separatormaterial, Elektrolytleitfähigkeit etc. abhängt.<sup>[21]</sup> In beiden Studien wurden die verwendeten Zellspannungen auf Basis der zuvor bestimmten Redoxpotentiale unter Berücksichtigung des Spannungsabfalls so gewählt, dass ein einfacherer Reaktionsaufbau mit Zweielektrodenanordnung realisiert werden konnte.<sup>[68]</sup> Ein weiteres vergleichendes Beispiel für die Ähnlichkeit zwischen von conPET und e-PRC findet sich in Kapitel 1.4.2.

Neben e-PRC sind weitere Konzepte zur Umsetzung von Elektrophotokatalyse bekannt. Während bei conPET und e-PRC der Katalysator in seiner ursprünglichen Form bereits durch die anschließende Reaktion mit einem Edukt wiedergewonnen wird, erfordert die homogene Photoredoxkatalyse zur Regeneration des Katalysators nach erfolgtem Elektronentransfer ein Opferreagenz. Dieses kann ebenfalls durch einen elektrochemischen Redoxprozess ersetzt werden, um die Reaktionsbedingungen kostengünstiger und ärmer an Nebenreaktionen sowie Abfällen zu gestalten.<sup>[66]</sup> Ebenso besteht die Möglichkeit der entkoppelten Photoelektrochemie, wobei der elektrochemische Prozess unabhängig vom photochemischen Reaktionsschritt abläuft.<sup>[70]</sup> Darüber hinaus gibt es Studien zur Grenzflächen-Photoelektrochemie, die durch Zusammenspiel von photochemischer Anregung und einem angelegten Potential funktioniert. Dies lässt sich mittels Photoelektroden realisieren, wird allerdings nicht weiter Bestandteil dieser Arbeit sein.<sup>[9a,66,71]</sup>

## 1.4. Stand der Technik zu den untersuchten Systemen

Die im Rahmen dieser Arbeit behandelten (photo)katalytischen Systeme werden im Folgenden kurz eingeführt und aktuelle Trends mit Bezug zu den durchgeführten Studien erläutert. Dies umfasst die beiden metallfreien Organokatalysator-Plattformen der Phenanthro[9,10-*d*]-imidazole und Naphthalindiimide, sowie deren bereits bekannte Anwendungen in der organischen Elektrosynthese und Photoredoxkatalyse. Außerdem werden bisherige Entwicklungen zur Newman-Kwart-Umlagerung (NKR) betrachtet. Darüberhinausgehende Anwendungen werden nicht weiter ausgeführt.

### 1.4.1. Phenanthro[9,10-*d*]imidazole in der Elektrokatalyse

Eine Gruppe häufig verwendeter Mediatoren für oxidative Prozesse in der organischen Elektrosynthese bilden die Triarylamine **44**.<sup>[72]</sup> Allerdings unterliegen diese der Limitierung geringer Stabilität des korrespondierenden Radikalkations, wodurch intermolekulare Kupplungsreaktionen ermöglicht werden, die die Reversibilität des Mediators beschränken und somit höhere Katalysatormengen erfordern. Um dies zu umgehen, müssen die *para*-Positionen der aromatischen Ringe gezielt durch Substituenten blockiert werden. Durch Austausch der Aminfunktion durch Imidazol (Abbildung 19, **45**) konnten Little *et al.* die Stabilität des gebildeten Radikalkations signifikant erhöhen und die Reversibilität verbessern.<sup>[73]</sup> Darüber hinaus ist die Synthese der Triarylimidazole leichter. Mittels Funktionalisierung der aromatischen Ringe durch elektronenschiebende oder -ziehende Substituenten konnten die Redoxpotentiale gezielt beeinflusst werden, um eine Anpassung an verschiedene Reaktionsbedingungen zu ermöglichen. Die Oxidation der Triarylimidazole (**45**) verläuft quasi- und nicht vollständig reversibel und der Einfluss von Substituenten auf das Oxidationspotential ist durch die Drehung der Aromaten aus der Ebene heraus limitiert. Eine weitere Modifikation mittels Anellierung zweier aromatischer Ringe, wodurch eine planare polyzyklische aromatische Struktur geschaffen wurde, brachte weitere Stabilität und eine vollständig reversible Oxidation des gebildeten Phenanthro[9,10-*d*]imidazols **46**.<sup>[74]</sup>

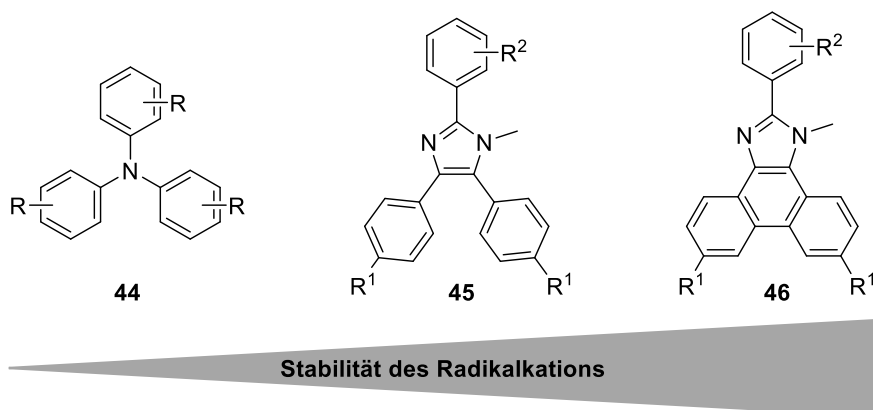


Abbildung 19. Strukturen von Triarylammin **44**, Triarylimidazol **45** und Phenanthro[9,10-*d*]imidazol **46**.

Verschiedene Substituenten ermöglichten eine Verschiebung des Oxidationspotentials über einen Bereich von 0,50 V und erlauben damit eine Anpassung des Mediators an die gewünschte Reaktion. Vorhersagen über die Oxidationspotentiale wurden durch elektroanalytische Studien und computergestützte Simulationen ermöglicht. Durch selektive Oxidation von 4-Methoxybenzylalkohol **47** zum korrespondierenden Benzaldehyd **48** (Abbildung 20, links) unter potentiostatischen Bedingungen in einer geteilten Zelle konnte die Anwendbarkeit als Mediator nachgewiesen werden. Dabei wurde bei einem Potential von 0,23 V unterhalb des Oxidationspotentials des Edukts gearbeitet. Die Massenbilanz der Reaktion konnte durch Rückgewinnung von verbliebenem Edukt weitgehend geschlossen werden, eine Überoxidation zur korrespondierenden Benzoesäure wurde nicht beobachtet.<sup>[74]</sup>

Immobilisierung des Mediators **46**<sup>IM</sup> mittels *Click*-Chemie auf der Oberfläche von Glaskohlenstoffelektroden (GK) führte zu deutlicher Erhöhung der Stabilität des Mediators und erlaubte die Verwendung einer ungeteilten Elektrolysezelle (Abbildung 20, rechts). Neben der Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch beschleunigten Elektronentransfer, konnte eine höhere Wechselzahl (TON, engl. *turnover number*) erreicht werden.<sup>[75]</sup>

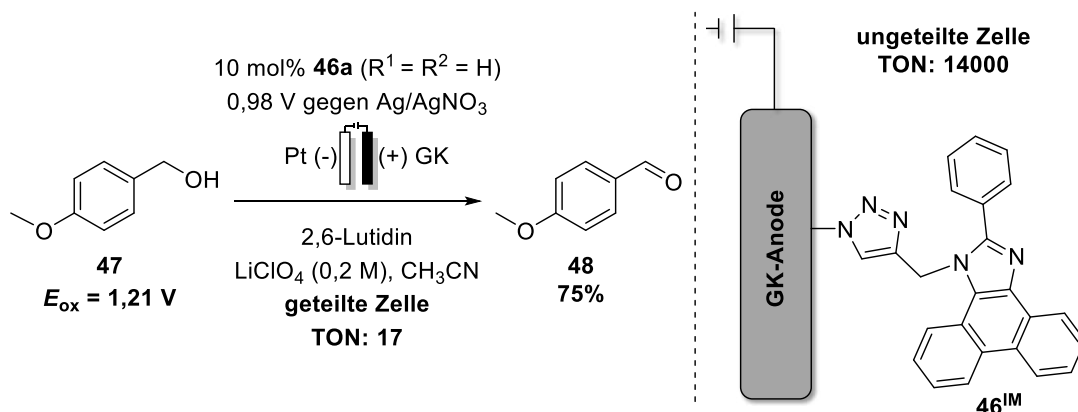


Abbildung 20. Mediierte Oxidation von Benzylalkohol **47** zum korrespondierenden Benzaldehyd **48** mittels gelöstem **46a** (links) und Immobilisierung von **46<sup>IM</sup>** auf der Anode (rechts).<sup>[74-75]</sup>

Außerhalb der Elektrosynthese sind Phenanthro[9,10-*d*]imidazole (**46**) aufgrund ihres ausgedehnten  $\pi$ -Elektronensystems und den damit assoziierten photophysikalischen Eigenschaften erfolgsversprechend für Anwendungen in der Photoredoxkatalyse<sup>[76]</sup> und Optoelektronik. In unterschiedlichen Farben emittierende OLEDs, LECs sowie Farbstoffsolarzellen auf Basis des Strukturmotivs sind bereits bekannt.<sup>[77]</sup>

#### 1.4.2. Naphthalindiimide in der Photoredoxkatalyse und in der elektrochemischen Energiespeicherung

Naphthalindiimide (NDIs) sind eine interessante Stoffklasse elektronenarmer organischer Halbleiter mit breitem Anwendungsspektrum unter Anderem in der künstlichen Photosynthese, organischen Elektronik, sowie in der supramolekularen und medizinischen Chemie.<sup>[78]</sup> Durch das ausgedehnte  $\pi$ -System eignen sie sich analog zu ihren größeren Homologen, den Perylendiimiden, auch für photokatalytische Anwendungen.<sup>[79]</sup> Bardagi *et al.* untersuchten 2021 verschieden modifizierte NDIs als Katalysatoren für conPET- bzw. e-PRC-Prozesse (siehe Kapitel 1.3).<sup>[80]</sup>

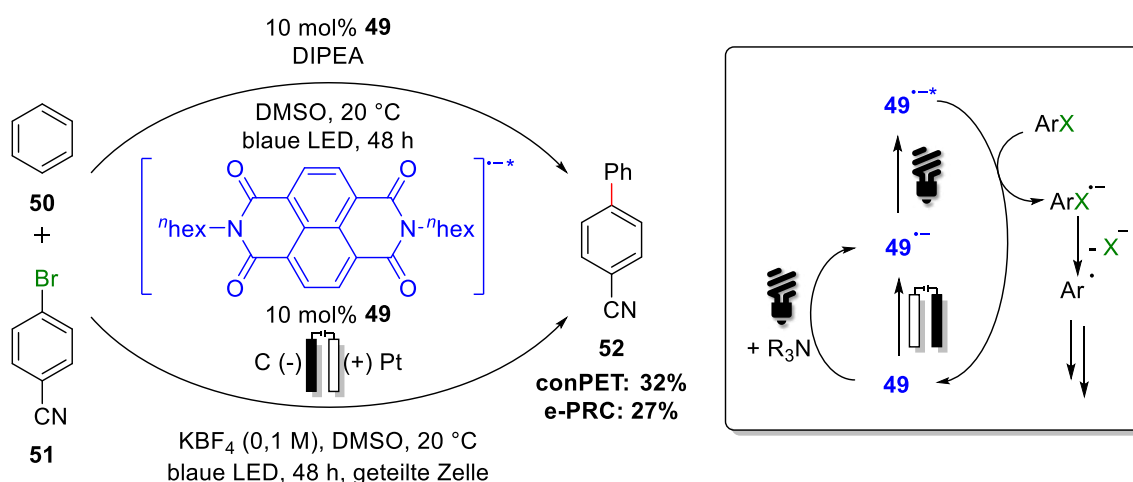


Abbildung 21. Vergleich zwischen conPET- und e-PRC-Prozess am Beispiel der Synthese von 4-Cyan-1,1'-biphenyl **52** unter Verwendung eines NDI Katalysators **49** mit mechanistischem Vorschlag.<sup>[80]</sup>

Das gelöste NDI **49** wird entweder photochemisch angeregt und oxidiert dann den Elektronendonator DIPEA oder das Radikalanion wird kathodisch durch heterogenen Elektronentransfer

erzeugt (Abbildung 21). Dieses absorbiert dann unter Bestrahlung ein Photon und erreicht so den angeregten Zustand  $49^{*-}$ , der die Reduktion des Bromaromaten **51** ermöglicht. Nach Eliminierung von Bromid reagieren diese dann in einer radikalisch-nukleophilen aromatischen Substitutionsreaktion mit im Überschuss zugesetztem Benzol (**50**). Im Vergleich zum conPET-Prozess wurde in der e-PRC-Reaktion weniger Benzonitril als Nebenprodukt gebildet (6%, conPET: 23%) und die Massenbilanz konnte vollständig durch Reisolieren des verbliebenen Edukts geschlossen werden.<sup>[80]</sup>

Des Weiteren sind photochemische Anwendungen durch Heterogenisierung von NDIs bekannt. So wurde von Han *et al.* die Synthese einer metallorganischen Gerüstverbindung (MOF) aus einem Pyridin substituierten NDI-Polymer mit eingeschlossenem Polyoxometallat  $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$  (**53**) beschrieben, mit welcher mittels kooperativer Katalyse effiziente conPET-Prozesse ermöglicht wurden. Dadurch konnten hauptsächlich elektronenarme halogenierte Aromaten (**54**) mit Ausbeuten von bis zu 96% dehalogeniert werden (Abbildung 22). Durch Verknüpfung mit einem katalytisch aktiven Cobaltzentrum und einem Aminorganokatalysator konnte darüber hinaus ein molekulares Gerüst erzeugt werden, das das Enzym Carboanhydrase imitieren soll und zur katalytische Kupplung von Kohlenstoffdioxid mit Epoxiden (**56**) genutzt wurde (bis zu 99% Ausbeute).<sup>[81]</sup>

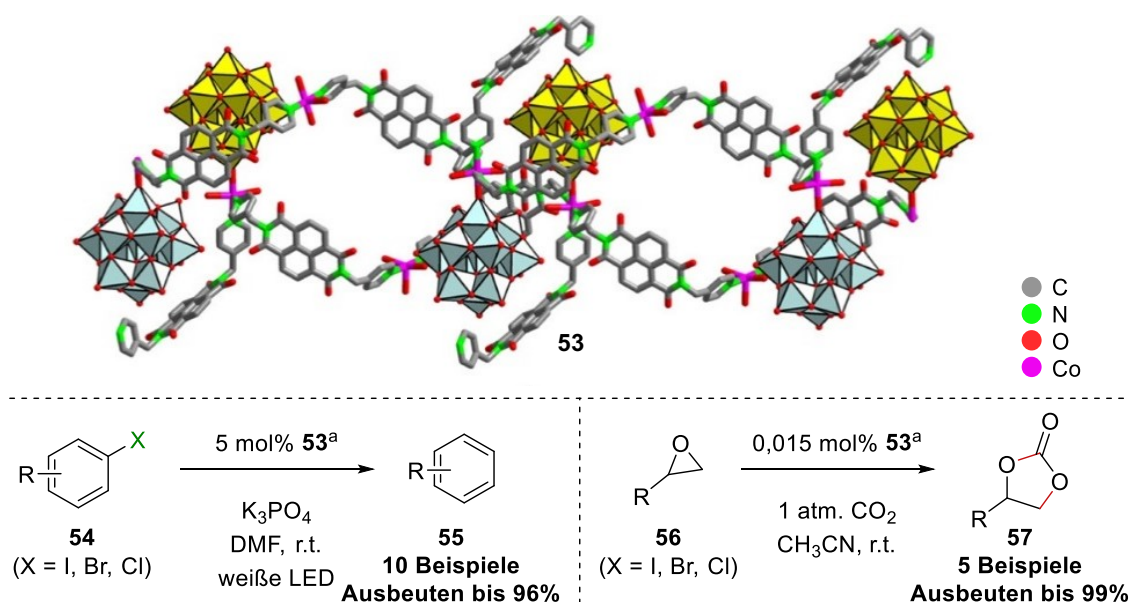


Abbildung 22. Oben: 2D-Netzwerk der cobaltverknüpften metallorganischen Gerüstverbindung ohne Aminorganokatalysator. Unten: Von **53** katalysierte reduktive Dehalogenierung (links) und Cycloaddition von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid (rechts). <sup>a</sup> Bezogen auf  $C_{120}H_{108}B_2N_{22}O_{102}CoW_{24}$ .<sup>[81]</sup>

Durch Kombination eines NDIs mit dem Polyoxometallat  $[W_{10}O_{32}]^{4-}$  konnten Cheng und Liu *et al.* ein anorganisch-organisches Hybridmaterial synthetisieren, das als Photokatalysator zur oxidativen Kupplung von Aminen unter milden Bedingungen eingesetzt wurde.<sup>[82]</sup> Weitere photochemische Anwendungen von NDIs finden sich in Polymersolarzellen, molekularen Sensoren und photokatalytischer Kohlenstoffdioxidreduktion.<sup>[83]</sup>

Die für eine effiziente Anwendung im conPET- bzw. e-PRC-Prozess notwendige hohe Stabilität und Reversibilität des Radikalanions des NDIs ermöglicht außerdem eine Verwendung dieser in Redoxflussbatterien.<sup>[84]</sup> Diese sind von hoher Bedeutung für die Speicherung überschüssig produzierten Stroms, da sie günstig umsetzbar und einfach skalierbar sind. Der Vorteil liegt darin, dass die gespeicherte Energiemenge hauptsächlich von

der Größe der Elektrolyttanks abhängig ist. Durch Verwendung organischer Redoxpaare können die Kosten gesenkt und seltene Metalle eingespart werden. Allerdings sind diese schwierig in wässrigen Elektrolyten zu lösen, die jedoch aufgrund niedrigerer Kosten und signifikant höherer Ionenleitfähigkeit bevorzugt sind.<sup>[85]</sup>

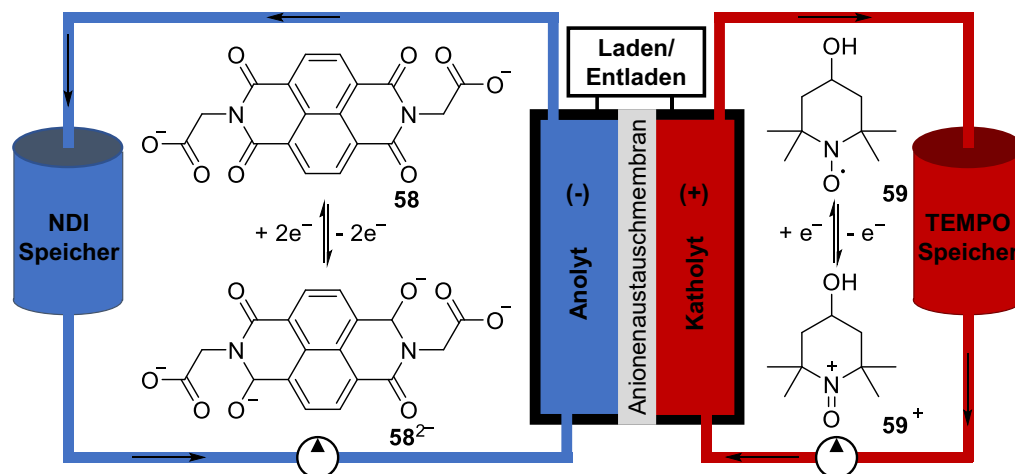


Abbildung 23. Redoxflussbatterie auf Basis eines wasserlöslichen NDIs **58** und 4-Hydroxy-TEMPO **59** zur reversiblen Energiespeicherung.<sup>[86]</sup>

Diesen Ansatz verfolgten Baik und Byon *et al.* bei der Untersuchung eines wasserlöslichen NDIs (**58**) in einer Redoxflussbatterie, das durch Zweielektronenreduktion reversibel zum Dianion umgesetzt werden kann, während die Oxidation von 4-Hydroxy-TEMPO (**59**) die Gegenreaktion darstellt (Abbildung 23). Als Elektrolyt dient eine pH-neutrale wässrige Kaliumchlorid Lösung, wobei die Kaliumionen das Dianion nach Aufladen der Batterie stabilisieren. Mittels eines Prototyps konnte eine gute Energieeffizienz bei nur 0,042% Kapazitätsverlust pro Tag demonstriert werden. Limitierung hinsichtlich der Kapazität der Batterie besteht weiterhin in der Löslichkeit des NDIs.<sup>[86]</sup>

### 1.4.3. Newman-Kwart-Umlagerung

Obwohl Thiophenole in der Natur nicht vorkommen, hat die Stoffklasse in vielen Anwendungen beispielsweise in der Agrarchemie, medizinischen Chemie, Ligandensynthese und supramolekularen Chemie Bedeutung erlangt.<sup>[87]</sup> Damit verbunden ist der steigende Bedarf an geeigneten Synthesemethoden für Thiophenole. Allerdings erfordern viele Verfahren Übergangsmetalle wie Kupfer, sowie spezielle oder hochreaktive und gefährliche Reagenzien wie Phosphorpentasulfid.<sup>[88]</sup> Ähnlichen Nachteilen unterliegt die Leuckart-Thiophenol-Reaktion, die ein instabiles Aryldiazoniumsalz als Edukt benötigt.<sup>[89]</sup> Dagegen verläuft die Newman-Kwart-Umlagerung, die 1966 unabhängig von Melvin Newman und Harold Kwart vorgestellt wurde, gänzlich metall- und additivfrei. Sie ist der Schlüsselschritt in einer 3-Stufen-Synthese ausgehend von den korrespondierenden Phenolen **60** (Abbildung 24). Das benötigte O-Arylthiocarbamatauxiliar **61** wird dabei mittels nukleophiler Substitution am *N,N*-Dialkylthiocarbamoylchlorid hergestellt. Im Anschluss an die Umlagerung kann das Thiophenol **63** durch basische Hydrolyse oder reduktive Eliminierung des *S*-Arylthiocarbamats **62** erhalten werden.<sup>[87]</sup>

Mittels thermischer Aktivierung verläuft die NKR als nukleophile *ipso*-Substitution in einem hochsiedenden Lösungsmittel oder lösungsmittelfrei bei 200 und 300 °C,<sup>[90]</sup> je nachdem, ob die Substituenten am Aromaten eine elektronenschiebende oder ziehende Wirkung ausüben.

Elektronenarme Aromaten reagieren dabei stärker elektrophil gegenüber dem nukleophilen Schwefelatom und lagern folglich bei niedrigeren Temperaturen um. Dies erfolgt über einen spirozyklischen Übergangszustand (**ÜZ1**), der sich zum thermodynamisch stabileren Produkt **62** hin öffnet. Allerdings limitiert die hohe thermische Aktivierungsbarriere (49 kcal mol<sup>-1</sup>, für R = 4-OMe)<sup>[30]</sup> mögliche Edukte, da diese unter den gegebenen Bedingungen stabil sein müssen, und kann somit zu unerwünschten Nebenreaktionen führen. Ebenso wird die Aufarbeitung durch die Verwendung hochsiedender Lösungsmittel erschwert.<sup>[87a]</sup>

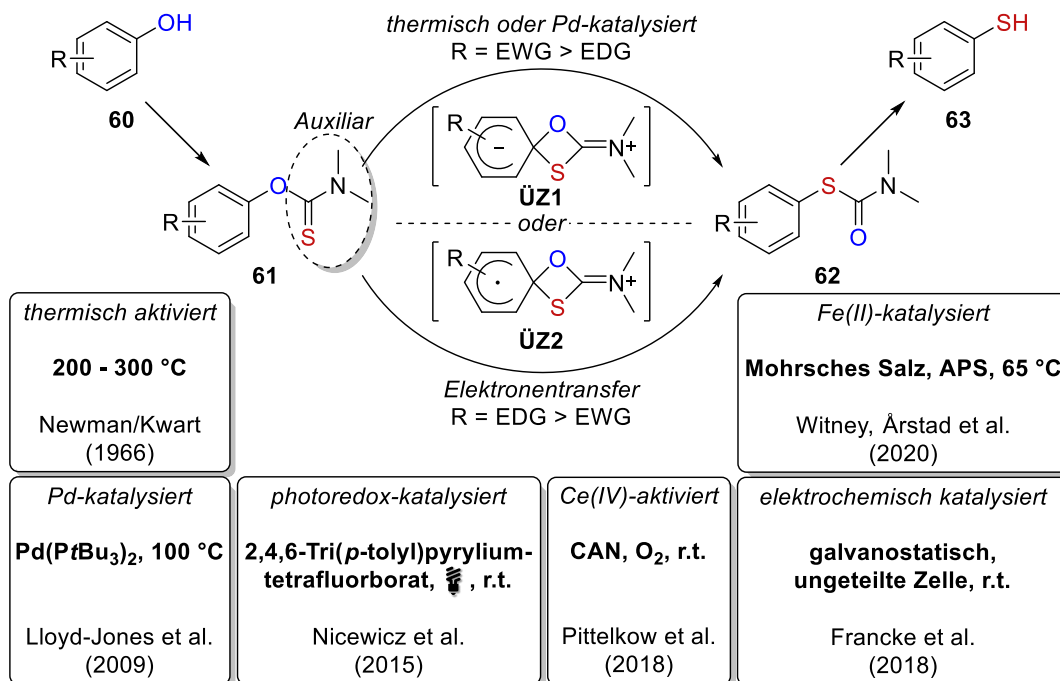


Abbildung 24. Synthese von Thiophenolen **63** aus Phenolen **60** mit Hilfe von Thiocarbamat Auxiliaren mittels Newman-Kwart-Umlagerung. Unterscheidung des Übergangszustands der verschiedenen Schlüsselentwicklungen nach Selektivität für elektronenarme (**ÜZ1**) oder -reiche (**ÜZ2**) Edukte.

Mittels Palladiumkatalyse konnte die benötigte Temperatur auf 100 °C gesenkt und die NKR an mehreren elektronenarmen und -reichen Thiocarbamaten durchgeführt werden.<sup>[91]</sup> Im Jahr 2015 wurde von Nicewicz *et al.* dann eine photochemische NKR-Methode mit invertierter Selektivität publiziert. Unter der Verwendung eines pyryliumbasierten homogenen Photokatalysators und einer blauen LED wurden gute bis exzellente Ausbeuten für elektronenreiche Thiocarbamate erzielt.<sup>[92]</sup> Mechanistisch wurde ein radikalkationischer Übergangszustand (**ÜZ2**) nach Oxidation von **61** vorgeschlagen. Dieser wurde in weiteren Studien spektroskopisch, kinetisch und mittels computergestützter Berechnungen genauer untersucht und mit der thermischen NKR verglichen.<sup>[93]</sup> Durch die Nutzung quantitativer Mengen von Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) gelang Pittelkow *et al.* die Umlagerung mit identischer Selektivität, allerdings beschränkt auf stark verdünnte Lösungen. Mit Luftsauerstoff als terminalem Oxidationsmittel konnte die NKR außerdem mit katalytischer Menge CAN (5 - 10 mol%) durchgeführt werden.<sup>[94]</sup> Ebenfalls durch chemische Reagenzien initiiert beschrieben Witney, Årstad *et al.* in 2020 eine Methode mit Mohrsches Salz als Katalysator und Ammoniumpersulfat (APS) als stöchiometrisches Oxidationsmittel. Diese ist im Grammaßstab skalierbar und liefert bei Temperaturen zwischen 45 - 60 °C hohe Ausbeuten für ebenfalls elektronenreiche Thiocarbamate.<sup>[95]</sup> Während all diese Methoden auf homogenem Elektronentransfer beruhen, wurde in 2018 von Francke *et al.* eine elektrochemische NKR auf Basis eines heterogenen

Elektronentransfer veröffentlicht. Diese wurde durch anodische Oxidation unter galvanostatischen Bedingungen in einer quasi-geteilten Zelle durchgeführt und erfordert in vielen Fällen nur substöchiometrische Mengen an elektrischer Ladung. Dies bedeutet, dass die beteiligten Elektronen und Löcher die Umlagerung katalysieren (elektrochemische Katalyse, siehe Kapitel 1.1.2).<sup>[27a]</sup> Bereits bei Raumtemperatur konnte eine große Substratbreite demonstriert und darüber hinaus bei Temperaturen von 58 °C auch einige weniger elektronenreiche Thiocarbamate umgelagert werden.<sup>[96]</sup> Allerdings ist die elektrochemische NKR in der Batch-Zelle auf einen Elektrolyten bestehend aus HFIP und Leitsalz beschränkt. Auf letzteres konnte durch die Anwendung eines Durchflussreaktors verzichtet werden, da eine ausreichende Leitfähigkeit durch den geringen Elektrodenabstand und die erzeugten ionischen Spezies sichergestellt wurde. In einer weiteren elektroanalytischen und computer-simulationsgestützten Studie konnte der Radikalkationenmechanismus letztlich bestätigt werden.<sup>[30]</sup>

Wenger *et al.* ermöglichten die NKR mithilfe ihres Katalysatorsystems initiiert durch rotes Laserlicht (Abbildung 25). Dabei erreichten sie die benötigte Energie für die Oxidation von **61a** durch Triplett-Triplett-Annihilation, die zur Photonen-Hochkonversion des Annihilators **37** in einen energetisch höher liegenden Singulett-Zustand. Ein Osmium-Bipyridin-Komplex **64** diente als Sensibilisator, der das rote Licht absorbierte und mittels Interkombination einen Triplett-Zustand erreichte. Aus diesem erfolgte ein Triplett-Triplett-Energietransfer zu **37**, welches anschließend mit einem zweiten triplettangeregten Molekül **37** durch Triplett-Triplett-Annihilation reagierte. Dabei gelangt ein Molekül wieder in den Grundzustand, während im Zweiten ein höher liegender Singulett-Zustand erreicht wird.<sup>[97]</sup>

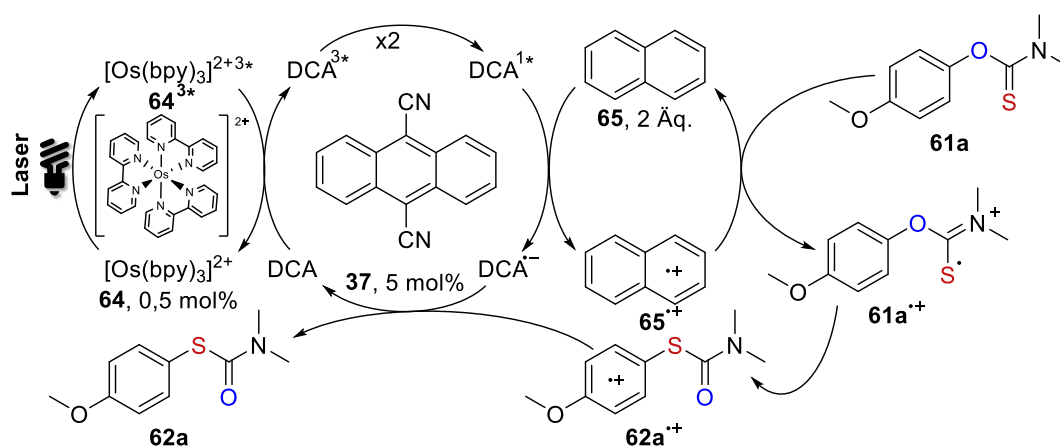


Abbildung 25. Durch rotes Laserlicht initiierte und durch Photonen-Hochkonversion ermöglichte NKR mit Naphthalin (**65**) als Co-Katalysator.<sup>[97]</sup>

Für die Reaktion mussten außerdem Naphthalin (**65**), welches als Co-Katalysator wirkt, und Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Additive hinzugegeben werden. Durch gepulste Laserexperimente und transiente UV/VIS-Absorptionsspektroskopie konnte gezeigt werden, dass Naphthalin (**65**) letztendlich das Edukt **61a** oxidiert, während das Radikalkation von **62a** durch Elektronentransfer mit dem Radikalanion von **37** zum Produkt **62** reagiert. Es wurde eine Ausbeute von 88% erzielt, allerdings erst nach vierzehntägiger Bestrahlung. Dies führen die Autoren auf einen Deaktivierungsmechanismus durch Elektronentransfer von  $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (**64**) auf das Naphthylradikalkation (**65<sup>•+</sup>**) zurück.<sup>[97]</sup> Somit verdeutlicht die Studie sehr anschaulich das Konzept der Photonen-Hochkonversion, eignet sich aufgrund der enormen Reaktionszeiten und der Vielzahl an Additiven allerdings weniger als synthetische Alternative.

## 2 Motivation der Arbeit

---

Die hohe Bedeutung neuer, effizienter und nachhaltiger Verfahren wurde zuvor dargelegt und ebenso Möglichkeiten aufgezeigt, die Elektrosynthese und Photokatalyse in diesem Kontext bieten. Oftmals allerdings werden beide Felder unabhängig voneinander betrachtet und synthetische bzw. analytische Methoden nicht übergreifend angewandt. Nicht zuletzt neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Elektrophotokatalyse haben jedoch deutliche Gemeinsamkeiten aufgezeigt und sollten als Beweis für die Möglichkeit eines erfolgreichen Zusammenspiels beider Disziplinen gesehen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden weitere Synergien aber auch Unterschiede herausgearbeitet, analytische Methoden aus beiden Feldern kombiniert und zur besseren Verknüpfung von Elektro- und Photokatalyse eingesetzt. Dazu sollen die drei zuvor eingeführten Systeme der Phenanthro[9,10-*d*]imidazole (Kapitel 1.4.1), Naphthalindiimide (Kapitel 1.4.2), sowie die Newman-Kwart-Umlagerung (Kapitel 1.4.3) betrachtet werden. Auf Grundlage bereits existierender Anwendungen sollen komplementäre Methoden entwickelt bzw. photophysikalische und elektrochemische Eigenschaften der verwendeten Katalysatoren bestimmt werden.

Im ersten Teil soll der Transfer eines Elektromediators in die homogene Photokatalyse untersucht und mit analytischen Methoden ein generalisiertes Vorgehen dafür geschaffen werden. Es ist geplant, einen Präzedenzfall für die Nutzbarmachung von Elektromediators in der Photoredoxkatalyse zu schaffen, um das Portfolio an verfügbaren Photokatalysatoren zu erweitern. Erarbeitet werden soll dies am Modell der Phenanthro[9,10-*d*]imidazole, die als Elektromediators bereits etabliert sind und einen Vorreiter für weitere Transfers darstellen sollen. Das Strukturmotiv lässt sich durch verschiedene Substituenten modifizieren, wodurch eine Serie potenzieller Katalysatoren entsteht, die miteinander verglichen werden sollen. Abschließend soll der vielversprechendste Katalysator in photokatalytischen Anwendungen evaluiert werden. Die zweite Studie soll eine computergestützte Simulationsmethode behandeln, mithilfe derer die Lebenszeiten angeregter Zustände in Radikalanionen bestimmt werden sollen. Da diese Lebenszeiten experimentell aufwendig zu bestimmen sind, soll diese Methode ein einfaches und zuverlässiges Konzept bieten, das zur Evaluierung von Radikalanionenphotokatalysatoren in conPET- und e-PRC-Prozessen genutzt werden kann. Die Vorhersage von Redoxpotentialen des angeregten Zustands soll mit derselben Methode ebenfalls erreicht werden. Eine Serie *N*-substituierter Naphthalindiimide soll dazu als Modell dienen, anhand dessen berechnete und experimentelle Daten verglichen werden können. Dafür sollen die Lebenszeiten für einige dieser Derivate experimentell mittels Ultrakurzzeit-spektroskopie bestimmt werden. Die Genauigkeit der ermittelten Werte für einige weitere Radikalanionen soll durch einen Vergleich mit Literaturwerten evaluiert werden. Die dritte Studie betrachtet die Newman-Kwart-Umlagerung, die um eine heterogen photokatalytische Methode ergänzt werden soll. Diese soll durch heterogenen Elektronentransfer eingeleitet werden, wodurch die Vorteile der heterogenen Katalyse gegenüber Verfahren in homogener Phase genutzt werden sollen. In Kombination mit milder Reaktionsführung soll dadurch eine attraktive Synthesemethode geschaffen werden. Es ist geplant, durch Kontrollexperimente und mechanistische Studien Einblicke in die Reaktion zu erhalten und diese mit bereits bestehenden Methoden zu vergleichen. Besonders im Hinblick auf den Radikalkationenmechanismus, der zuvor bereits mittels elektroanalytischen Methoden untersucht wurde. Durch ein breites Substratspektrum soll die Anwendbarkeit und Praktikabilität experimentell evaluiert werden.

## 3 Diskussion der Ergebnisse

---

Im Folgenden werden die drei zuvor genannten Fallstudien genauer beschrieben. Dazu werden die wichtigsten Erkenntnisse aus den jeweiligen Publikationen herausgearbeitet und in den aktuellen Stand der Technik eingeordnet. Die ersten beiden Studien zeigen verschiedene Möglichkeiten zur elektrochemischen und photophysikalischen Charakterisierung von Photokatalysatoren und Elektromediatoren auf, wodurch neue interdisziplinäre Anwendungen für diese erschlossen werden. Darüber hinaus werden generalisierte Vorgehensweisen erarbeitet, die zur Evaluation geeigneter Katalysatorsysteme verwendet werden können. Im Gegensatz dazu wird in der dritten Studie mit der Newman-Kwart-Umlagerung eine spezifische Reaktion betrachtet, die auf Grundlage einer elektrochemischen Methode um ein photokatalytisches Verfahren erweitert wird. Die Besonderheit dabei ist es, dass Elektronen und Löcher bei beiden Methoden zur Umsetzung der Newman-Kwart-Umlagerung als Katalysatoren fungieren,<sup>[27a,28]</sup> während sich die Art der Erzeugung dieser ändert.

### 3.1. Konzept zur Nutzung von Elektromediatoren in der Photokatalyse

Sowohl in der indirekten Elektrolyse als auch in der Photoredoxkatalyse wird der verwendete Mediator durch den Eintrag von Energie aktiviert und reagiert in Folge mit den Reaktanten.<sup>[10]</sup> Für eine erfolgreiche Katalyse ist dabei wichtig, dass die auftretenden Intermediate stabil sind und somit Zersetzung des Mediators vermieden wird. Trotz diesen und weiteren Gemeinsamkeiten in Bezug auf die Verwendung von Mediatoren ist der Transfer dieser zwischen den Disziplinen bisher eine Seltenheit. Eines der wenigen Beispiele ist das organische Oxidationsmittel DDQ, welches als oxidativer Mediator in indirekter Elektrolyse und Photoredoxkatalyse verwendet wurde.<sup>[98]</sup> Dabei sind die Vorteile einer Adaptation gegenüber einer kompletten Neuentwicklung offensichtlich. Zum einen existiert bereits ein breites Portfolio an Mediatoren für beide Disziplinen mit etablierten Syntheseprotokollen oder ggf. sind sie bereits kommerziell erhältlich. Zum anderen sind bereits Vorarbeiten und Daten zur Stabilität von Intermediaten verfügbar. Bei einem erfolgreichen Transfer wird außerdem die Bedeutung eines Mediators erhöht und um neue Reaktionen ergänzt.<sup>[76]</sup>

Obgleich es genügend Vorteile für den Transfer von Elektromediatoren in die Photokatalyse gibt, müssen dennoch einige Voraussetzungen erfüllt werden:<sup>[76,99]</sup>

- I. Der Mediator sollte eingestrahktes Licht im sichtbaren oder nahen UV-Spektrum absorbieren, um unerwünschte Nebenreaktionen durch direkte UV-Absorption des Edukts zu vermeiden.
- II. Der angeregte Singulett-Zustand des Mediators muss langlebig genug für eine effiziente Reaktion mit dem gewünschten Edukt sein.
- III. Sowohl Elektronentransfer mit der Elektrode als auch Fluoreszenzlöschung nach Photoanregung sollten zum gleichen Radikalion führen.
- IV. Dieses Radikalion muss genügend Stabilität aufweisen, um wieder zum neutralen Ausgangsmediator regeneriert werden zu können.
- V. Die Energie des angeregten Zustands muss ausreichend sein, um der gewünschten Reaktion genügend Triebkraft zu verleihen.

Als Modellmediator zur Demonstration eines allgemeingültigen Konzeptes wurde eine Serie von Phenanthro[9,10-*d*]imidazolen (**46**) gewählt, die bereits als Elektromediatoren bekannt sind (siehe Kapitel 1.4.1).<sup>[74]</sup> Diese sind an zwei verschiedenen Stellen ( $R^1$  und  $R^2$ ) einfach modifizierbar, wodurch Substituenteneffekte beobachtet

und deren Auswirkungen auf die Eignung der Mediatoren als Photokatalysator demonstriert werden können. Durch unterschiedliche Kombinationen aus elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten konnten so insgesamt acht verschiedene Derivate untersucht werden. Um die ersten beiden oben genannten Voraussetzungen zu erfüllen, wurden zuerst die Absorptions- und Emissionseigenschaften dieser untersucht (Abbildung 27, links). Je nach Substitutionsmuster wurden dabei Maxima ( $\lambda_{\text{abs}}$ ) zwischen 359 und 386 nm beobachtet, wobei die mit elektronenschiebenden Methoxygruppen substituierten Derivate (**46f-h**) eine bathochrome Verschiebung und somit geringe Absorption bei einer Wellenlänge über 400 nm zeigten. Dadurch erscheinen diese und insbesondere **46h** als die geeignetsten Kandidaten, da sie die Verwendung kommerziell erhältlicher, leistungsstarker violetter LEDs erlauben. Darüber hinaus konnte die Fluoreszenz der Derivate **46b**, **46c** und **46e-h** beobachtet werden, was die Population eines angeregten Singulett-Zustandes unter Bestrahlung beweist. Dagegen fluoreszierten **46a** und **46d** nicht, was auf die Bromatome als  $R^1$  zurückzuführen ist. Diese erhöhen die Spin-Bahn-Kopplung zwischen Singulett- und Triplett-Zustand, wodurch eine schnelle Interkombination stattfindet, die mit bedeutendem Energieverlust verbunden ist.<sup>[100]</sup>

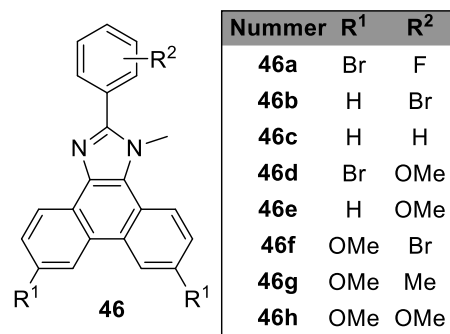


Abbildung 26. In der Studie untersuchte Phenanthro[9,10-*d*]imidazole.

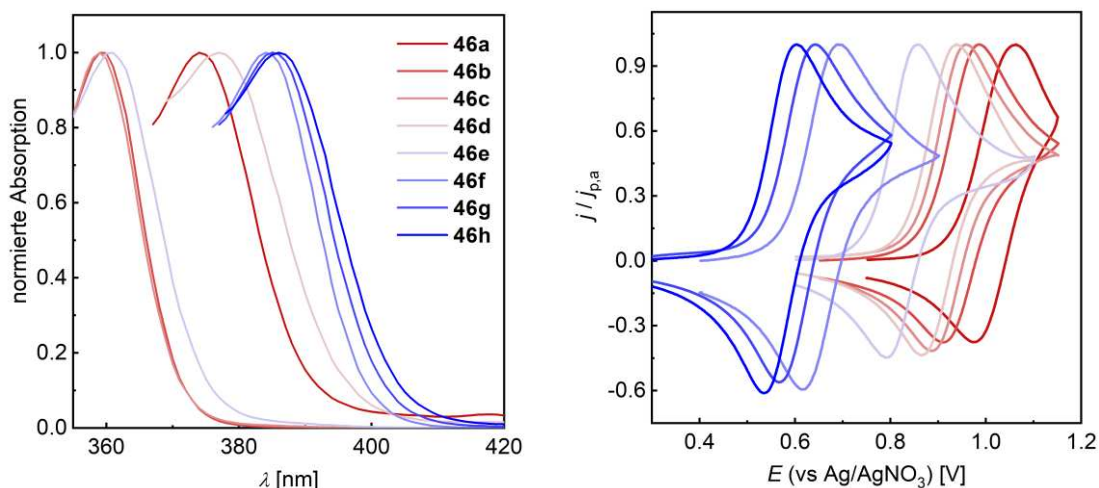


Abbildung 27. Absorptionsspektren von **46a-h** gemessen in Acetonitril (0,1 mM,  $d = 1$  cm, links) und Cyclovoltammogramme von **46a-h** bei einem Vorschub von  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (rechts). Bedingungen: 0,1 M  $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$  in Acetonitril, Arbeitselektrode: Glaskohlenstoff, Referenzelektrode: Ag/0,01 M  $\text{AgNO}_3$ .<sup>[76]</sup>

Dadurch sind diese Derivate im angeregten Zustand schlechtere Reduktionsmittel als die anderen im angeregten Singulett-Zustand.<sup>[101]</sup> In Konsequenz konnte für **46a** und **46d** auch keine dynamische Fluoreszenzlöschung nach Stern und Vollmer gemessen werden, um die Interaktion des angeregten Zustandes mit Eduktmolekülen zu beurteilen.<sup>[35a,102]</sup> Im nächsten Schritt wurden die Redoxpotentiale der untersuchten Phenanthro[9,10-*d*]imidazole mittels Cyclovoltammetrie bestimmt. Diese liegen im oxidativen Bereich ( $E_{P/2}(\mathbf{46}/\mathbf{46}^{+\cdot})$ ) zwischen

0,54 V und 0,98 V (Abbildung 27) und korrelieren linear mit der Summe der Sigma-Hammett Konstanten  $\sum\sigma^+$ . Diese deutlichen Unterschiede von bis zu 0,50 V sind auf die zuvor bereits genannten Substituenteneffekte zurückzuführen, die eine Anpassung des Mediators an die gewünschten Reaktionsbedingungen erlauben. Im reduktiven Bereich ( $E_{P/2}(\mathbf{46}/\mathbf{46}^{\cdot-})$ ) variieren die Potentiale zwischen -2,18 V und -2,85 V, wobei die bromhaltigen Derivate bei deutlich weniger negativen Potentialen reduziert werden.<sup>[76]</sup> Diese Beobachtung ist vermutlich auf die reduktive Dehalogenierung der jeweiligen Derivate zurückzuführen.<sup>[103]</sup> Mithilfe der Berechnung von  $E^*$  nach Rehm und Weller (Gleichung (1)) konnten aus den Potentialen des Grundzustandes und der Energie des ersten angeregten Singulett-Zustandes  $\varepsilon(0,0)$ , welche aus dem Schnittpunkt des normierten Absorptions- mit dem normierten Emissionsspektrum bestimmt wurde, die Redoxpotentiale des angeregten Zustandes von  $\mathbf{46}$  ( $E^*(\mathbf{46}^*/\mathbf{46}^{\cdot+})$ ) und  $E^*(\mathbf{46}^*/\mathbf{46}^{\cdot-})$ ) abgeschätzt werden.<sup>[104]</sup>

$$E_{\text{ox}}^* = E_{P/2}(\text{ox}) - \varepsilon(0,0) \text{ bzw. } E_{\text{red}}^* = E_{P/2}(\text{red}) + \varepsilon(0,0) \quad (1)$$

Anhand dieser konnten die Derivate von  $\mathbf{46}$  im angeregten Zustand als moderate Oxidationsmittel, aber starke Reduktionsmittel identifiziert werden. Besonders traten dabei die Derivate  $\mathbf{46f-h}$  mit Potentialen von -2,45 V bis -2,47 V hervor.<sup>[76]</sup> Des Weiteren konnte mithilfe der Methode von Nicholson und Shain die Reversibilität der Redoxpaare durch Bildung des Peakstromverhältnisses von Oxidation und Reduktion  $|j_{p,c}/j_{p,a}|$  aus den Cyclovoltammogrammen extrahiert werden.<sup>[105]</sup> Aus diesen war ersichtlich, dass elektronenschiebende Substituenten, insbesondere die Methoxygruppen, eine stabilisierende Wirkung auf das gebildete Radikalkation ausüben und somit die chemische Reversibilität des Elektronentransfers signifikant erhöhen. Daher spricht auch die als Kriterium IV geforderte Stabilität und Langlebigkeit des Radikalions ( $|j_{p,c}/j_{p,a}| = 0,96$ ) für das Derivat  $\mathbf{46h}$  als geeigneten Katalysator. Die Betrachtung der Radikalanionen ergab keine bzw. nur sehr geringe Reversibilität, weshalb davon auszugehen ist, dass diese nicht stabil sind und  $\mathbf{46}$  nur als reduktiver Photokatalysator geeignet ist. Dadurch wird die Voraussetzung III bestätigt, nach der sowohl bei der Elektro- als auch der Photokatalyse, das gleiche Radikalion intermediär auftreten muss, um einen erfolgreichen Transfer zu erreichen.<sup>[76]</sup>

Nach den erfolgten grundlegenden Betrachtungen der Eigenschaften der verschiedenen Derivate wurde die Dehalogenierung von Iodaromaten unter Bestrahlung mit einer violetten LED als Testreaktion ausgewählt, um die Interaktion der Katalysatoren mit möglichen Edukten zu untersuchen. Dabei wurde Tributylamin ( ${}^t\text{Bu}_3\text{N}$ ) als Opferreagenz zugegeben, um den Katalysator zu regenerieren und Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ) als Quelle für Wasserstoff, entweder in Form von Protonen oder durch Wasserstoffabstraktion.<sup>[40]</sup> Im ersten Schritt wurde dazu die dynamische Fluoreszenzlöschung (siehe Kapitel 1.2.1) nach Stern und Vollmer ( $K_{\text{SV}}$ ), sowie die bimolekulare Löschung ( $k_q$ ) unter Einbeziehung der Lebenszeiten des angeregten Zustands  $\tau$  von  $\mathbf{46}$  gemessen (Abbildung 28 und Gleichung (2)).<sup>[35a,102]</sup>

$$F_0/F - 1 = K_{\text{SV}} \cdot c(\text{Fluoreszenzlöschler}) = k_q \cdot \tau \quad (2)$$

Wie zuvor bereits evaluiert, musste eine effektive oxidative Fluoreszenzlöschung erreicht werden, um die Bildung des labilen Radikalanions zu verhindern. Dabei wurden ähnliche Trends für beide Verfahren erhalten, die analog zu den vorangegangenen Untersuchungen belegen, dass die elektronenreichen, in  $\text{R}^1$  methoxysubstituierten, Derivate  $\mathbf{46g+h}$  effektiver mit Iodbenzol interagieren ( $K_{\text{SV}} = 12,2$  und  $14,3$ ). Der Katalysator  $\mathbf{46h}$  mit der effektivsten

oxidativen Fluoreszenzlöschung durch Iodbenzol wurde daraufhin mit potenziellen reduktiven Löschern untersucht (Abbildung 28, rechts), wobei die reduktive Löschung zum instabilen Intermediat deutlich weniger effektiv ist ( $K_{SV} = 0,3$  für Tributylamin). Dies ist eine wichtige Voraussetzung, da sie die reduktive Löschung, welche zum labilen Intermediat und somit auch zur Zersetzung des Katalysators führt, unterdrückt.<sup>[76]</sup>

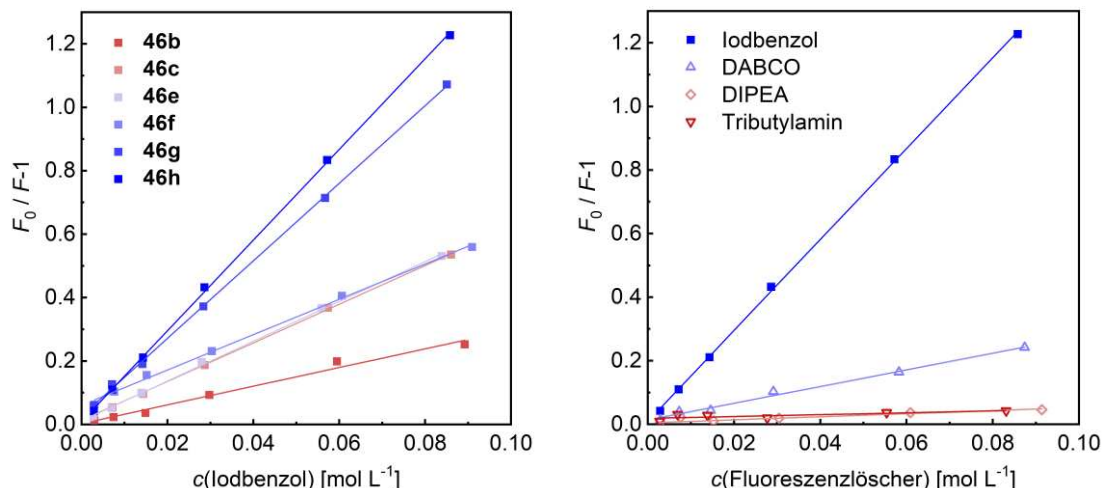


Abbildung 28. Stern-Volmer-Analyse der Fluoreszenzlöschung verschiedener Katalysatoren **46** durch Iodbenzol (links) und der Löschung für **46h** mit verschiedenen Löschern (rechts). Bedingungen:  $\lambda_{ex} = 385$  nm, Acetonitril, r.t., Argonatmosphäre.<sup>[76]</sup>

Bestätigt werden konnte das Ergebnis der Stern-Volmer-Analyse durch die Berechnung der Änderung der freien Enthalpie während des Elektronentransfers anhand der Gleichungen (3) und (4). Je negativer die Werte sind, desto höher ist die Triebkraft für den Elektronentransfer. Diese wird benötigt, damit der Elektronentransfer effektiv im Vergleich zur Strahlungsrelaxation (Fluoreszenz) ablaufen kann. Für **46b** wurde die niedrigste Enthalpieänderung ( $-5,5$  kcal mol<sup>-1</sup>) durch den Elektronentransfer auf Iodbenzol berechnet, während die Interaktion mit dem Opferreagenz Tributylamin eine Änderung von  $-13,3$  kcal mol<sup>-1</sup> erbrachte. Dadurch ist es wahrscheinlich, dass **46b** bevorzugt reduktive Fluoreszenzlöschung unterläuft und ungeeignet für die Verwendung als Photokatalysator ist. Dagegen weist **46h** eine deutlich größere Änderung der freien Enthalpie von  $-10,9$  kcal mol<sup>-1</sup> für Iodbenzol auf, bei gleichzeitig positivem Wert für die Fluoreszenzlöschung mit Tributylamin ( $3,1$  kcal mol<sup>-1</sup>). Im Vergleich dazu konnte für keinen Katalysator eine signifikante Triebkraft für die Dehalogenierung von Brombenzol bestimmt werden, weshalb darauf zu schließen ist, dass Brom- bzw. Chloraromaten von **46** nicht umgesetzt werden können.<sup>[76]</sup>

$$\Delta G_{ET} = zF [E_{P/2}(\mathbf{46}/\mathbf{46}^{\cdot+}) - E_{P/2}(E/E^{\cdot-})] - \varepsilon(0,0) \quad (3)$$

$$\Delta G_{ET} = zF [E_{P/2}(\mathbf{46}/\mathbf{46}^{\cdot-}) - E_{P/2}(E/E^{\cdot+})] + \varepsilon(0,0) \quad (4)$$

Durch UV/VIS-Spektroelektrochemie konnte darüber hinaus gezeigt werden, dass bei der Anregungswellenlänge von 405 nm auch das gebildete Radikalkation absorbiert, weshalb eine effektive Regenerierung des ungeladenen Grundzustands von **46** durch einen Überschuss an Opferreagenz notwendig ist, um die Konzentration von **46**<sup>·+</sup> gering zu halten.

Betrachtet man alle zuvor beschriebenen Analysen zusammen, so wird deutlich, dass innerhalb der untersuchten Derivate **46h** die eindeutig vielversprechendsten photophysikalischen

und physikochemischen Eigenschaften als neuer Photokatalysator mitbringt. Diese Vorhersage wurden mittels verschiedener Kontrolleexperimente an der Dehalogenierung von Iodanisol als Modellreaktion praktisch überprüft. Erfreulicherweise bestätigten diese Ergebnisse die erwarteten Reaktivitätstrends der einzelnen Katalysatoren **46**. Ferner konnte die Notwendigkeit von Opferreagenz und Ameisensäure überprüft und die Rolle dieser in der Reaktion mittels *deuterium labeling* Studien identifiziert werden.

Abschließend wurde anhand verschiedener Reaktionen die praktische Anwendung von **46h** getestet. Die Dehalogenierung verschiedener Iodaromaten (**66**) konnte dabei in guten bis hervorragenden Ausbeuten für zweiundzwanzig Beispiele demonstriert werden, wobei eine Vielzahl funktioneller Gruppen toleriert wurde (Abbildung 29, oben links). Durch Bestimmung der Quantenausbeute für die Dehalogenierung von Iodbenzol mit  $\Phi = 34\%$  mittels Ferrioxalat-actinometrie konnte die Initiierung einer Kettenreaktion durch **46h** ausgeschlossen werden und gleichzeitig eine effiziente Nutzung der eingestrahelten Photonen belegt werden.<sup>[35a,76,106]</sup>

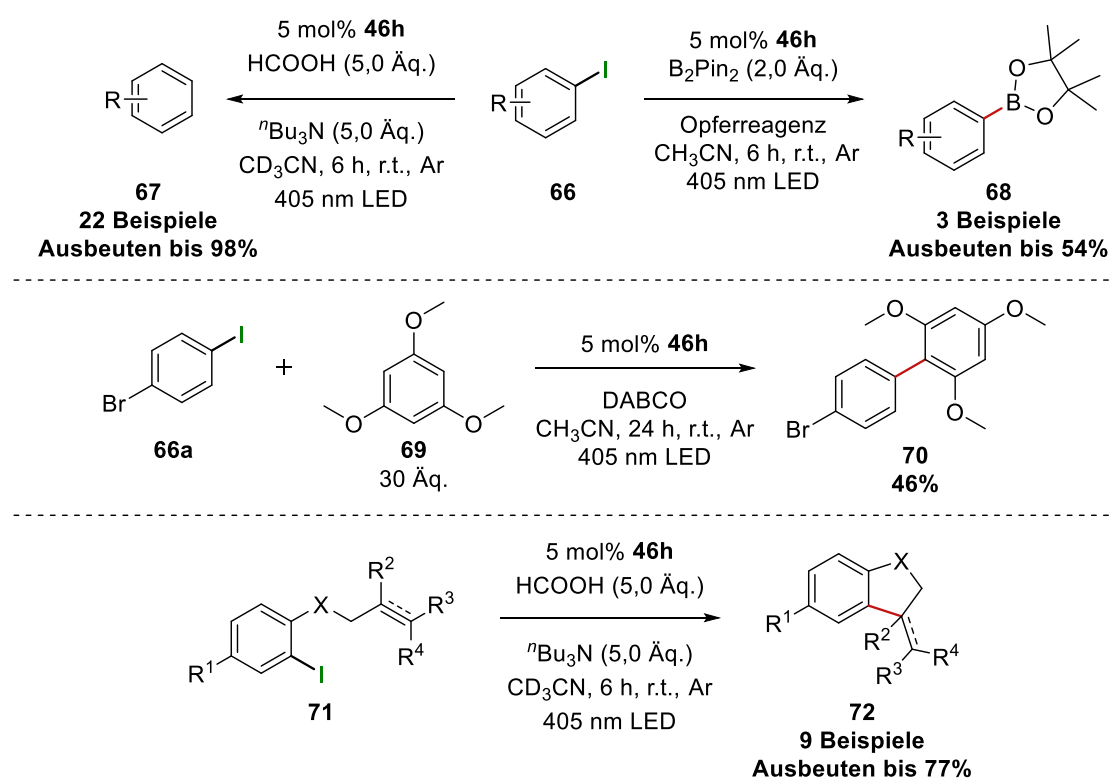


Abbildung 29. Reduktive Anwendungen von **46h** mit Dehalogenierung, Zyklisierung, Kreuzkupplung von Aromaten und Borylierung.<sup>[76]</sup>

Statt der einfachen Defunktionalisierung konnte unter Verwendung von **46h** darüber hinaus eine Borylierung an drei Beispielen (oben rechts) und ein weiteres Beispiel für eine aromatische Kreuzkupplung mit elektronenreichem 1,3,5-Trimethoxybenzol (**69**, mitte) gezeigt werden.<sup>[107]</sup> Mit neun weiteren Beispielen konnte die reduktive intramolekulare Zyklisierung von aromatischen Allylthern bzw. Allylaminen (**71**) in Ausbeuten bis zu 77% demonstriert werden.<sup>[41,108]</sup> Es ist zu beachten, dass bei allen Reaktionen vollständiger Umsatz des Edukts erreicht wurde und die zum Teil reduzierten Ausbeuten auf Nebenreaktionen, vor allem Dehalogenierung, zurückzuführen sind.<sup>[76]</sup>

Letztlich konnte dadurch ein Konzept zur systematischen Nutzbarmachung von Elektromediatoren entwickelt und getestet werden, dass als Blaupause für weitere Transfers dienen

kann. Die darin gezeigten Anwendungen bestätigen die Verwendbarkeit der Phenanthro[9,10-*d*]imidazole **46** für medierte Reaktionen sowohl in der Elektro- als auch in der Photochemie. Dabei ist besonders zu beachten, dass die Form des Energieeintrags entscheidend ist, ob der Mediator für oxidative (elektrochemisch) oder reduktive (photochemisch) Prozesse genutzt werden kann. Diese Nutzung ist vor allem für die Demonstration grundlegender Konzepte von Interesse, da für die gezeigten Reaktionen bereits eine Vielzahl effektiver Methoden zur Verfügung steht.

### 3.2. Untersuchungen zur Lebenszeit angeregter Zustände von radikal-anionischen Photokatalysatoren

Die Lebenszeit des angeregten Zustands  $\tau$  ist ein entscheidender Parameter bei der Entwicklung neuer Katalysatoren für die Photokatalyse inklusive der conPET- und e-PRC-Prozesse (vgl. Kapitel 1.3). Besonders in den beiden letztgenannten Fällen, bei denen Radikationen angeregt werden, sind geringe Lebenszeiten der beteiligten Dublett-Zustände auf der Pikosekundenzeitskala eine Limitierung, welche die Möglichkeit eines intermolekularen Elektronentransfers beeinträchtigt.<sup>[99,109]</sup> Im niedrigen Pikosekundenbereich liegende Lebenszeiten erfordern optimale Abstände der beteiligten Reaktionspartner zueinander, um einen Elektronentransfer zu ermöglichen.<sup>[110]</sup> Allerdings ergaben neuere Studien, dass bereits  $\tau = 160$  ps für einen effektiven Elektronentransfer auf Halogenaromaten unter diffusionskontrollierten Bedingungen ausreichend sind.<sup>[111]</sup> Jedoch existieren bisher nur wenige und oftmals ungenaue Verfahren zur Bestimmung der Lebenszeiten angeregter Zustände in Radikationen. Dies wird unter anderem dadurch begrenzt, dass Radikationen oftmals keine Fluoreszenzrelaxation zeigen, wodurch spektroskopische Methoden begrenzt werden. Darüber hinaus ist eine sorgfältige Präparation der Proben von besonderer Bedeutung, um fehlerhafte Ergebnisse auszuschließen.<sup>[112]</sup> Um Radikationen künftig vermehrt als Photokatalysatoren einsetzen zu können, fehlt es daher an einem tieferen Verständnis der Eigenschaften angeregter Radikationen.

Physikalisch ist die Lebensdauer des angeregten Zustands  $\tau$  abhängig von der Geschwindigkeit der strahlungslosen Relaxation ( $k_{nr}$ ) und der von strahlenden Prozessen ( $k_{rad}$ ), wobei letztere hauptsächlich durch Fluoreszenz bestimmt werden (vgl. Gleichung (5)). Die strahlungslosen Prozesse werden durch innere Umwandlung (IC) unter Erhalt der Multiplizität und durch Interkombination unter Inversion der Multiplizität dominiert.<sup>[113]</sup>

$$\tau = (k_{rad} + k_{nr})^{-1}; \quad \text{mit } k_{nr} = k_{IC} + k_{ISC} \quad (5)$$

Mittels der von Shuai *et al.* vorgestellten *thermal vibration correlation function* (TVCF) Geschwindigkeitstheorie wurde die Bestimmung beider Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{nr}$  und  $k_{rad}$ ) unter Berücksichtigung von Fermis goldener Regel in Kombination mit der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und zeitabhängigen DFT-Rechnungen ermöglicht.<sup>[114]</sup> Allerdings wurde dies bisher meist auf nicht-radikalische Moleküle und noch gar nicht auf Radikalanionen angewandt.<sup>[115]</sup> Durch Kombination dieser computerbasierten Methoden konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmals die Lebenszeiten angeregter Zustände in Radikalanionen berechnet und experimentell überprüft werden. Als Modellkatalysatoren wurden verschieden substituierte Naphthalindiimide gewählt (Abbildung 30, rechts), deren Anwendung als Katalysator in e-PRC-Prozessen bereits bekannt ist (siehe Kapitel 1.3 und 1.4.2).<sup>[80]</sup> Die Genauigkeit der

Methode wurde anschließend durch experimentelle Daten, aus der Literatur oder generiert mittels Ultrakurzzeitspektroskopie, evaluiert. NDI-2, 4, 5, 6 und 7 wurden elektrochemisch in die korrespondierenden Radikalanionen überführt und anschließend spektroskopisch unter Anregung bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 680$  nm, bei der die Analyten eine charakteristische  $D_0 \rightarrow D_1$  Absorptionsbande aufweisen, untersucht.

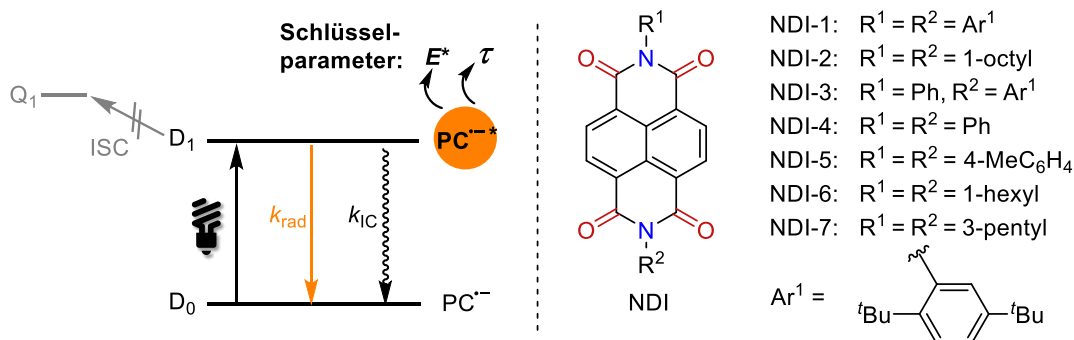


Abbildung 30. Schematische Darstellung der möglichen Relaxationsprozesse in angeregten Radikalanionen (links) und Strukturen der in der Studie verwendeten NDIs (rechts).<sup>[112]</sup>

Die Berechnung der photophysikalischen Eigenschaften der NDIs mittels zeitaufgelöster DFT-Rechnung wurde unter der Annahme durchgeführt, dass die Lebenszeiten des angeregten Zustands hauptsächlich von strahlungslosen inneren Umwandlungsprozessen dominiert werden. Diese beruht auf dem kleinen energetischen Abstand zwischen den Zuständen  $D_0$  und  $D_1$  von 1,46 - 1,58 eV, der Abwesenheit von Fluoreszenz durch die Radikalanionen und der geringen Wahrscheinlichkeit der Interkombination zu energiereicheren Quartett-Zuständen (Abbildung 30, links). Die Berechnungen ergaben eine um drei Größenordnungen höhere Geschwindigkeitskonstante für innere Umwandlung ( $k_{IC}$ ) verglichen mit den strahlenden Relaxationen ( $k_{rad}$ ), womit diese Annahme bestätigt werden konnte. In Konsequenz wurde  $\tau$  der NDIs aus der reziproken Geschwindigkeitskonstanten der inneren Umwandlung bestimmt, wodurch eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erreicht wurde.

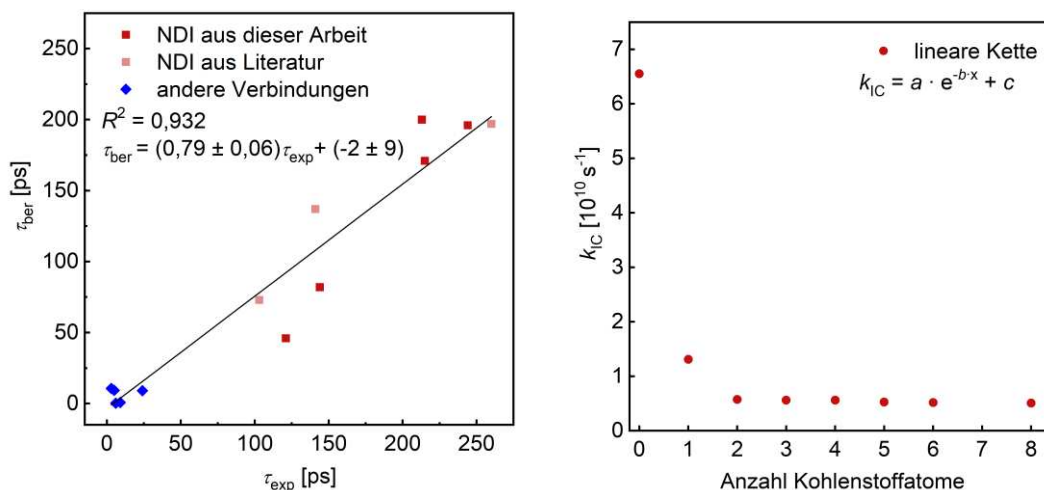


Abbildung 31. Korrelation zwischen den experimentellen (exp) und berechneten (ber) Lebenszeiten der angeregten Zustände mehrerer Radikalanionen (links). Exponentieller Abfall der inneren Umwandlungsgeschwindigkeit von NDIs mit zunehmender linearer Kettenlänge am Imidstickstoff (rechts).<sup>[112]</sup>

Auf Basis dieser Übereinstimmung wurde  $\tau$  für weitere Radikalanionen berechnet, für die experimentelle Werte bereits literaturbekannt waren. Diese umfassten neben Naphthalin-

monoimiden<sup>[109c]</sup> auch Pyromellitsäurediimide,<sup>[109b]</sup> Perylendiimide,<sup>[109b,111]</sup> Perylenmonoimide<sup>[109b]</sup> und Polycyanoanthracene.<sup>[109a]</sup> Besonders letztere jedoch weisen extrem kurze Lebenszeiten im angeregten Zustand von nur einigen Pikosekunden auf, was eine große Herausforderung für das Modell darstellte (Abbildung 31). Trotzdem konnten gute Korrelationen zwischen den Berechnungen und experimentellen Literaturwerten erreicht werden, die die breite Anwendbarkeit der Methode im Bereich weniger bis mehrerer hundert Pikosekunden demonstrieren. Außerdem konnte gezeigt werden, dass die Bedingung  $k_{IC} \gg k_{rad}$  in allen gezeigten Fällen gilt. Dies lässt den Schluss zu, dass für den betrachteten  $D_1 \rightarrow D_0$  Übergang strahlungslose Übergänge deutlich gegenüber strahlenden dominieren. Dies bestätigt sich durch die Abwesenheit von Fluoreszenz. Aus dieser Eigenschaft folgt, dass die Relaxation durch die adiabatische Energiedifferenz und die nicht-adiabatische Kopplung der Zustände bestimmt wird. Letztere ist eng verbunden mit der Reorganisationsenergie, die zu höheren  $k_{IC}$  führt, wenn sie größere Werte einnimmt. Für alle zuvor genannten Verbindungen wurden daher die Reorganisationsenergien mittels computerbasiert bestimmter Huang-Rhys Faktoren berechnet. Dabei zeigte die Verteilung der Huang-Rhys Faktoren für NDIs signifikante Anteile im hochfrequenten Bereich, die auf Gerüstschwingungen des Naphthalinkerns zurückzuführen sind. Im niederfrequenten Bereich entstanden weitere Beiträge durch aromatische Imidsubstituenten, die bei *N*-alkylsubstituierten NDIs nicht ausgeprägt auftraten. Dieser Trend korreliert mit den geringfügig höheren Lebenszeiten alkylsubstituierter NDIs und scheint eine Rolle bei der Relaxation mittels innerer Umwandlung zu spielen. Aus ihm kann abgeleitet werden, dass aliphatische Seitenketten am Imidgerüst besser geeignet sind für Photokatalysatoren als aromatische. Um diesen Trend zu überprüfen, wurden die Geschwindigkeitskonstanten der inneren Umwandlung ( $k_{IC}$ ) für lineare aliphatische Substituenten mit unterschiedlicher Kettenlänge berechnet (Abbildung 31, rechts). Diese ergaben einen exponentiellen Abfall von  $k_{IC}$  mit zunehmender Kettenlänge, der ab drei Atomen pro Kette einen konstanten Wert erreicht. Weitere Berechnungen mit verzweigten Ketten ergaben ebenfalls höhere Relaxationsgeschwindigkeiten. Somit können die verwendeten Berechnungsmethoden auch zur Vorhersage günstiger Molekülgeometrien genutzt werden.

Erfreulicherweise konnten mittels derselben Simulationsmethode ebenfalls die Redoxpotentiale von Katalysatoren im Grund- ( $E$ ) sowie im angeregten Zustand ( $E^*$ ), welche weitere Schlüsselparameter in der Entwicklung neuer Systeme sind, prognostiziert werden (vgl. Kapitel 3.1). In der Regel werden die Redoxpotentiale im angeregten Zustand nach Rehm und Weller (Gleichung (1)) berechnet, wozu die Messung der Redoxpotentiale des Grundzustandes sowie der Energie des ersten angeregten Singulett-Zustandes benötigt wird. Der Vergleich mit den so bestimmten experimentellen Redoxpotentialen zeigte eine gute Übereinstimmung mit der DFT-basierten Simulationsmethode, sowie eine lineare Korrelation zwischen den Wertepaaren verschiedener Katalysatoren (Abbildung 32). Somit erwies sich die Methode als geeignet sowohl zur Bestimmung der Lebenszeiten angeregter Zustände in Radikalanionen als auch zur Abschätzung von Redoxpotentialen im Grund- und angeregten Zustand.

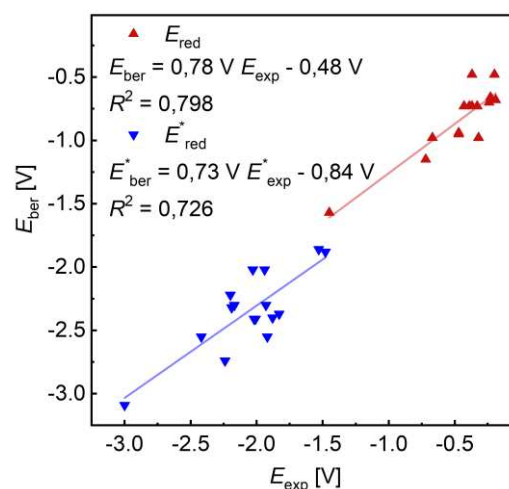


Abbildung 32. Korrelation zwischen experimentellen und berechneten Redoxpotentialen für Radikalanionen im Grund- (rot) und angeregten Zustand (blau).<sup>[112]</sup>

### 3.3. Heterogen photokatalysierte Newman-Kwart-Umlagerung

Die Newman-Kwart-Umlagerung wurde bereits in Kapitel 1.4.3 eingeführt und historische sowie moderne Entwicklungen wurden in den Kontext dieser Arbeit eingeordnet. Die vorgestellten Methoden zur Durchführung der Newman-Kwart-Umlagerung über einen Radikalkationenmechanismus haben jedoch zumeist die Gemeinsamkeit, dass der Elektronentransfer über ein homogenes System erreicht wird. Allerdings führen homogen gelöste Katalysatoren und andere Additive, wie chemische Oxidationsmittel, zu komplexeren Reaktionsmischungen, die nach erfolgter Reaktion abgetrennt werden müssen. Des Weiteren erzeugen diese Additive zusätzliche Mengen an Reaktionsabfällen. Der Vorteil eines heterogenen Elektronentransfers dagegen besteht darin, dass diese Additive entfallen. Während die elektrochemische Katalyse im Batch-Reaktor jedoch auf die Verwendung hoher Mengen an Leitsalz angewiesen ist (vgl. Kapitel 1.1), konnte dieser Nachteil durch die Realisierung eines photokatalytischen Verfahrens umgangen werden. Dabei wurden mittels Zentrifuge leicht abtrennbare kostengünstige Titandioxidnanopartikel zur Reaktionslösung gegeben. Diese enthielt damit neben dem Edukt nur das Lösungsmittel, was die Reaktionsführung sowie die Aufarbeitung vereinfacht, sowie potenzielle Nebenreaktionen minimiert.

Um die Reaktionsbedingungen so einfach wie möglich zu halten, wurde der Optimierungsprozess an Luft und unter Raumtemperatur mit der gleichen 405 nm LED, die auch in Kapitel 3.1 verwendet wurde, gestartet. Als Lösungsmittel wurde HFIP gewählt, welches zwar teuer in der Anschaffung, aber unter elektrochemischen Bedingungen notwendig für die erfolgreiche Umlagerung ist.<sup>[96]</sup> Damit konnte das 4-methoxysubstituierte Thiocarbamat **61a** innerhalb von 2 h quantitativ umgelagert werden, während Reaktionen ohne Bestrahlung oder Katalysator keinen Umsatz zeigten. Interessanterweise gelang die NKR auch in einigen polar aprotischen Lösungsmitteln, wie Acetonitril, Dichlormethan und Propylencarbonat in Ausbeuten über 90%, wobei allerdings längere Reaktionszeiten nötig waren. Letztlich wurde Dichlormethan als Lösungsmittel für die weiteren Optimierungen verwendet, was einen Kompromiss zwischen Preis, Gefährlichkeit und benötigter Reaktionszeit darstellt.<sup>[116]</sup> Es wurde festgestellt, dass Wasser im Lösungsmittel die Ausbeute an **62a** verringerte. Dies könnte auf die Bildung von Hydroxylradikalen am Titandioxid zurückgeführt werden, die in der Lage sind Nebenreaktionen auszulösen.<sup>[117]</sup> Weitere Optimierungen wie Veränderung der Edukt- und Katalysatorkonzentration oder die Verwendung von P25, einem häufig verwendeten Photokatalysator,<sup>[52,118]</sup> zeigten negative Einflüsse auf die Ausbeute. Letztlich wurden die in Abbildung 33 gezeigten optimierten Bedingungen erhalten, die an einer Variation verschiedener Thiocarbamatderivate getestet wurden.

Die Umsetzung von elektronenreichen *para*-substituierten Thiocarbamaten resultierte in sehr hohen Ausbeuten für alkyloxy- und alkylthioxy-substituierte Derivate (**61a**, **b** + **d**). Phenoxy-substitution (**61c**) dagegen führte zu deutlich geringeren Ausbeuten, ebenso wie das Methyl- (**61g**) und das Acetamidoderivat (**61f**). Die beiden letztgenannten zeigten in Dichlormethan derart langsame Umsetzung, dass das Lösungsmittel durch HFIP ersetzt und die Reaktion bei 48 °C durchgeführt wurde. Dadurch konnte **61g** erst isoliert, sowie eine erhöhte Ausbeute für **61f** erzielt werden. Das Boc-geschützte 4-Aminothiocarbamat wiederum konnte bei Standardbedingungen mit einer Ausbeute von 94% umgesetzt werden. Methoxysubstitution in *ortho*-Position (**61h**) führte zu signifikant reduzierten Ausbeuten im Vergleich zum *para*-Derivat (67% statt 96%). Allerdings führten weitere elektronenschiebende Methyl- (**61i**) oder 3-Oxobutyl-substituenten (**61n**) zu exzellenten Ausbeuten von 95% bzw. 99%. Bei dem vom Naturstoff

Zingeron abgeleiteten Derivat **61n** wurde dabei die Ketogruppe toleriert, ohne Nebenreaktionen einzuleiten. Andere Substituenten, wie 3-F (**61j**), 4-CHO (**61k**), Allyl (**61l**) oder Vinyl (**61m**), wurden weniger gut toleriert und führten zu niedrigeren Ausbeuten. Bei zwei Derivaten (**61k** + **m**) konnte die Ausbeute durch die Verwendung von HFIP und erhöhter Temperatur gesteigert werden. Mithilfe von 2,6-disubstituierten Derivaten konnte gezeigt werden, dass deren sterische Einflüsse weniger relevant für die NKR sind. Stattdessen führten zwei Methoxygruppen zu hervorragenden Ausbeuten, selbst bei zusätzlichen *para*-Substituenten, die bei nur einem *ortho*-Methoxysubstituenten in niedrigeren Ausbeuten resultierten (**61k** gegenüber **61p**). Beim Vergleich der ausschließlich methylsubstituierten Thiocarbamate (**61g**, **q** und **r**) konnte eine deutlich steigende Reaktivität mit steigender Zahl der Methylgruppen beobachtet werden.

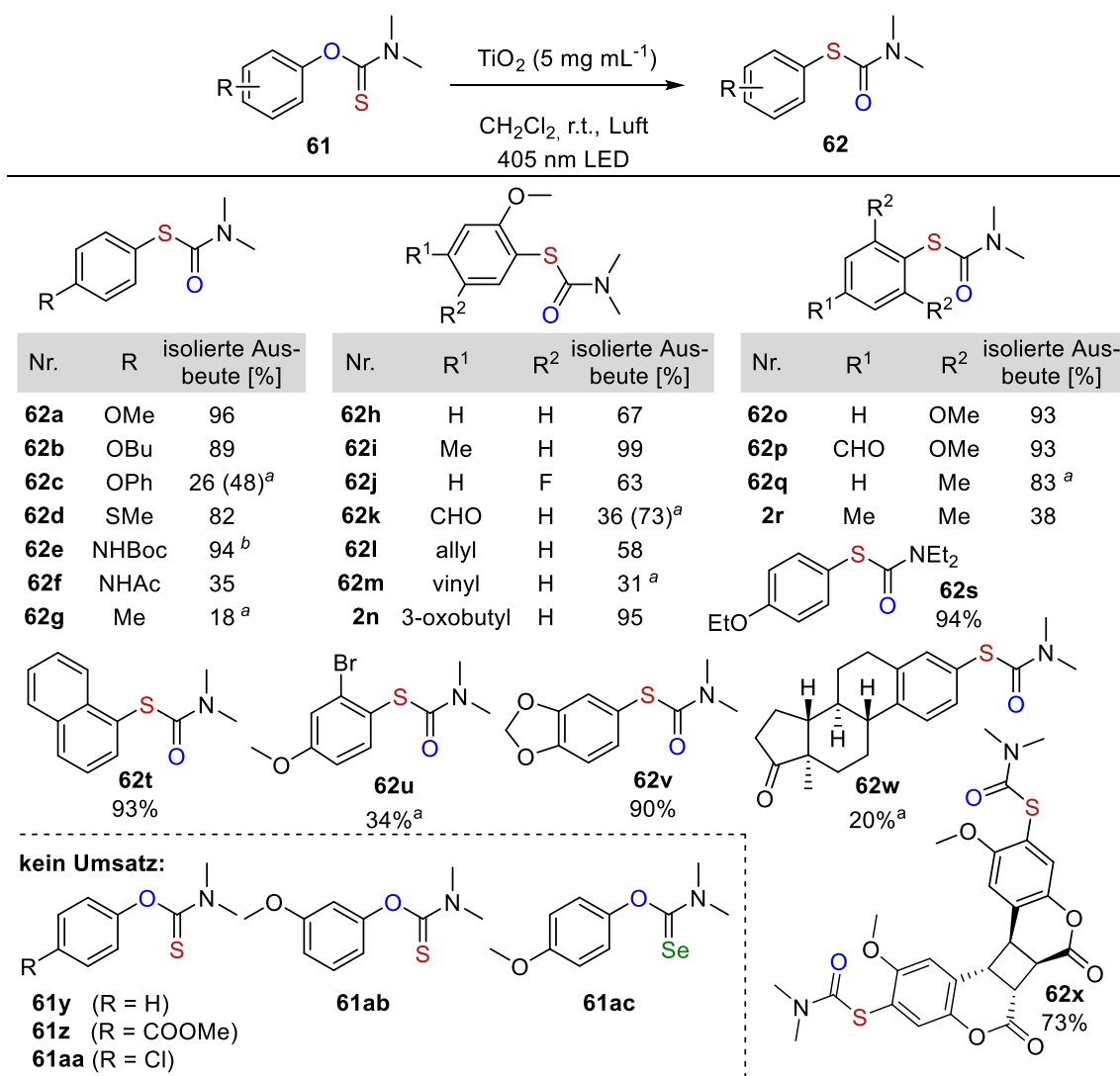


Abbildung 33. Substratspektrum der heterogen photokatalysierten NKR,  $c(\mathbf{61}) = 80 \text{ mM}$ . <sup>a</sup> Reaktion durchgeführt bei 48 °C in HFIP.<sup>[119]</sup>

Weitere Edukte zeigten den geringen Einfluss der *N*-Alkylkettenlänge auf die NKR (**61s**) sowie die Möglichkeit, anellierte Systeme wie 1-Naphthyl (**61t**) erfolgreich umsetzen zu können. Darüber hinaus konnten Naturstoffe, wie Sesamol (**61v**), Estron (**61w**) und Scopoletin (**61x**), zum Thioanalogon umgelagert werden. Während **61v** und **61x** bei Standardbedingungen mit hohen bis sehr hohen Ausbeuten reagierten, wurden für die NKR bei dem Estronderivat

erhöhte Temperaturen und HFIP benötigt. Interessanterweise wurde das S-Arylthiocarbamat von Scopoletin (**61x**) als Kopf-Kopf-*anti* Dimer erhalten. Die reversible photochemische Dimerisierung durch [2+2]-Cycloaddition von Coumarinderivaten ist eine bekannte und intensiv untersuchte Reaktion.<sup>[120]</sup> Im Vergleich zur elektrochemisch katalysierten Variante zeigte sich, dass viele Reaktionen mit ähnlichen Ausbeuten abliefen, in einigen Fällen konnte die Ausbeute sogar gesteigert werden.

Dagegen zeigten das unsubstituierte Thiocarbamat **61y** sowie die mit elektronenziehenden Gruppen substituierten Derivate **61z** und **61aa** keine Reaktion. Mit elektronenschiebenden Substituenten in der *meta*-Position (**61ab**) sowie durch Austausch des Schwefelatoms durch das höhere homologe Selen (**61ac**) konnte ebenfalls keine Produktbildung erreicht werden. Dadurch zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der NKR von den elektronischen Eigenschaften des Aromaten, während die *N*-Alkylgruppen keinen bedeutenden Einfluss haben. Im Gegensatz zur thermisch aktivierten NKR führen elektronenschiebende Gruppen zu höheren Ausbeuten, wodurch sich ein komplementäres Substratspektrum ergibt.<sup>[87a]</sup> Diese Beobachtung ist analog zu den in Kapitel 1.4.3 gezeigten Methoden, die über einen Radikalkationenmechanismus ablaufen. Daher ist es wahrscheinlich, dass der gleiche Mechanismus auch für die titandioxidkatalysierte NKR abläuft. Allerdings bestehen für beide Mechanismen die Möglichkeiten eines intramolekularen spirozyklischen Intermediates (Abbildung 24, **ÜZ2**) oder der Bildung eines bimolekularen achtegliedrigen Rings (**ÜZ3**) während des Umlagerungsschrittes. Letztere konnte durch ein *Crossover*-Experiment ausgeschlossen werden (Abbildung 34), indem eine Mischung aus **61a** und **61s** gemeinsam bestrahlt und die dabei entstehenden Thiocarbamate **62** untersucht wurden. Dabei konnten nur intramolekulare Umlagerungen beobachtet werden, während der bimolekulare Mechanismus auch die Produkte **62s-a** und **62a-s** zur Folge hätte.

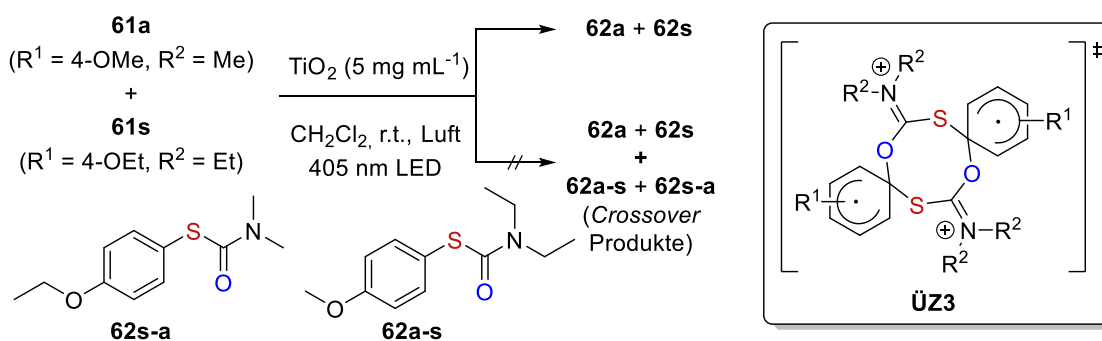


Abbildung 34. *Crossover*-Experiment mit einer Mischung zweier unterschiedlich alkylsubstituierter Thiocarbamate (**61a** und **61s**) mit möglichem Übergangszustand (**ÜZ3**), welcher die Bildung der *Crossover*-Produkte **62s-a** und **62a-s** begünstigen würde.<sup>[119]</sup>

Interessanterweise konnte keine Umlagerung beobachtet werden, wenn die Reaktion unter Argonatmosphäre durchgeführt wurde, was für eine Beteiligung von Luftsauerstoff an der Reaktion spricht. Um diesen Einfluss zu untersuchen, wurden ESR-Spektren der bestrahlten Reaktionsmischung in der Anwesenheit von Luft und dem Radikalfänger 5,5-Dimethyl-1-pyrrolin-*N*-oxid (DMPO) aufgenommen (Abbildung 35, rechts, blaue Linie). Durch das darin sichtbare DMPO-Superoxid-Spin-Addukt **73** konnte die Bildung von Superoxid an Titandioxid unter den verwendeten Reaktionsbedingungen bewiesen werden.<sup>[121]</sup> Im Dunkeln konnte das Addukt nicht nachgewiesen werden (rote Linie), was für die photochemische Gewinnung von Superoxid an Titandioxid spricht.

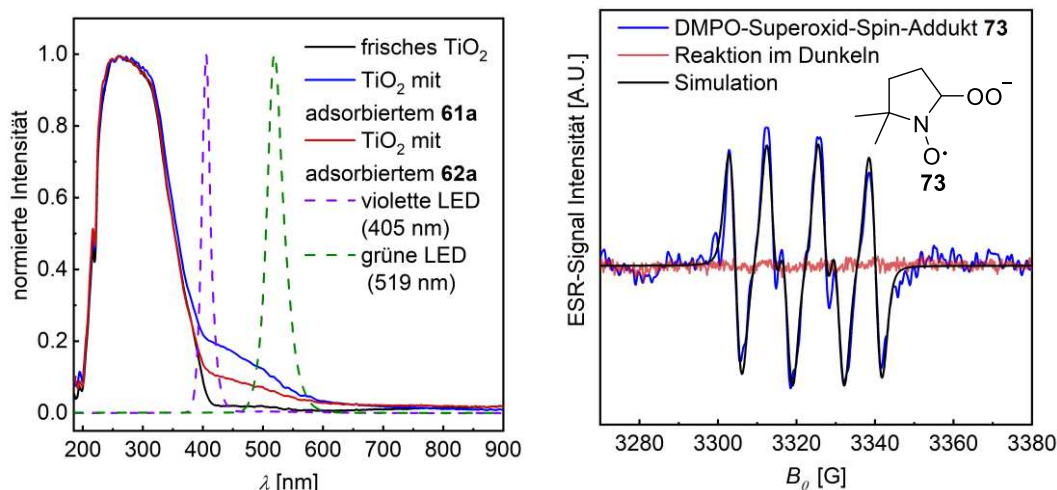


Abbildung 35. Links: Festkörperabsorptionsspektrum des  $\text{TiO}_2$ -Katalysators mit und ohne adsorbiertes Material **61a** und **62a**, sowie Emissionsspektren der verwendeten Lichtquellen zum Vergleich. Rechts: ESR-spektroskopische Analyse der Reaktionslösung in Anwesenheit des Radikalfängers DMPO.<sup>[119]</sup>

Mechanistisch ergaben sich daraus wiederum zwei Möglichkeiten. Entweder wird **61** am Valenzband der Titandioxidpartikel oxidiert und Sauerstoff dient als Elektronenakzeptor, welches am Leitungsband durch das angeregte Elektron reduziert wird, oder das basische Superoxid reagiert mithilfe einer Protonenquelle zu Peroxidspezies, die als Oxidationsmittel für **61** fungiert. Um diese genauer zu untersuchen, wurde ein Kontrollexperiment durchgeführt, bei welchem Titandioxid durch Wasserstoffperoxidlösung ersetzt wurde. Des Weiteren wurde Superoxid durch elektrochemische Reduktion von Luftsauerstoff in Anwesenheit von **61a** erzeugt. Beide Experimente führten nicht zur Umlagerung, stattdessen wurde im ersten Experiment eine teilweise Desulfurisierung von **61a** mittels GCMS nachgewiesen.

Mithilfe von Festkörper-UV/VIS-Spektroskopie konnte die Absorption der verwendeten Titandioxidpartikel (200 - 420 nm) untersucht werden (Abbildung 35, links). Dabei zeigte sich neben einem spektralen Überlapp mit der Emission der verwendeten Lichtquelle (lila Linie), die Entstehung einer Schulter des Absorptionsspektrums zwischen 400 nm und 600 nm, die durch die Adsorption von **61a** und **62a** auf der Oberfläche von Titandioxid (blaue und rote Linie) entsteht. Da Titandioxid dafür bekannt ist, Oberflächenkomplexe mit Edukten eingehen zu können,<sup>[122]</sup> die die Bandlücke des Katalysators verkleinern,<sup>[55]</sup> wurde diese Möglichkeit durch Bestrahlung der Reaktionsmischung mit einer grünen LED (grüne Linie) überprüft. Dabei konnte allerdings keine Produktbildung nachgewiesen werden, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Komplex nicht direkt angeregt wird. Stattdessen könnte die Komplexbildung ein Hinweis darauf sein, warum die NKR unter den gegebenen Bedingungen in mehreren Lösungsmitteln gut funktioniert, während die elektrochemisch katalysierte Variante auf HFIP beschränkt ist. Eine plausible Erklärung dafür liegt in der Fähigkeit von HFIP sehr starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden zu können. Die Carbonylgruppe des Umlagerungsprodukts **62** wird durch diese deutlich stärker stabilisiert als die Thiocarbonylgruppe des Edukts **61**, wodurch die Triebkraft der Reaktion signifikant erhöht wird.

Auf Basis der Untersuchungen wurde ein plausibler Mechanismus für die photochemisch titandioxidkatalysierte NKR vorgeschlagen (Abbildung 36). Nach photochemischer Anregung eines Elektrons von Titandioxid ins Leitungsband kommt es zur Oxidation von **61a** am Valenzband, wo durch die Anregung ein Loch entstanden ist. Die Rekombination von Elektron und Loch wird durch die Reduktion von Sauerstoff zu Superoxid am Valenzband verhindert.

Das Radikalkation **61a**<sup>•+</sup> unterläuft daraufhin die Umlagerung zum Produktradikalkation **62**<sup>•+</sup>. Für dieses bestehen nun mehrere Möglichkeiten zur Weiterreaktion. Entweder reagiert es mit einem weiteren **61a** Molekül in einer Radikalkettenreaktion oder wird durch Superoxid reduziert. Alternativ kann **62**<sup>•+</sup> auch direkt am Leitungsband von Titandioxid reduziert werden.

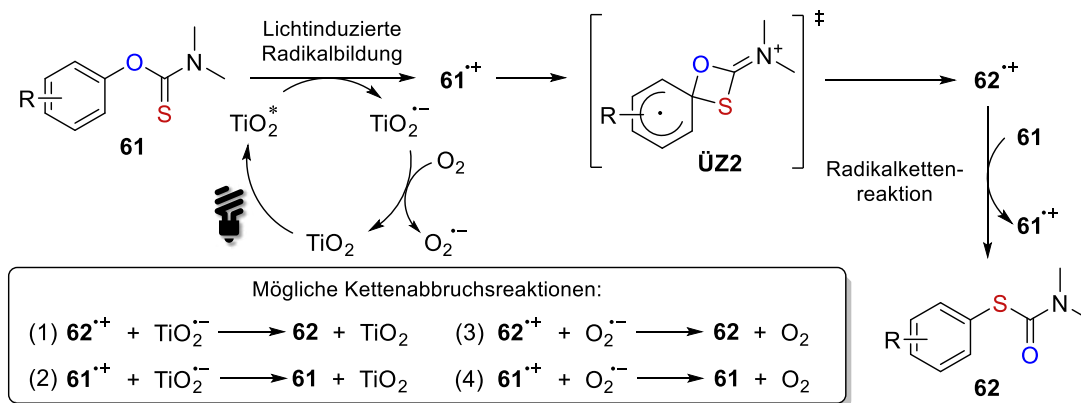


Abbildung 36. Vorgeschlagener Mechanismus der heterogen photokatalysierten NKR mit beteiligtem Übergangszustand (ÜZ2), möglichen Kettenabbruchs- und Kettenfortpflanzungsreaktionen.<sup>[119]</sup>

Anhand der Redoxpotentiale kann darauf geschlossen werden, dass auch das Eduktradikalkation **61a**<sup>•+</sup> sowohl vom Leitungsband des Titandioxids als auch von Superoxid reduziert werden kann. Dies führt allerdings zur Regeneration von **61a**, welches dann wieder an der Reaktion teilnehmen kann. Dadurch wird die Quantenausbeute der Reaktion gesenkt, die Ausbeute an **62** allerdings nicht beeinträchtigt.

Somit konnte die Newman-Kwart-Umlagerung unter milden Bedingungen mittels heterogener Photokatalyse unter Bestrahlung mit violettem Licht realisiert werden. Mit Ausnahme des leicht abtrennbaren und kostengünstigen Titandioxidkatalysators werden keine Additive benötigt. Des Weiteren sind verschiedene Lösungsmittel geeignet, die sich hauptsächlich in den Reaktionszeiten unterscheiden und hohe Ausbeuten liefern. Ein breites Substratspektrum inklusive einiger Naturstoffe wurde gezeigt. Durch Kontrollexperimente und mechanistische Studien konnte demonstriert werden, dass die Reaktion, analog zu bereits bekannten Methoden, über einen Radikalkationenmechanismus abläuft. Darüber hinaus konnte die duale Rolle von Sauerstoff als Opferreagenz zur Aufnahme eines Elektrons sowie als potenzielles Reduktionsmittel für das Produktradikalkation aufgeklärt werden.

## 4 Zusammenfassung

---

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Untersuchungen zu Katalysatoren und Reaktionen im Grenzbereich zwischen Elektro- und Photochemie durchgeführt. Mithilfe physikochemischer Messungen konnten Synergien zwischen beiden Disziplinen herausgearbeitet und zur Entwicklung synthetischer Konzepte genutzt werden. Dabei wurden die verwendeten analytischen Techniken von Photo- und Elektrokatalyse kombiniert, sodass verschiedene Katalysatoren eingehend untersucht, Schlüsselparameter bestimmt sowie mechanistische Details verstanden werden konnten.

Anhand einer systematischen Studie konnte der Transfer eines molekularen Elektromediators in einen homogenen Photokatalysator gezeigt werden. Damit konnte ein Präzedenzfall für zukünftige Studien geschaffen werden, der weitere erfolgreiche Transfers ermöglichen kann. Erreicht wurde dieses Ziel mithilfe elektroanalytischer und photophysikalischer Techniken, wie Cyclovoltammetrie, UV/VIS-Spektroskopie, Fluoreszenzspektroskopie und UV/VIS-Spektroelektrochemie. Das Strukturmotiv der Phenanthro[9,10-*d*]imidazole diente dabei als Modell, welches in Form von acht verschiedenen substituierten Derivaten genutzt wurde. Auf dieser Basis konnten die photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften, welche eine sehr große Abhängigkeit von der elektronenschiebenden oder -ziehenden Substituenten aufwiesen, miteinander vergleichen und ein vielversprechendes Derivat für synthetische Anwendungen identifiziert werden. Dabei stellte sich heraus, dass der vormals oxidative Elektromediator sich in der Photokatalyse für reduktive Anwendungen eignet, da in beiden Fällen das Radikalkation als Intermediat durchlaufen wird. Wie ebenfalls aus den Studien hervorging, ist das Radikalanion hingegen labil und führt zur Zersetzung des Katalysators. Durch photokatalytische Dehalogenierung, reduktive Zyklisierung, aromatische Kupplung und Borylierung von Iodaromaten wurde ein breites Spektrum an Anwendung mit mittleren bis sehr guten Ausbeuten gezeigt, die den Erfolg des Konzepts bestätigen. Anhand der entwickelten Blaupause sind nun weitere Überführungen von elektrochemischen Mediatoren in die Photokatalyse möglich, was das Katalysatorportfolio in Zukunft stark erweitern dürfte.

Im Hinblick auf Anwendungen in der Elektrophotochemie und in conPET-Prozessen konnte eine computergestützte Simulationsmethode auf Basis von DFT, TVCF und zeitabhängigen DFT-Rechnungen genutzt werden, mithilfe derer die Lebenszeiten angeregter Zustände in Radikalanionen berechnet werden können. Ferner erlaubt diese, geeignete Katalysatoren zu erkennen und Vorhersagen über vielversprechende Struktur motive im Katalysatordesign zu treffen. Die Berechnungen wurden mit experimentellen Daten korreliert und somit eine semiempirische Methode geschaffen, die hohe Präzision der bestimmten Werte aufweist. Für die experimentellen Studien wurden cyclovoltammetrische Studien und präparative Elektrolyse zur Synthese der Radikalanionen in hoher Konzentration und Reinheit mit Ultrakurzzeit-spektroskopie kombiniert, um möglichst genaue experimentelle Werte zu erhalten. Dieser elektrochemische Ansatz demonstriert ein weiteres Mal die Synergien, die prinzipiell zwischen den beiden Feldern existieren. Ferner konnten Redoxpotentiale im Grund- sowie im angeregten Zustand mit guter Übereinstimmung zu experimentellen Daten berechnet werden. In Konsequenz erlaubt die semiempirische Methode Vorhersagen über die Eignung neuer Systeme anhand der Berechnung zweier Schlüsselparameter von Radikalanionenphotokatalysatoren.

Im Gegensatz zu den vorigen Arbeiten beschäftigte sich die dritte Studie nicht mit der Untersuchung von elektrochemischen und photophysikalischen Eigenschaften potenzieller

Katalysatoren. Stattdessen wurde mit der Newman-Kwart-Umlagerung eine spezifische Reaktion betrachtet, die um ein heterogen photokatalysiertes Verfahren erweitert wurde. Es konnte ein breites Substratspektrum mit teils exzellenten Ausbeuten gezeigt werden, welches unter anderem auch einige Naturstoffe enthielt. Mittels mechanistischer Studien konnten große Ähnlichkeiten zu bereits bestehenden Verfahren aufgezeigt werden, die über einen Radikalkationenmechanismus ablaufen. Die Vorteile gegenüber anderen Methoden liegen in der einfachen Abtrennung des heterogenen Katalysators Titandioxid und dass die Reaktion ohne homogen gelöste Additive auskommt. Dadurch ergibt sich eine einfachere Isolierung des gewünschten Produkts sowie weniger Reaktionsabfälle. In Bezug auf das Lösungsmittel konnte eine gewisse Flexibilität gezeigt werden, die auch das „grüne“ Lösungsmittel Propylencarbonat miteinschließt. Somit ist in dieser Hinsicht die photokatalytische Variante der elektrochemischen Methode überlegen.

Insgesamt konnten bedeutende Gemeinsamkeiten von Photo- und Elektrochemie sowie Limitierungen herausgearbeitet und synthetisch genutzt werden. Diese Ergebnisse zeigen das außerordentlich gute Zusammenspiel beider Disziplinen, die sich methodisch überaus nutzbringend ergänzen. Darüber hinaus erlauben sie eine ganzheitliche Betrachtung von Reaktionen und Katalysatoren über die Grenzen der einzelnen Disziplinen hinaus.

## 5 Ausblick

Die durchgeführten Studien eignen sich sehr gut als Basis für weitere Untersuchungen. So kann das in Kapitel 3.1 vorgestellte Konzept auf andere Elektromediatoren angewendet werden, um so neue Photokatalysatoren ohne komplette Neuentwicklung zu gewinnen. Interessant wäre dabei auch der umgekehrte Weg, also die Entwicklung von Elektromediatoren aus dem Pool der bestehenden Photokatalysatoren. Das beschriebene Beispiel, welches zuvor als oxidativer Elektromediator bekannt war, eignete sich ausschließlich für reduktive Photoreaktionen, was durch die Stabilität des in beiden Fällen gebildeten Radikalkations des Katalysators zu erklären ist. Dennoch wäre auch eine Transformation eines oxidativen Elektromediators in einen oxidativen Photokatalysator interessant, da in diesem Fall ein direkter Vergleich der Reaktivität ermöglicht würde.

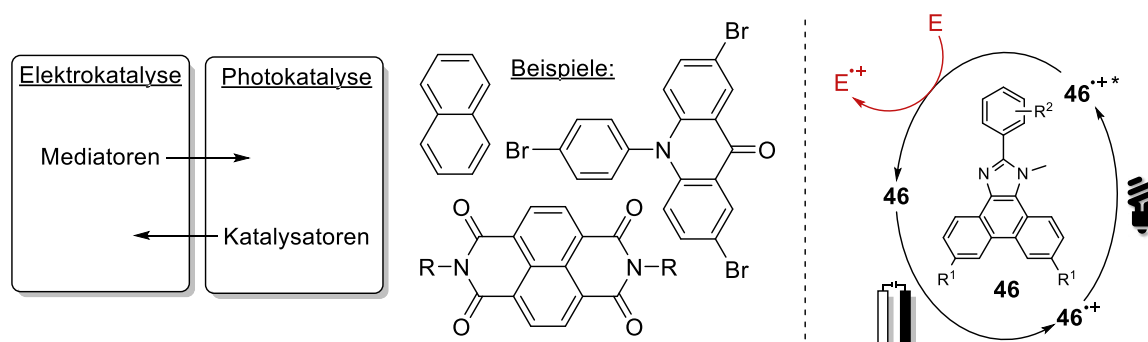


Abbildung 37. Links: Transfer von Elektromediatoren in die Photokatalyse und umgekehrt nach dem vorgestellten Konzept. Rechts: Elektrophotochemische Nutzung von Phenanthro[9,10-*d*]imidazolen (**46**).

Darüber hinaus können die Ergebnisse der photophysikalischen und elektroanalytischen Studien dazu genutzt werden, ein neues elektrophotokatalytisches System zu entwickeln. Erste Möglichkeiten und Limitierungen dazu wurden bereits in der entsprechenden Veröffentlichung betrachtet.<sup>[76]</sup> Ein nächster Schritt dazu könnte die Anwendung der computer-gestützten Methode aus der zweiten Fallstudie auf die Phenanthro[9,10-*d*]imidazole (**46**) sein, um die Lebenszeit des angeregten Zustands des Radikalkations zu bestimmen. Durch experimentelle Überprüfung der errechneten Werte könnte evaluiert werden, ob sich die vorgestellte Methode auch auf Radikalkationen ausdehnen lässt. Neben den Phenanthro[9,10-*d*]imidazolen kann diese auf weitere vielversprechende Radikationen für conPET- oder e-PRC-Anwendungen angewendet werden bzw. die Grundlage zum gezielten Design neuer Katalysatoren bilden. Im Falle der Naphthalindiimide bestehen ebenfalls weitere Möglichkeiten für Anwendungen. Bisher wurde zwar gezeigt, dass sie sich sowohl für conPET- als auch e-PRC-Anwendungen eignen.<sup>[80]</sup> Allerdings ist die Anwendungsbreite bisher auf diese konzeptionellen Studien limitiert.

Die in der dritten Fallstudie untersuchte Newman-Kwart-Umlagerung kann als Ausgangspunkt zur Verallgemeinerung des Konzeptes redox-neutraler Reaktionen mittels heterogener Photokatalyse dienen. So sind bereits homogen photokatalytische sowie ein reduktives Verfahren für die Smiles-Umlagerung bekannt.<sup>[123]</sup> Auch die Beckmann-Umlagerung wurde bereits photokatalytisch und mittels Elektrolyse durchgeführt.<sup>[31,124]</sup> Diese könnten mit den Vorteilen der heterogenen Katalyse, wie leichte Abtrennung und Möglichkeit zur Rezyklierung des Katalysators, auf die heterogene Photokatalyse übertragen werden. Gegebenenfalls könnte

man dazu neben Titandioxid weitere Halbleiter als Katalysatoren verwenden oder die Titandioxidpartikel durch einen Sensibilisator modifizieren, um sie an die gewünschte Reaktion anzupassen.

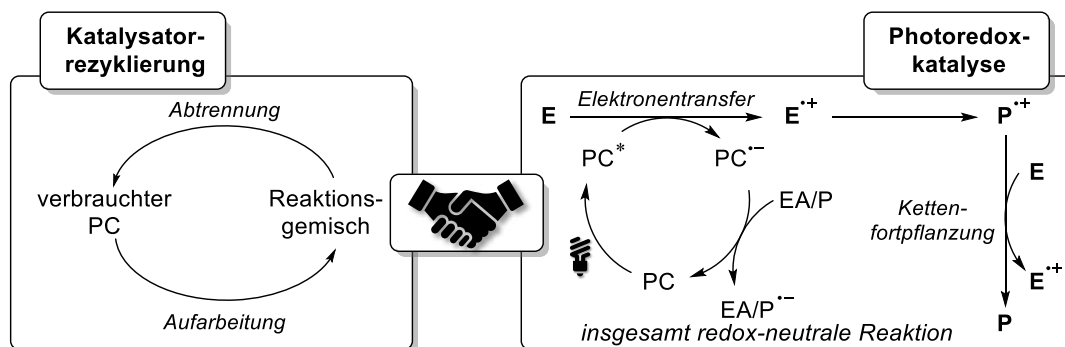


Abbildung 38. Konzept zur effektiven Durchführung redox-neutraler Reaktionen mittels Kombination von heterogener Photoredoxkatalyse und Katalysatorrezyklierung.

Weitere Studien zur NKR weisen darauf hin, dass unter optimierten Bedingungen eine Umlagerung auch ohne weiteren Katalysator möglich sein sollte. Diese ist allerdings limitiert auf die Benutzung von HFIP als Lösungsmittel und erfordert weitaus längere Reaktionszeiten als in Gegenwart von Titandioxid. Dafür eröffnet sie eine Möglichkeit zur additiv-freien Newman-Kwart-Umlagerung bei Raumtemperatur. Ebenfalls ergibt sich die Möglichkeit eines neuen Mechanismus für die NKR, was allerdings in weiteren Studien noch bestätigt werden muss. Darüber hinaus sollten die, über heterogenen Elektronentransfer ablaufenden, Umlagerungen dafür genutzt werden interessante Phenole aus Biomasse (z.B. Lignin) in Thiophenole umzuwandeln, die zur Anwendung beispielsweise in der pharmazeutischen Chemie nutzbar sind. Dabei sollten gezielt Phenole ausgewählt werden, die die milderen Reaktionsbedingungen als bei der thermischen NKR erfordern. Durch eine Kombination des Umlagerungsschrittes mit Folgeschritten bzw. mit der direkten Abspaltung des Thiocarbamats, wozu sowohl Elektrolyse als auch Photokatalyse interessante Möglichkeiten bieten, könnte die Bedeutung der untersuchten Verfahren weiter gesteigert werden.

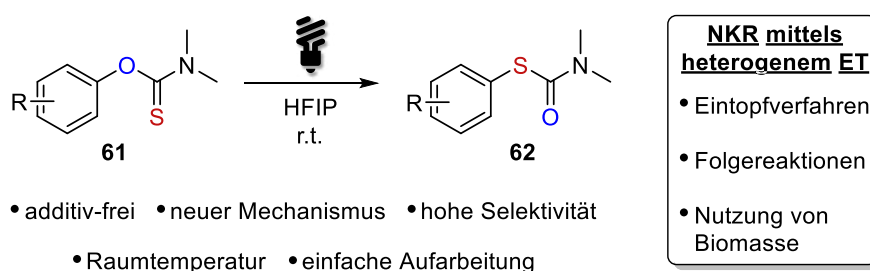


Abbildung 39. Links: Additiv-freie photochemische NKR unter Verwendung von HFIP als Lösungsmittel. Rechts: Möglichkeiten zur Aufwertung der durch heterogenen Elektronentransfer katalysierten NKR.

# Literaturverzeichnis

---

- [1] V. Uskoković, *Carbon Trends* **2021**, 5, 100116.
- [2] a) M. J. Palys, P. Daoutidis, *Comput. Chem. Eng.* **2022**, 165, 107948; b) R. Daiyan, I. MacGill, R. Amal, *ACS Energy Lett.* **2020**, 5, 3843-3847.
- [3] a) H. Lund, I. R. Skov, J. Z. Thellufsen, P. Sorknæs, A. D. Korberg, M. Chang, B. V. Mathiesen, M. S. Kany, *Renew. Energy* **2022**, 196, 195-203; b) H. J. Schäfer, M. Harenbrock, E. Klocke, M. Plate, A. Weiper-Idelmann, **2007**, 79, 2047-2057.
- [4] A. Sternberg, A. Bardow, *Energy Environ. Sci.* **2015**, 8, 389-400.
- [5] a) B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, 353, 737-740; b) J. Artz, T. E. Müller, K. Thenert, J. Kleinekorte, R. Meys, A. Sternberg, A. Bardow, W. Leitner, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 434-504.
- [6] a) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1890-1898; b) X. Yang, D. Wang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 6657-6693; c) W. R. Leow, Y. Lum, A. Ozden, Y. Wang, D.-H. Nam, B. Chen, J. Wicks, T.-T. Zhuang, F. Li, D. Sinton, E. H. Sargent, *Science* **2020**, 368, 1228-1233.
- [7] a) D. Pollok, S. R. Waldvogel, *Chem. Sci.* **2020**, 11, 12386-12400; b) T. H. Meyer, I. Choi, C. Tian, L. Ackermann, *Chem* **2020**, 6, 2484-2496; c) B. H. Nguyen, A. Redden, K. D. Moeller, *Green Chem.* **2014**, 16, 69-72.
- [8] B. A. Frontana-Urbe, R. D. Little, J. G. Ibanez, A. Palma, R. Vasquez-Medrano, *Green Chem.* **2010**, 12, 2099-2119.
- [9] a) R. Francke, M. Májek, in *Sustainable and Functional Redox Chemistry* (Ed.: S. Inagi), The Royal Society of Chemistry, **2022**, pp. 119-153; b) R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.* **2022**, 36, 101111.
- [10] N. E. S. Tay, D. Lehnerr, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 2487-2649.
- [11] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10075-10166.
- [12] L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 10034-10072.
- [13] J. Z. Bloh, R. Marschall, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 2085-2094.
- [14] a) B. König, *Chemical Photocatalysis*, De Gruyter, **2020**; b) P. Melchiorre, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1483-1484.
- [15] a) B. Pohlmann, H. D. Scharf, U. Jarolimek, P. Mauermann, *Sol. Energy* **1997**, 61, 159-168; b) V. Balzani, G. Pacchioni, M. Prato, A. Zecchina, *Rend. Lincei Sci. Fis. Nat.* **2019**, 30, 443-452.
- [16] a) L. Buglioni, F. Raymenants, A. Slattery, S. D. A. Zondag, T. Noël, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 2752-2906; b) C. Bottecchia, D. Lehnerr, F. Lévesque, M. Reibarkh, Y. Ji, V. L. Rodrigues, H. Wang, Y.-h. Lam, T. P. Vickery, B. M. Armstrong, K. A. Mattern, K. Stone, M. K. Wismer, A. N. Singh, E. L. Regalado, K. M. Maloney, N. A. Strotman, *Org. Process Res. Dev.* **2022**, 26, 2423-2437; c) M. C. Leech, A. D. Garcia, A. Petti, A. P. Dobbs, K. Lam, *React. Chem. Eng.* **2020**, 5, 977-990.
- [17] S. B. Beil, D. Pollok, S. R. Waldvogel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 14750-14759.
- [18] a) M. C. Leech, K. Lam, *Nat. Rev. Chem.* **2022**, 6, 275-286; b) C. Zhu, N. W. J. Ang, T. H. Meyer, Y. Qiu, L. Ackermann, *ACS Cent. Sci.* **2021**, 7, 415-431; c) K. D. Moeller, *Tetrahedron* **2000**, 56, 9527-9554; d) J. B. Sperry, D. L. Wright, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 605-621; e) M. Yan, Y. Kawamata, P. S. Baran, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 13230-13319.

- [19] R. Francke, *Chimia* **2020**, *74*, 49-56.
- [20] A. Dutta, F. Bizzotto, J. Quinson, A. Zana, C. E. Morstein, M. A. Rahaman, A. C. Lopez, M. Arenz, P. Broekmann, *Chimia* **2019**, *73*, 707-713.
- [21] P. Enders, R. Francke, in *Science of Synthesis: Electrochemistry in Organic Synthesis, Vol. 1* (Ed.: L. Ackermann), Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2021**, pp. 33-72.
- [22] R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492-2521.
- [23] R. Francke, A. Prudlik, R. D. Little, in *Science of Synthesis: Electrochemistry in Organic Synthesis, Vol. 1* (Ed.: L. Ackermann), Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2021**, pp. 293-324.
- [24] D. Kyriacou, in *Modern Electroorganic Chemistry* (Ed.: D. Kyriacou), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1994**, pp. 166-191.
- [25] B. Schille, N. O. Giltzau, R. Francke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 422-426.
- [26] a) N. Mohebbati, A. Prudlik, A. Scherkus, A. Gudkova, R. Francke, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 3837-3843; b) A. Prudlik, N. Mohebbati, L. Hildebrandt, A. Heck, L. Nuhn, R. Francke, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202202730.
- [27] a) R. Francke, R. D. Little, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4373-4382; b) R. Francke, R. D. Little, *Curr. Opin. Electrochem.* **2023**, *40*, 101315.
- [28] A. Studer, D. P. Curran, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 765-773.
- [29] Y. Okada, *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2223-2238.
- [30] A. F. Roesel, M. Ugandi, N. T. T. Huyen, M. Majek, T. Broese, M. Roemelt, R. Francke, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 8029-8044.
- [31] L. Tang, Z.-L. Wang, Y.-H. He, Z. Guan, *ChemSusChem* **2020**, *13*, 4929-4936.
- [32] T. Yamamoto, B. Riehl, K. Naba, K. Nakahara, A. Wiebe, T. Saitoh, S. R. Waldvogel, Y. Einaga, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2771-2773.
- [33] a) S. Lips, S. R. Waldvogel, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 1649-1660; b) S. Ayata, A. Stefanova, S. Ernst, H. Baltruschat, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *701*, 1-6.
- [34] a) R. Francke, D. Cericola, R. Kötze, D. Weingarh, S. R. Waldvogel, *Electrochim. Acta* **2012**, *62*, 372-380; b) L. Ebersson, M. P. Hartshorn, O. Persson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1995**, 1735-1744; c) J.-P. Begue, D. Bonnet-Delpon, B. Crousse, *ChemInform* **2004**, *35*.
- [35] a) F. Gaida, A. G. Griesbeck, M. Vollmer, in *Science of Synthesis: Photocatalysis in Organic Synthesis, Vol. 1* (Ed.: B. König), Georg Thieme Verlag KG, **2018**, pp. 3-100; b) F. Strieth-Kalthoff, in *Neuartige Quencher für photokatalytische Reaktionen: Konzeption einer zweidimensionalen mechanismusbasierten Screeningstrategie*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, **2019**, pp. 1-14.
- [36] a) J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1617-1622; b) M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898-6926.
- [37] M. Kasha, *Daraday Discuss.* **1950**, *9*, 14-19.
- [38] a) T. Bortolato, S. Cuadros, G. Simionato, L. Dell'Amico, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 1263-1283; b) A. Y. Chan, I. B. Perry, N. B. Bissonnette, B. F. Buksh, G. A. Edwards, L. I. Frye, O. L. Garry, M. N. Lavagnino, B. X. Li, Y. Liang, E. Mao, A. Millet, J. V. Oakley, N. L. Reed, H. A. Sakai, C. P. Seath, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 1485-1542.
- [39] E. Medina, C. Sandoval-Pauker, P. Salvador, B. Pinter, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 18923-18933.
-

- 
- [40] 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.
- [41] J. D. Nguyen, E. M. D'Amato, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nat. Chem.* **2012**, 4, 854-859.
- [42] M. Cybularczyk-Cecotka, J. Szczepanik, M. Giedyk, *Nat. Catal.* **2020**, 3, 872-886.
- [43] C. D. McTiernan, S. P. Pitre, J. C. Scaiano, *ACS Catal.* **2014**, 4, 4034-4039.
- [44] N. Holmberg-Douglas, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1925-2016.
- [45] N. Holmberg-Douglas, N. P. R. Onuska, D. A. Nicewicz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 7425-7429.
- [46] Q.-Y. Meng, T. E. Schirmer, A. L. Berger, K. Donabauer, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 11393-11397.
- [47] a) S.-F. Wang, X.-P. Cao, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13809-13813; b) C. A. Lawson, A. P. Dominey, G. D. Williams, J. A. Murphy, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 11445-11448.
- [48] J. C. Gonzalez-Gomez, N. P. Ramirez, T. Lana-Villarreal, P. Bonete, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, 15, 9680-9684.
- [49] T. H. Rehm, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26, 16952-16974.
- [50] L. Candish, K. D. Collins, G. C. Cook, J. J. Douglas, A. Gómez-Suárez, A. Jolit, S. Keess, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 2907-2980.
- [51] K. P. S. Cheung, S. Sarkar, V. Gevorgyan, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 1543-1625.
- [52] a) S. Gisbertz, B. Pieber, *ChemPhotoChem* **2020**, 4, 456-475; b) P. Riente, T. Noël, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 5186-5232.
- [53] O. S. Mohamed, A. E.-A. M. Gaber, A. A. Abdel-Wahab, *J. Photochem. Photobiol. A* **2002**, 148, 205-210.
- [54] a) S. Farhadi, M. Afshari, M. Maleki, Z. Babazadeh, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 8483-8486; b) S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue, Y. Sakata, *J. Catal.* **2009**, 266, 279-285.
- [55] X. Lang, X. Chen, J. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 473-486.
- [56] M. Cherevatskaya, M. Neumann, S. Földner, C. Harlander, S. Kümmel, S. Dankesreiter, A. Pfitzner, K. Zeitler, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 4062-4066.
- [57] H. Wang, X. Li, X. Zhao, C. Li, X. Song, P. Zhang, P. Huo, X. Li, *Chin. J. Catal.* **2022**, 43, 178-214.
- [58] a) H. Cheng, W. Xu, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, 17, 9977-9989; b) N. Hoffmann, *Aust. J. Chem.* **2015**, 68, 1621-1639.
- [59] a) J. H. Carey, J. Lawrence, H. M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1976**, 16, 697-701; b) S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 303-304; c) S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1484-1488; d) H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi, *J. Photochem. Photobiol. C* **2013**, 15, 1-20; e) S. Licht, in *Encyclopedia of Electrochemistry, Vol. 6* (Ed.: S. Licht), Wiley-VCH GmbH Weinheim, **2002**.
- [60] M. Xu, Y. Hua, X. Fu, J. Liu, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202104394.
- [61] S. Lin, M. A. Ischay, C. G. Fry, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19350-19353.
- [62] Y. Okada, Y. Yamaguchi, A. Ozaki, K. Chiba, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6387-6393.
-

- 
- [63] K. Tanaka, M. Kishimoto, M. Sukekawa, Y. Hoshino, K. Honda, *Tetrahedron Lett.* **2018**, *59*, 3361-3364.
- [64] K. Nakayama, N. Maeta, G. Horiguchi, H. Kamiya, Y. Okada, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2246-2250.
- [65] a) E. P. Farney, S. J. Chapman, W. B. Swords, M. D. Torelli, R. J. Hamers, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6385-6391; b) N. Shida, Y. Imada, S. Nagahara, Y. Okada, K. Chiba, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 24.
- [66] a) J. P. Barham, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11732-11747; b) S. Wu, J. Kaur, T. A. Karl, X. Tian, J. P. Barham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202107811.
- [67] I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725-728.
- [68] a) H. Huang, Z. M. Strater, M. Rauch, J. Shee, T. J. Sisto, C. Nuckolls, T. H. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13318-13322; b) H. Kim, H. Kim, T. H. Lambert, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2087-2092.
- [69] A. Kumar, M. D. Sevilla, *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 98-105.
- [70] a) R. Scheffold, R. Orlinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7200-7202; b) L. Capaldo, L. L. Quadri, D. Ravelli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 17508-17510; c) F. Wang, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6385-6390; d) P. Xu, P.-Y. Chen, H.-C. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 14275-14280.
- [71] a) J. Liu, L. Lu, D. Wood, S. Lin, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1317-1340; b) W. Liu, J. Hua, J. Zhou, H. Zhang, H. Zhu, Y. Cheng, R. Gust, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 5008-5012.
- [72] a) W. Schmidt, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 577-585; b) M. Platen, E. Steckhan, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1679-1694; c) S. Dapperheld, E. Steckhan, K.-H. G. Brinkhaus, T. Esch, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2557-2567; d) R. Wend, E. Steckhan, *Electrochim. Acta* **1997**, *42*, 2027-2039; e) T. Fuchigami, M. Tetsu, T. Tajima, H. Ishii, *Synlett* **2001**, 1269-1271; f) Y. S. Park, S. C. Wang, D. J. Tantillo, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4351-4357; g) K. Takahashi, T. Furusawa, T. Sawamura, S. Kuribayashi, S. Inagi, T. Fuchigami, *Electrochim. Acta* **2012**, *77*, 47-53.
- [73] a) C.-c. Zeng, N.-t. Zhang, C. M. Lam, R. D. Little, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1314-1317; b) N.-t. Zhang, C.-c. Zeng, C. M. Lam, R. K. Gbur, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2104-2110; c) K.-Y. Zhang, N.-n. Lu, S. J. Yoo, L.-M. Hu, R. D. Little, C.-C. Zeng, *Electrochim. Acta* **2016**, *199*, 357-365.
- [74] R. Francke, R. D. Little, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 427-435.
- [75] B. M. Johnson, R. Francke, R. D. Little, L. A. Berben, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6493-6498.
- [76] P. Enders, M. Májek, C. M. Lam, R. D. Little, R. Francke, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202200830.
- [77] a) J. E. Kwon, S. Park, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11239-11246; b) Z. Wang, P. Lu, S. Chen, Z. Gao, F. Shen, W. Zhang, Y. Xu, H. S. Kwok, Y. Ma, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 5451-5456; c) Y. Yuan, D. Li, X. Zhang, X. Zhao, Y. Liu, J. Zhang, Y. Wang, *New J. Chem.* **2011**, *35*, 1534-1540; d) S. Park, J. E. Kwon, S. H. Kim, J. Seo, K. Chung, S.-Y. Park, D.-J. Jang, B. M. Medina, J. Gierschner, S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14043-14049; e) J. Huo, C. Gao, Y. Cao, H. Shi, B. Z. Tang, *J. Mater. Chem. C* **2023**; f) B. Nematı Bideh, M. Moghadam, A. Sousaraei, B. Shahpoori Arani, *Sci. Rep.* **2023**, *13*; g) M. S. Subeesh, K. Shanmugasundaram, C. D. Sunesh, T. P. Nguyen, Y. Choe, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 23676-23684; h) M. Mao, J.-B. Wang, Z.-F. Xiao, S.-Y. Dai, Q.-H. Song, *Dyes Pigment.* **2012**, *94*, 224-232; i) C.-X. Liu, D.-L. Pan, Y. Seo, S. Park, J.-L. Kan, J. Y. Koo, W. Choi, E. Lee, *ACS Appl. Energy Mater.*
-

- 2023**, 6, 1126-1133; j) P. Nayak, A. Chandrasekar Murali, V. Rao Velpuri, V. Chandrasekhar, K. Venkatasubbaiah, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, 365, 230-237.
- [78] M. Al Kobaisi, S. V. Bhosale, K. Latham, A. M. Raynor, S. V. Bhosale, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 11685-11796.
- [79] H. Li, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202110491.
- [80] S. Caby, L. M. Bouchet, J. E. Argüello, R. A. Rossi, J. I. Bardagi, *ChemCatChem* **2021**, 13, 3001-3009.
- [81] J. He, J. Li, Q. Han, C. Si, G. Niu, M. Li, J. Wang, J. Niu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 2199-2206.
- [82] Z. Liu, X. Li, J. Chen, C. Li, F. Luo, F.-X. Cheng, J.-J. Liu, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 8472-8479.
- [83] a) S.-H. Wang, P.-Z. Chen, Y.-Y. Chen, F. Khurshid, C.-W. Cai, Y.-Y. Lai, P.-W. Chung, R.-J. Jeng, S.-P. Rwei, L. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, 14, 43109-43115; b) J. Yang, B. Xiao, K. Tajima, M. Nakano, K. Takimiya, A. Tang, E. Zhou, *Macromolecules* **2017**, 50, 3179-3185; c) M. R. Ajayakumar, D. Asthana, P. Mukhopadhyay, *Org. Lett.* **2012**, 14, 4822-4825.
- [84] a) C. Wiberg, F. Owusu, E. Wang, E. Ahlberg, *Energy Technol.* **2019**, 7, 1900843; b) C. Wiberg, L. Evenäs, M. Busch, E. Ahlberg, *J. Electroanal. Chem.* **2021**, 896, 115224.
- [85] a) P. Leung, A. A. Shah, L. Sanz, C. Flox, J. R. Morante, Q. Xu, M. R. Mohamed, C. Ponce de León, F. C. Walsh, *J. Power Sources* **2017**, 360, 243-283; b) S. E. Doris, A. L. Ward, A. Baskin, P. D. Frischmann, N. Gavvalapalli, E. Chénard, C. S. Sevov, D. Prendergast, J. S. Moore, B. A. Helms, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 1595-1599; c) R. M. Darling, K. G. Gallagher, J. A. Kowalski, S. Ha, F. R. Brushett, *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 3459-3477.
- [86] V. Medabalmi, M. Sundararajan, V. Singh, M.-H. Baik, H. R. Byon, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8, 11218-11223.
- [87] a) G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, J. S. Renny, *Synthesis* **2008**, 661-689; b) C. Zonta, O. De Lucchi, R. Volpicelli, L. Cotarca, in *Sulfur-Mediated Rearrangements II* (Ed.: E. Schaumann), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 131-161.
- [88] a) H. Xue, B. Jing, S. Liu, J. Chae, Y. Liu, *Synlett* **2017**, 28, 2272-2276; b) H.-J. Xu, Y.-F. Liang, Z.-Y. Cai, H.-X. Qi, C.-Y. Yang, Y.-S. Feng, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2296-2300; c) K. Kanemoto, K. Furuhashi, Y. Morita, T. Komatsu, S.-i. Fukuzawa, *Org. Lett.* **2021**, 23, 1582-1587; d) C. K. Maurya, P. K. Gupta, *Synlett* **2017**, 28, 1649-1651.
- [89] R. Leuckart, *J. Prakt. Chem.* **1890**, 41, 179-224.
- [90] a) M. S. Newman, H. A. Karnes, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 3980-3984; b) H. Kwart, E. R. Evans, *J. Org. Chem.* **1966**, 31, 410-413; c) M. Burns, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, J. S. Renny, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6347-6353.
- [91] J. N. Harvey, J. Jover, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, P. Murray, J. S. Renny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7612-7615.
- [92] A. J. Perkowski, C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 15684-15687.
- [93] a) C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *ACS Catal.* **2019**, 9, 3926-3935; b) S. Chiniforoush, C. J. Cramer, *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 2148-2157.
- [94] S. K. Pedersen, A. Ulfkjær, M. N. Newman, S. Yogarasa, A. U. Petersen, T. I. Sølling, M. Pittelkow, *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 12000-12006.

- 
- [95] T. Gendron, R. Pereira, H. Y. Abdi, T. H. Witney, E. Arstad, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 274-278.
- [96] T. Broese, A. F. Roesel, A. Prudlik, R. Francke, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7483-7487.
- [97] F. Glaser, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 149-161.
- [98] a) K. Chiba, T. Arakawa, M. Tada, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 2939-2942; b) K. Ohkubo, A. Fujimoto, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5368-5371.
- [99] D. Y. Jeong, D. S. Lee, H. L. Lee, S. Nah, J. Y. Lee, E. J. Cho, Y. You, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 6047-6059.
- [100] N. S. e. Konstantin, A. B. Elena, *Phys.-Uspekhi* **2005**, *48*, 231.
- [101] A. Bhattacharjee, M. Sneha, L. Lewis-Borrell, G. Amoroso, T. A. A. Oliver, J. Tyler, I. P. Clark, A. J. Orr-Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3613-3627.
- [102] K. P. L. Kuijpers, C. Bottecchia, D. Cambié, K. Drummen, N. J. König, T. Noël, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11278-11282.
- [103] A. Gennaro, A. A. Isse, P. R. Mussini, *Organic Electrochemistry*, 5th ed., CRC Press, London, New York, **2015**.
- [104] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259-271.
- [105] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706-723.
- [106] M. A. Cismesia, T. P. Yoon, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5426-5434.
- [107] a) M. Jiang, H. Yang, H. Fu, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5248-5251; b) Y. Cheng, X. Gu, P. Li, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2664-2667.
- [108] H. Kim, C. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12303-12306.
- [109] a) J. S. Beckwith, A. Aster, E. Vauthey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 568-577; b) D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545-6551; c) A. J. Rieth, M. I. Gonzalez, B. Kudisch, M. Nava, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14352-14359.
- [110] a) F. Glaser, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10266-10284; b) M. Marchini, A. Gualandi, L. Mengozzi, P. Franchi, M. Lucarini, P. G. Cozzi, V. Balzani, P. Ceroni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8071-8076.
- [111] C. J. I. V. Zeman, S. Kim, F. Zhang, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2204-2207.
- [112] L. D. Mena, J. L. Borioni, S. Caby, P. Enders, M. A. Argüello Cordero, F. Fennel, R. Francke, S. Lochbrunner, J. I. Bardagi, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 9726-9729.
- [113] N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, **2010**.
- [114] Y. Niu, Q. Peng, C. Deng, X. Gao, Z. Shuai, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7817-7831.
- [115] a) A. Abdurahman, Y. Chen, X. Ai, O. Ablikim, Y. Gao, S. Dong, B. Li, B. Yang, M. Zhang, F. Li, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 11248-11254; b) H. Li, X. Wang, Y. Zhu, Z. Li, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 662-673.
- [116] C. M. Alder, J. D. Hayler, R. K. Henderson, A. M. Redman, L. Shukla, L. E. Shuster, H. F. Sneddon, *Green Chem.* **2016**, *18*, 3879-3890.
- [117] J. Rabani, S. Goldstein, in *Environmental Photochemistry Part III* (Eds.: D. W. Bahnemann, P. K. J. Robertson), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, pp. 115-157.
-

- 
- [118] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4545-4549.
- [119] P. Enders, K. Prane, E. Schönke, T. Taeufer, D. Michalik, J. Rabeah, R. Francke, *ChemCatChem* **2023**, *15*, e202300744.
- [120] a) R. Hoffman, P. Wells, H. Morrison, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 102-108; b) F. D. Lewis, S. V. Barancyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8653-8661; c) T. Wolff, H. Görner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 368-376; d) C. H. Krauch, S. Farid, G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 625-633.
- [121] a) M. A. Grela, M. E. J. Coronel, A. J. Colussi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16940-16946; b) C. P. Kumar, N. O. Gopal, T. C. Wang, M.-S. Wong, S. C. Ke, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5223-5229.
- [122] L. E. Oi, M.-Y. Choo, H. V. Lee, H. C. Ong, S. B. A. Hamid, J. C. Juan, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 108741-108754.
- [123] X. Chang, Q. Zhang, C. Guo, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 10-13.
- [124] Y. Chen, D. Cantillo, C. O. Kappe, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 2163-2171.

# Publikationen

---

## 5.1. Publikationen dieser Arbeit

Die aufgeführten Publikationen entstanden im Rahmen meines Promotionsvorhabens und bilden die Grundlage dieser kumulativen Arbeit. Der Eigenanteil an den Publikationen ist jeweils beschrieben und kenntlich gemacht.

1. P. Enders, M. Májek, C. M. Lam, R. D. Little, R. Francke, *ChemCatChem*. **2023**, 15, e202200830. "How to Harness Electrochemical Mediators for Photocatalysis – A Systematic Approach Using the Phenanthro[9,10-d]imidazole Framework as a Test Case", inkl. Titelseite

DOI: 10.1002/cctc.202200830

2. L. D. Mena, J. L. Borioni, S. Caby, P. Enders, M. A. Argüello Cordero, F. Fennel, R. Francke, S. Lochbrunner, J. I. Bardagi, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 9726-9729. "Quantitative prediction of excited-state decay rates for radical anion photocatalysts"

DOI: 10.1039/d3cc02534a

3. P. Enders, K. Prane, E. Schönke, T. Taeufer, D. Michalik, J. Rabeah, R. Francke, *ChemCatChem*. **2023**, 15, e202300744. "Cation Radical Newman-Kwart Rearrangement Enabled by Heterogeneous Photocatalysis under Mild Conditions", Auszeichnung als *Very Important Paper*, Einladung für Titelseite

DOI: 10.1002/cctc.202300744

### 5.1.1. Publikation 1

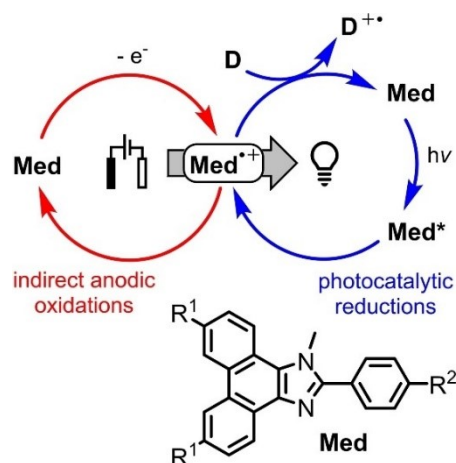
*ChemCatChem*. **2023**, 15, e202200830. (Full paper, Hauptautorschaft)

DOI: 10.1002/cctc.202200830

#### How to Harness Electrochemical Mediators for Photocatalysis – A Systematic Approach Using the Phenanthro[9,10-*d*]imidazole Framework as a Test Case

P. Enders (65%), M. Májek (15%), C. M. Lam (5%), R. D. Little (5%), R. Francke (10%).

**Abstract:** In view of the frequently cited similarities between photo- and electrocatalysis, large overlaps are to be expected in terms of the mediators used. However, closer inspection reveals that the exchange of mediators is the exception rather than the rule. In this context, the mediator portfolio of electrosynthesis holds great potential for useful applications in photocatalysis (and *vice versa*). Herein, a systematic approach toward harnessing electrochemical mediators for photocatalysis is presented. Using the phenanthro[9,10-*d*]imidazole framework (a known electrocatalytic system) as a test case, it is shown how systematic investigation and tuning of the mediator properties leads to application in photocatalysis. As a result, a much broader platform becomes accessible, one in which the redox potential in the ground and excited state can be adjusted by variation of the substituents to enable both oxidative and reductive transformations to occur simply by choosing the type of energy input (light or electricity).



**Eigenanteil der Arbeit (65%):** Alle präparativen Arbeiten, Kontrollexperimente, sowie die elektroanalytischen Messungen wurden von mir durchgeführt. Die Fluoreszenzlöschung und Quantenausbeute wurde in Zusammenarbeit mit **M. Májek** (15%) gemessen. Von ihm stammt auch die Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauern. **C. M. Lam** (5%) hat im Rahmen seiner Promotion an der University of California in Santa Barbara, CA, USA (UCSB) bei **R. D. Little** (5%) einige Vorversuche durchgeführt. Seine Vorarbeiten wurden als Basis für die von mir durchgeführten Studien benutzt. **R. Francke** (10%) hat die elektroanalytischen und präparativen Experimente betreut und das Manuskript zusammen mit mir und **M. Májek** verfasst.

**Front Cover:**

*M. Májek, R. D. Little, R. Francke and co-workers*

How to Harness Electrochemical Mediators for Photocatalysis – A Systematic Approach  
Using the Phenanthro[9,10-*d*]imidazole Framework as a Test Case

Supported by

**GEATS**  
GERMAN  
CATALYSIS  
SOCIETY



Special  
Collection

# How to Harness Electrochemical Mediators for Photocatalysis – A Systematic Approach Using the Phenanthro[9,10-*d*]imidazole Framework as a Test Case

Patrick Enders,<sup>[a, b]</sup> Michal Májek,<sup>\*[b, c]</sup> Chiu Marco Lam,<sup>[d]</sup> R. Daniel Little,<sup>\*[d]</sup> and Robert Francke<sup>\*[a, b]</sup>

In view of the frequently cited similarities between photo- and electrocatalysis, large overlaps are to be expected in terms of the mediators used. However, closer inspection reveals that the exchange of mediators is the exception rather than the rule. In this context, the mediator portfolio of electrosynthesis holds great potential for useful applications in photocatalysis (and *vice versa*). Herein, a systematic approach toward harnessing electrochemical mediators for photocatalysis is presented. Using the phenanthro[9,10-*d*]-imidazole framework (a known electro-

catalytic system) as a test case, it is shown how systematic investigation and tuning of the mediator properties leads to application in photocatalysis. As a result, a much broader platform becomes accessible, one in which the redox potential in the ground and excited state can be adjusted by variation of the substituents to enable both oxidative and reductive transformations to occur simply by choosing the type of energy input (light or electricity).

## Introduction

In organic electrosynthesis, the use of redox mediators constitutes a useful approach toward controlling the selectivity and lowering the energy consumption of anodic oxidations and cathodic reductions of organic substrates ("indirect electrolysis").<sup>[1,2]</sup> Here, the heterogeneous electron transfer

between the electrode and the substrate *S* is replaced by a homogeneous redox reaction in solution, which occurs between the electrochemically activated mediator ( $\text{Med}^{\bullet-}$  or  $\text{Med}^{\bullet+}$ ) and *S* (Figure 1A). Mediators are frequently employed both in *in-cell* protocols (homogeneous electrocatalysis)<sup>[3]</sup> and in *ex-cell* processes (conversions with electrogenerated reagents).<sup>[4]</sup> A major advantage is that various synthetic challenges can be addressed with a broad range of efficient and well-characterized mediators such as *N*-oxyl radicals,<sup>[5]</sup> iodoarenes,<sup>[6]</sup> halide salts,<sup>[7]</sup> triarylamine,<sup>[8]</sup> triarylimidazoles,<sup>[9]</sup> and organometallic compounds.<sup>[10]</sup> The situation is quite similar in the field of photoredox catalysis, where photocatalysts mediate between the incident light and the substrate to induce a desired reaction.<sup>[11]</sup> Here, the excited state of the photocatalyst serves either as an oxidant or a reductant toward a substrate via a single electron transfer process (Figure 1B).<sup>[12]</sup> Consequently, the excited state redox potential relative to the potential of the reactant determines the driving force of a photocatalytic reaction, whereas the ground state potential is the key-parameter in the electrochemical case. While ground state potentials are readily accessible via cyclic voltammetry, excited state redox potentials can be estimated according to Rehm and Weller from ground state potentials and excited state

[a] P. Enders, Prof. R. Francke  
Leibniz Institute for Catalysis  
Albert-Einstein-Str. 29a  
18059 Rostock (Germany)  
E-mail: robert.francke@catalysis.de

[b] P. Enders, Dr. M. Májek, Prof. R. Francke  
Institute of Chemistry  
Rostock University  
Albert-Einstein-Str. 3a  
18059 Rostock (Germany)

[c] Dr. M. Májek  
Department of Organic Chemistry  
Faculty of Natural Sciences  
Comenius University  
Mlynská dolina  
Ilkovičova 6  
84215 Bratislava (Slovakia)  
E-mail: michal.majek@uniba.sk

[d] Dr. C. M. Lam, Prof. R. D. Little  
Department of Chemistry & Biochemistry  
University of California Santa Barbara  
Santa Barbara  
CA 93106-9510 (USA)  
E-mail: danlittle@ucsb.edu

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cctc.202200830>

This publication is part of a Special Collection on "Photocatalytic Synthesis". Please check the ChemCatChem homepage for more articles in the collection

© 2022 The Authors. ChemCatChem published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

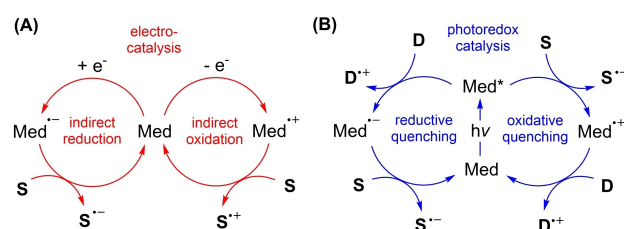


Figure 1. Parallels between electrocatalysis and photoredox catalysis.

energies determined by emission spectroscopy or when not available, by indirect methods such as quantum chemical calculations.<sup>[13]</sup> Photoredox catalysts based on metal complexes<sup>[14]</sup> including Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> and Ir(ppy)<sub>3</sub> were the first to be widely utilized to drive organic redox reactions, and were followed by the use of organic dyes from diverse groups such as xanthenes (eosin Y),<sup>[15,16]</sup> pyrylium salts,<sup>[17]</sup> acridinium salts<sup>[18]</sup> and carbazoles.<sup>[19]</sup>

There are several obvious parallels between indirect electro-synthesis and photoredox catalysis.<sup>[20]</sup> In both cases, it is the mediator and not the reactant that is activated by the input energy (light of a certain wavelength or a defined electrode potential). Also common to photochemistry and electrochemistry is the requirement that both the oxidized and reduced forms of the mediator have sufficient stability to minimize or eliminate degradation processes. As a further similarity, the interaction between active form of the mediator and substrate can be distinguished between inner and outer sphere electron transfer.<sup>[21]</sup> Moreover, it is not uncommon that a successful photoredox catalysis involves endergonic electron transfer steps that are coupled with highly favorable follow up reactions – a feature that is also typical for mediated electrosynthesis.<sup>[2,22]</sup>

Given these similarities, it is reasonable to expect that mediators used in indirect electrolysis might also prove useful in photoredox chemistry. Thus, it should be possible to expand the portfolio of available electrocatalysts through electrochemical studies on photocatalysts and *vice versa*. The advantages of catalyst adoption over *de novo* design include *i*) existence of a rich portfolio of catalysts to be utilized for the other field, *ii*) well-established protocols for catalyst synthesis, and *iii*), existing information on catalytic intermediates (e.g. stability and reactivity). *Surprisingly, such a mutual inspiration between the two fields seems to be the exception rather than the rule.*

Until recently, there has been very little connection between the photochemical and electrochemical community, as both of these fields require mastery of specific techniques.<sup>[23]</sup> This changed only a few years ago with the advent of electrochemically mediated photoredox catalysis, in which electrochemically generated radical ions are excited by visible light to induce oxidative and reductive processes with extraordinarily high driving force.<sup>[24]</sup> In contrast, the use of electrochemical mediators for electroless photocatalytic reaction and, conversely, the use of photocatalysts for purely electrochemical conversions has rarely been described.

One of the few mediators that has found both electrocatalytic and photocatalytic applications is 2,3-dichloro-5,6-dicyano-*p*-benzoquinone (DDQ). Long known as a potent stoichiometric oxidant,<sup>[25]</sup> DDQ was first reported in the 1990s in connection with its initial electrocatalytic application (cycloaddition of anodically generated quinone methides).<sup>[26]</sup> Shortly thereafter, a high oxidation power and a long lifetime were reported for triplet-excited DDQ.<sup>[27]</sup> This was followed by its introduction as a mediator for photoredox catalysis many years later (visible light-induced oxygenation of benzene).<sup>[28]</sup> Since these precedents, DDQ has been used sporadically in electrochemical and photochemical applications.<sup>[3,29]</sup> In the realm of metal complexes, ruthenium compounds, that are now exten-

sively used as photocatalysts, were occasionally also applied as electrochemical mediators for the conversion of small molecules,<sup>[30]</sup> such as electrochemical water oxidation using Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>.<sup>[31]</sup> Considering this small number of known cases, a systematic strategy for transferring mediators from one field to another would lead to a further improvement of the connection between electro- and photocatalysis, and open the door to the development of new methods and applications.

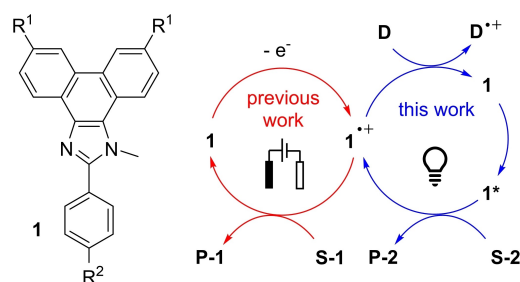
In the present work, we demonstrate an approach directed toward exploring the use of a previously reported electrochemical mediator as a photoredox catalyst. Previous electrochemical studies have shown that phenanthro[9,10-*d*]-imidazoles **1** (Figure 2) are suitable mediators for anodic reactions, including the indirect conversion of benzylic alcohols to the corresponding aldehydes.<sup>[32]</sup> In contrast, **1** turned out to be unsuitable for the mediation of cathodic reductions.

During anodic conversions, the mediator is oxidized and the resulting active species **1**<sup>•+</sup> induces the oxidation of the substrate (**S-1**) via a single-electron transfer (Figure 2, red cycle), eventually leading to the formation of product **P-1**. The resting state of mediator **1** is regenerated, once again becoming available for anodic oxidation and thereby leading to a significant increase in the electrolysis current (“catalytic current”).<sup>[2]</sup> It would be interesting to see whether the same mediator can be utilized to develop a light-driven process, in which the mediator can achieve a reactivity that is inaccessible by electrochemistry – here, the reduction of a substrate.<sup>[33]</sup>

At this point, the question arises whether the excited state of the mediator, **1**<sup>\*</sup>, is capable of acting as a reducing agent toward a substrate **S-2** when the input energy is light (Figure 2, blue cycle). If so then radical cation **1**<sup>•+</sup> would once again be formed along with the reduced form of **S-2** and ultimately lead to **P-2**, the product of a reductive pathway. A sacrificial electron donor **D** would become necessary to restore the resting state **1**. *Photochemistry would thus provide a complementary way to utilize the features observed in the electrochemical experiments and thereby significantly enhance the scope of the mediator.*

## Fundamental considerations

For a mediator used in electrochemistry to be successfully applied in photochemistry, the same requirements as com-



**Figure 2.** The phenanthro[9,10-*d*]imidazole framework **1** as a mediator platform for photo- and electrochemistry.

**Table 1.** Summary of the electrochemical and photophysical properties of compounds **1a–1h**. Sum of  $\sigma^+$  Hammett parameters, measured half-peak potentials ( $E_{p/2}$ ) and peak current ratios ( $|j_{p,red}/j_{p,ox}|$ , determined at  $100 \text{ mV s}^{-1}$ ), absorption and emission maxima ( $\lambda_{abs}$  and  $\lambda_{em}$ ), singlet excited state energy  $\epsilon$  (0,0 transition) and calculated excited state redox potentials  $E(1^*/1^{*\cdot+})$  and  $E(1^*/1^{*\cdot-})$ .

no.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\Sigma\sigma^+$	$E_{p/2}(1/1^{*\cdot+})$ [V]	$E_{p/2}(1/1^{*\cdot-})$ [V]	$ j_{p,red}/j_{p,ox} $	$\lambda_{abs}$ [nm]	$\lambda_{em}$ [nm]	$\epsilon$ [eV] <sup>[a]</sup>	$E(1^*/1^{*\cdot+})$ [V] <sup>[b]</sup>	$E(1^*/1^{*\cdot-})$ [V] <sup>[b]</sup>
<b>1a</b>	Br	F	0.23	0.98	-2.19	0.73	374	–	–	–	–
<b>1b</b>	H	Br	0.15	0.92	-2.18	0.72	359	395	3.14	-2.22	0.96
<b>1c</b>	H	H	0.00	0.89	-2.73	0.74	359	394	3.15	-2.26	0.42
<b>1d</b>	Br	OMe	-0.48	0.87	-2.20	0.74	377	–	–	–	–
<b>1e</b>	H	OMe	-0.78	0.80	-2.85	0.77	361	403	3.08	-2.28	0.23
<b>1f</b>	OMe	Br	-1.41	0.62	-2.26	0.91	384	404	3.07	-2.45	0.81
<b>1g</b>	OMe	Me	-1.87	0.57	-2.50	0.93	385	408	3.04	-2.47	0.54
<b>1h</b>	OMe	OMe	-2.34	0.54	-2.75	0.96	386	414	2.99	-2.45	0.24

[a] Values correspond to the energy at the peak maximum of the emission spectrum. [b] Calculated according to  $E_{ox}^* = E_{p/2}(ox) - \epsilon$  and  $E_{red}^* = E_{p/2}(red) + \epsilon$ .

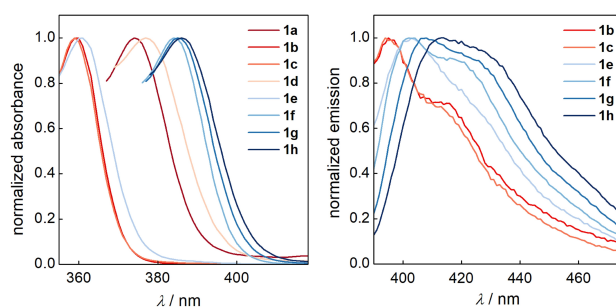
monly practiced for the *de novo* design of photocatalysts must be met.<sup>[34]</sup> *First*, the mediator should appreciably absorb light at wavelengths in the visible or near-UV spectral region to avoid high-energy UV irradiation that might lead to undesirable side reactions. *Second*, it should be established whether the singlet excited state of the mediator lives long enough to react with a substrate. It should be noted that when the catalyst interacts strongly with the substrate prior to photon absorption, e.g. by formation of non-covalent ground-state assemblies occurring by pi-stacking of radical ions and target substrates, diffusion and excited state lifetimes become irrelevant.<sup>[24i]</sup> *Third*, it needs to be confirmed whether the intermediate that occurs during the indirect electrochemical process, for example an anodically formed radical cation, can also be generated in a photocatalytic reaction through oxidative quenching of the excited state, or whether reductive quenching leads to a radical anion. *Fourth*, the intermediate resulting from quenching of the excited state should possess sufficient stability to prevent reactions other than the desired electron transfer step that restores the resting state. *Fifth*, the excited state of the mediator should provide sufficient driving force (oxidizing or reducing power) for the target transformation. These five criteria can be considered as the basis for the development of a photocatalytic system from an electrochemical mediator. *Herein, we report implementation of these principles and establish the foundation upon which future investigations toward harnessing electrochemical mediators for photocatalysis can be built.*

## Results and discussion

Electrochemical mediator **1** represents a promising platform to explore the ideas described in section 2, since the required properties can be optimized by variation of substituents R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>. With this in mind, eight derivatives with electron-withdrawing and -donating substituents were prepared (**1a–1h**, for synthesis see the Supporting Information, SI). The sum of the  $\sigma^+$  Hammett constants,  $\Sigma\sigma^+$ , conveniently serve as a measure of the electronic properties.<sup>[35]</sup> As the  $\Sigma\sigma^+$  values become more negative, the systems become increasingly electron-rich in transitioning from **1a** to **1h**. The electrochemical and photophysical properties are summarized in Table 1. At the outset, it was explored whether type **1** compounds are capable of

absorbing long-wavelength light, so that they can be excited using commercial inexpensive high-power LEDs used in preparative photochemical reactors. For this purpose, the absorption spectra of the compounds were recorded (see Figure 3, left). The first absorption maxima ( $\lambda_{abs}$ ) are situated between 359 and 386 nm. For a photocatalytic process, this would mean that all compounds can be excited with a near-UV light source. When comparing the derivatives, it is structure **1h** with  $\lambda_{abs} = 386 \text{ nm}$  that appears most promising. Its absorption spectrum shows that a significant amount of light is absorbed even above 400 nm, thereby allowing the use of a violet LED in a photocatalytic reaction.

Subsequently, it was investigated whether the singlet excited state of **1** is formed with a large enough quantum yield on irradiation, enabling the compound, at least in principle, to undergo electron exchange with a substrate. For this purpose, fluorescence activity and its disappearance upon exposure to substrate can be considered as a good indicator of the suitability of the compound to induce electron or energy transfer.<sup>[36]</sup> The emission spectra of **1b**, **1c**, and **1e–1h** exhibit strong fluorescence with emission maxima ( $\lambda_{em}$ ) between 394 and 414 nm (see Figure 3, right), suggesting that **1\*** primarily resides in its singlet state after excitation. In contrast, **1a** and **1d** show only negligible fluorescence. This can be rationalized by the presence of bromine on the phenanthro[9,10-*d*]imidazole framework. Attachment of bromine to aromatic cores is known to increase the spin-orbit coupling between the singlet and triplet excited state, a commonly observed phenom-



**Figure 3.** UV-Vis absorption (left) and emission spectra (right) of compounds **1a–1h** ( $10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , optical path length: 1 cm). All spectra are normalized vs. the maximum signal intensity.

enon referred to as an 'internal heavy atom effect'.<sup>[37]</sup> Thus, the singlet excited form of **1a** and **1d** is rapidly converted to a triplet state. While it is not impossible for a triplet state to engage in a redox process, transformations of singlet to triplet states are associated with major energy losses, and the formed triplet species should therefore have less reducing power than the other derivatives that react from the singlet state.<sup>[38]</sup> Taken together, the emission spectra show that **1b**, **1c**, and **1e–1h** may in principle be suitable candidates, whereas **1a** and **1d** appear to be less powerful photoreductants.

Next, it was clarified whether excited state **1\*** will behave as an oxidizing or reducing agent (see Figure 4). For this purpose, the ground state redox potentials of **1a–1h** ( $E_{p/2}(1/1^{*+})$  and  $E_{p/2}(1/1^{*-})$ ) were determined in acetonitrile using cyclic voltammetry (CV, see Table 1). The  $E_{p/2}(1/1^{*+})$  values range from 0.54 V to 0.98 V and correlate linearly with  $\Sigma\sigma^+$  (see the SI).  $E_{p/2}(1/1^{*-})$  is situated between  $-2.18$  V and  $-2.85$  V, whereby the potentials of the bromine-containing compounds are strikingly shifted in the anodic direction compared to the non-halogenated derivatives. The special behavior of **1a**, **1b**, **1d**, and **1f** can most probably be attributed to reductive cleavage of C–Br bonds.<sup>[39]</sup> The excited state potentials  $E(1^*/1^{*+})$  and  $E(1^*/1^{*-})$  were then calculated from  $E_{p/2}(1/1^{*+})$ ,  $E_{p/2}(1/1^{*-})$ , and the singlet excited state energies  $\epsilon$  (0,0 transitions, see Table 1). With  $E(1^*/1^{*+})$  values between  $-2.22$  V and  $-2.47$  V, it is safe to assume that

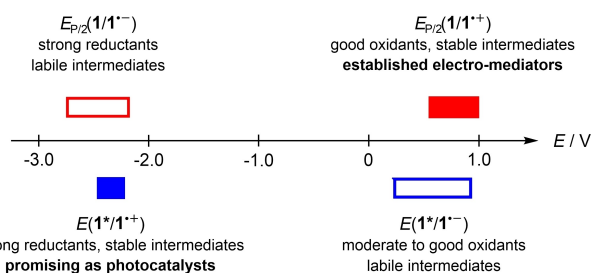
species **1\*** generally constitute strong reducing agents. A comparison within the series suggests that **1f**, **1g** and **1h** constitute the strongest reductants with very similar reducing power (between  $-2.45$  V and  $-2.47$  V). In contrast, the calculated  $E(1^*/1^{*-})$  values indicate that **1\*** is merely a moderate to good oxidant and that the  $1^*/1^{*-}$  couple is rather difficult to access.

As fourth of the five criteria discussed in section 2, the lifetime of intermediates  $1^{*+}$  that might result from oxidative quenching of **1\***, was interrogated. A qualitative comparison of **1a–1h** was made based on the CVs shown in Figure 5. Under the given conditions (0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN,  $v = 100$  mVs<sup>-1</sup>), it became clear that the reversibility of the redox couples decreases from **1h** to **1a** (on Figure 5 from left to right). The ratios between the cathodic and anodic peak currents  $|j_{p,c}/j_{p,a}|$ , determined according to the method of Nicholson and Shain,<sup>[40]</sup> corroborate the observed trend. While for electron-deficient derivatives ( $R^1 = \text{H, Br}$ ;  $R^2 = \text{H, F, Br, OMe}$ ;  $1\text{a–1e}$ ;  $0.23 \geq \Sigma\sigma^+ \geq -0.78$ ) the ratios are rather low at 0.72 - 0.77, the installation of two methoxy substituents at  $R^1$  (**1f–1h**) leads to a significant increase in the reversibility of the redox couple. The highest reversibility is obtained when  $R^1 = R^2 = \text{OMe}$  (**1h**). A reasonable explanation is the strong electron-donating effect of the methoxy groups, which has a stabilizing effect on the radical cation. Thus, from the standpoint of radical cation stability, it is again **1h** that seems to be the most suitable candidate.

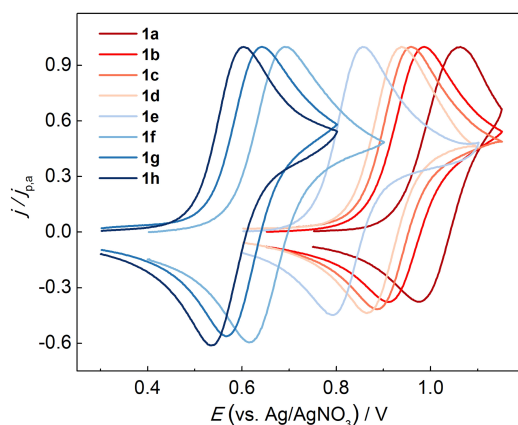
Upon performing a full voltammetric cycle in the negative potential regime, species **1** show reductive signals either *without corresponding re-oxidation peak or with poor reversibility* (see SI). Therefore, it can be assumed that  $1^{*-}$  is not stable and that reductive quenching of **1\*** would lead to degradation. Consequently, in terms of both driving force and stability of the intermediates, **1\*** is more suitable as a photocatalyst for reductive conversions than for oxidations.

Due to the low stability of the radical anion, **1** would also be a poor candidate for reductive con-PET-type or photoelectrocatalytic applications. The short lifetime of  $1^{*-}$  means that it cannot be generated in an appreciable amount for excitation by light. Since this will instead lead to catalyst degradation, it has to be made sure that **1** indeed operates in the oxidative quenching mode.

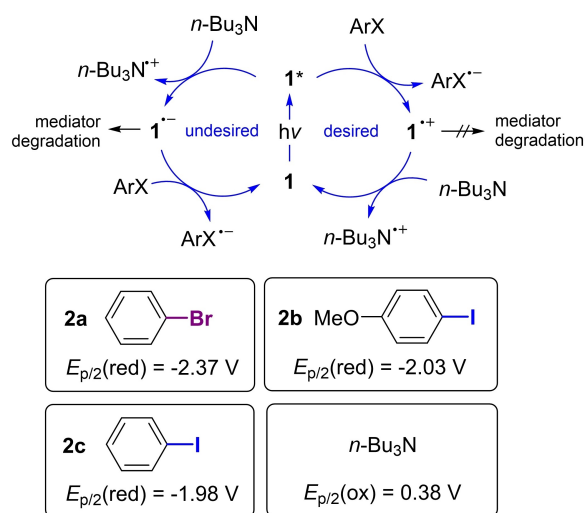
Once **1h** was identified as a promising candidate, a test reaction was sought to verify the approach described above. In principle, reductions of aryl halides represent a suitable test reaction since i) the transfer of an electron to the substrate usually leads to rapid and irreversible cleavage of the C–X bond, thus removing the  $\text{ArX}^{*-}$  intermediate from the electron transfer equilibrium, ii) the resulting aryl radical can serve as a starting point for a variety of useful reactions, and iii), the reduction potential of the test substrate can be adjusted via the choice of halide (Cl, Br, I) and other aryl substituents. Thus, the reduction of  $\text{ArX}$  was selected as a test reaction, using *n*-Bu<sub>3</sub>N as a frequently used and reliable electron donor.<sup>[41]</sup> In principle, such a photocatalytic process could proceed either via reductive quenching of **1\*** by *n*-Bu<sub>3</sub>N and subsequent reaction between  $1^{*-}$  and  $\text{ArX}$ , or via oxidative quenching by  $\text{ArX}$  and subsequent reduction of  $1^{*+}$  (Figure 6).



**Figure 4.** Ground state (red) and excited state (blue) potential ranges covered by series **1a–1h**.



**Figure 5.** Background-corrected CVs of **1a–1h** recorded at  $100$  mVs<sup>-1</sup> (normalized against the anodic peak current density  $j_{p,a}$ ). Electrolyte: 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN. Working electrode: glassy carbon. Reference electrode: Ag/0.01 M AgNO<sub>3</sub>.



**Figure 6.** Top: Photocatalytic reduction of aryl halides via reductive and oxidative quenching. Bottom: Test substrates and  $n\text{-Bu}_3\text{N}$  as sacrificial electron donor including the relevant redox potentials.

Estimates of the Gibbs free energy ( $\Delta G_{\text{ET}}$ ) of electron transfer between  $1^*$  and four potential reaction partners (aryl halides **2a–2c** and  $n\text{-Bu}_3\text{N}$ ) are summarized in Table 2. These estimates were made based on the ground state potentials ( $E_{\text{p}/2}$ ) and excited state energies ( $\epsilon$ ) summarized in Table 1 and Figure 6. It must be noted here that in general, a high driving force is desirable so that the electron transfer rate is sufficiently large to compete with the radiative decay of  $1^*$ . In addition, a significantly more negative  $\Delta G_{\text{ET}}$  value for oxidative quenching of  $1^*$  (Figure 6, right) compared to reductive quenching by  $n\text{-Bu}_3\text{N}$  (Figure 6, left) would be advantageous in order to favor the pathway proceeding via the more stable intermediate  $1^{\bullet+}$ .

With the exception of  $1^{\bullet e}$  and  $1^{\bullet h}$ , the  $\Delta G_{\text{ET}}$  values suggest that reductive quenching by  $n\text{-Bu}_3\text{N}$  is in principle feasible. Except for **1b/2a**, **1c/2a**, and **1e/2a** couples, all oxidative quenching scenarios show a negative  $\Delta G_{\text{ET}}$ , though the values differ significantly from one other. A comparison suggests that within the mediator series,  $1^{\bullet b}$  has the highest tendency to undergo reductive quenching ( $-13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), while  $1^{\bullet h}$ , together with  $1^{\bullet f}$  and  $1^{\bullet g}$ , exhibits the highest  $\Delta G_{\text{ET}}$  values for the reduction of ArX substrates (up to  $-11.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). It also

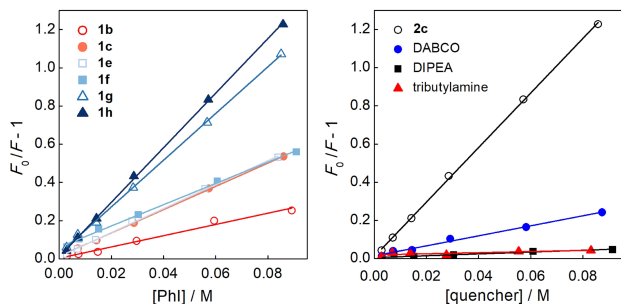
becomes clear that there is generally little or no driving force for the reduction of aryl bromide **2a**. In contrast, the reduction of **2b** and **2c** seems to be clearly favored, in particular for the electron-rich mediators **1f–h**. Among the three species, it is **1h** that shows the largest energetic difference between oxidative quenching and reduction by  $n\text{-Bu}_3\text{N}$  and thus, **1h** once more appears to be the most promising candidate. The trend was confirmed by fluorescence quenching experiments, which were carried out in acetonitrile using **2c** as the quencher (Figure 7, for details see the SI). With a Stern-Volmer constant ( $K_{\text{SV}}$ ) of  $14.3 \text{ L mol}^{-1}$ , **1h** clearly provides the best result. A comparative study corroborates the less favorable electron transfer between  $1^{\bullet h}$  and  $n\text{-Bu}_3\text{N}$  ( $K_{\text{SV}} = 0.3 \text{ L mol}^{-1}$ ). Furthermore, analysis of the fluorescence quenching in presence of DIPEA (Hünig's base,  $K_{\text{SV}} = 0.5 \text{ L mol}^{-1}$ ) and DABCO ( $K_{\text{SV}} = 2.6 \text{ L mol}^{-1}$ ) suggests that these bases could also serve as electron donors in oxidative quenching pathways (*vide infra*). Finally, the predicted ability of  $1^{\bullet b}$  to undergo reductive quenching in presence of  $n\text{-Bu}_3\text{N}$  was also confirmed ( $K_{\text{SV}} = 6.0 \text{ L mol}^{-1}$ ). Compared to the oxidative quenching by **2c** ( $K_{\text{SV}} = 2.9 \text{ L mol}^{-1}$ ), formation of  $1^{\bullet b}$  thus seems to be preferred.

In order to gain further insight into possible reaction pathways, the lifetimes of the excited states of catalysts **1b**, **1c**, and **1e–1h** were estimated (for details see the SI). These values were used in combination with the Stern-Volmer constants to obtain bimolecular rates  $k_q$  (Table 2). A similar trend as observed for the  $K_{\text{SV}}$  values is retained. The oxidative quenching of catalyst  $1^{\bullet h}$  with **2c** occurs more rapidly than when catalyst  $1^{\bullet b}$ – $1^{\bullet g}$  were used. The differences between the catalysts are not very pronounced, which can be attributed to all of the electron transfer processes of **1** with **2b** being significantly exergonic. A considerable difference can be seen when the rates of reductive quenching of  $1^{\bullet b}$  and  $1^{\bullet h}$  with  $n\text{-Bu}_3\text{N}$  are compared. In the case of  $1^{\bullet b}$ , this process is faster than oxidative quenching with aryl iodide **2c**, while having only a negligible rate with  $1^{\bullet h}$ . This will have a significant effect on the reaction mechanism of the target reaction: While catalyst  $1^{\bullet b}$  is likely to undergo reductive quenching by  $n\text{-Bu}_3\text{N}$  first to generate intermediate  $1^{\bullet b}$  (Figure 6, right), oxidative quenching by **2c** will be the preferred process for  $1^{\bullet h}$  (Figure 6, right). Consequently, **1h** will most certainly behave as a “standard photoredox catalyst” under the targeted conditions, whereas **1b** could in principle engage in a con-PET process (Figure 6,

**Table 2.** Assessment of the electron transfer equilibrium between  $1^*$  and possible donors/acceptors: Calculated free energy changes for electron transfers ( $\Delta G_{\text{ET}}$ ) and Stern-Volmer constants ( $K_{\text{SV}}$ ) determined by fluorescence quenching experiments using **2c** as quencher. The corresponding bimolecular quenching rate constants ( $k_q$ ) were calculated using excited state lifetimes that were determined by time-correlated single photon counting.

compound	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\Delta G_{\text{ET}}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ] $1^{\bullet-} + [\text{Bu}_3\text{N}]^{\bullet+}$	$\Delta G_{\text{ET}}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ] $1^{\bullet+} + 2\text{a}^{\bullet-}$	$\Delta G_{\text{ET}}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ] $1^{\bullet+} + 2\text{b}^{\bullet-}$	$\Delta G_{\text{ET}}$ [kcal mol <sup>-1</sup> ] $1^{\bullet+} + 2\text{c}^{\bullet-}$	$K_{\text{SV}}$ [L mol <sup>-1</sup> ] $1^{\bullet+} + 2\text{c}^{\bullet-}$	$k_q$ [10 <sup>9</sup> L mol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ] $1^{\bullet+} + 2\text{c}$
<b>1b</b>	H	Br	-13.3	3.5	-4.1	-5.5	2.9 (6.0) <sup>[a]</sup>	1.9 (3.9) <sup>[a]</sup>
<b>1c</b>	H	H	-0.8	2.6	-5.0	-6.4	6.1	1.1
<b>1e</b>	H	OMe	3.5	2.2	-5.5	-6.8	6.3	1.1
<b>1f</b>	OMe	Br	-9.9	-1.8	-9.4	-10.8	5.6	2.3
<b>1g</b>	OMe	Me	-3.7	-2.3	-9.9	-11.3	12.2	2.6
<b>1h</b>	OMe	OMe	3.1	-2.0	-9.6	-10.9	14.3 (0.3) <sup>[a]</sup>	3.1 (0.06) <sup>[a]</sup>

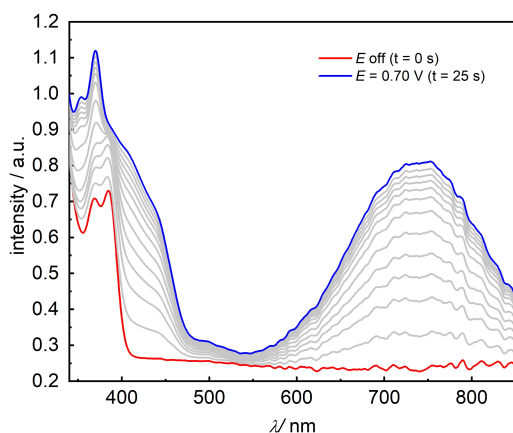
[a]  $K_{\text{SV}}$  and  $k_{\text{eq}}$  values for quenching with  $n\text{-Bu}_3\text{N}$  are shown in parentheses.



**Figure 7.** Left: Fluorescence quenching of **1** using **2c** ( $\Phi$ ). Right: Fluorescence quenching of **1h** with **2c**,  $n$ -Bu<sub>3</sub>N, DABCO, and Hünig's base, respectively. Excitation wavelength:  $\lambda_{\text{exc}} = 385$  nm, solvent: CH<sub>3</sub>CN, rt, Ar atmosphere.

left). However, in view of the low stability of **1b**<sup>•-</sup> discussed above, the latter pathway can be excluded. This underlines the importance of using a photocatalyst, for which reductive quenching is strongly suppressed. Catalyst **1h** clearly fulfills this requirement, as quenching of its excited state with  $n$ -Bu<sub>3</sub>N is energetically unfeasible. Taken together, the mechanistic conclusions predict a large difference in reactivity between **1b** and **1h**, which is confirmed by preparative-scale experiments (*vide infra*).

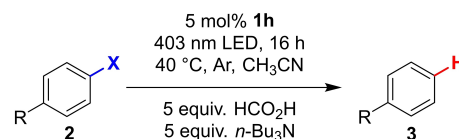
Based on the available data, **1h** appears to be the most promising catalyst for photochemical reductions of aryl halides. For excitation of **1h**, a wavelength just above 400 nm (at the foot of the absorption peak, compare Figure 3) seems to be advantageous, since this would minimize direct excitation of other components in the solution, while **1h** is still capable of absorbing sufficient photons. However, for developing a synthetic protocol it should also be taken into account that at the chosen irradiation wavelength, not only the ground state of the mediator (**1h**) but also the radical cation (**1h**<sup>•+</sup>) might be able to absorb light, which may lead to side reactions.<sup>[42]</sup> Therefore, the absorption of **1h**<sup>•+</sup> was investigated by UV-Vis spectro-electrochemistry (SEC, see Figure 8).



**Figure 8.** UV-vis spectroelectrochemical analysis of **1h** at 0.7 V in the transmission mode. Reference electrode: Ag/0.01 M AgNO<sub>3</sub>. Electrolyte: 0.1 M  $n$ -Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> in CH<sub>3</sub>CN. Working electrode: Pt grid.

The anodic conversion of **1h** in the SEC cell leads to a decrease in the bands at 386 nm and 369 nm, while new signals assigned to **1h**<sup>•+</sup> appear at 745 nm, 364 nm, and 353 nm. Additionally, the formation of **1h**<sup>•+</sup> leads to the formation of two shoulders between 400 nm and 460 nm. Thus, **1h**<sup>•+</sup> appears to absorb more strongly than **1h** in the wavelength range targeted for preparative applications (the remaining phenanthroimidazoles of the series behave similarly, see the SI). With the possible excitation of the radical cation in mind, care should be taken to keep the concentration of **1h**<sup>•+</sup> as low as possible throughout the photocatalytic process. Based on the relative position of the redox potentials ( $E_{\text{p}/2} = 0.38$  V for  $n$ -Bu<sub>3</sub>N and  $E_{\text{p}/2} = 0.54$  V for **1h**/**1h**<sup>•+</sup>), sufficient driving force seems to be available for regeneration of **1h**. Thus, to ensure a low concentration of **1h**<sup>•+</sup> throughout the entire reaction, providing an excess of  $n$ -Bu<sub>3</sub>N seems sufficient.

After exploration of possible pathways and identification of **1h** as the most promising mediator candidate, test reactions using substrates **2a–2c** were carried out in presence of 5 equiv.  $n$ -Bu<sub>3</sub>N (see Figure 9). Furthermore, 5 equiv. of formic acid were used as proton (H atom) source. The mixtures were irradiated using a 403 nm LED for 16 h (screening setup A: for details see the SI). The reaction temperature of 40 °C resulted from heat formation by the LEDs and was carefully monitored during the reaction. Under these conditions, no conversion of **2a** could be observed in presence of 5 mol% **1h**. In contrast, dehalogenation of iodoarene substrates **2b** and **2c** was achieved in quantitative yield (entries 1–3). A control experiment in the absence of formic acid shows that dehalogenation of **2b** works, but with much lower yield in **3b** (entry 4). The omission of  $n$ -Bu<sub>3</sub>N, or the mediator, or light results in little to no conversion (entries 5–7). In view of a possible excitation of the mediator radical cation (*vide infra*), we have performed a test experiment, in which the reaction mixture was irradiated at 455 nm, where **1h**<sup>•+</sup> absorbs strongly and the absorbance of **1h** remains negligible. Less than 1% conversion was observed in this case, ruling out alternative catalytic mechanisms that involve photoexcitation of **1h**<sup>•+</sup>.



entry	no.	R	X	deviation from standard conditions	yield [%] <sup>a</sup>
1	<b>2a</b>	H	Br	none	0
2	<b>2b</b>	OMe	I	none	>99
3	<b>2c</b>	H	I	none	>99
4	<b>2b</b>	OMe	I	no HCOOH	76
5	<b>2b</b>	OMe	I	no NBu <sub>3</sub>	0
6	<b>2b</b>	OMe	I	no mediator	2
7	<b>2b</b>	OMe	I	dark	0
8	<b>2b</b>	OMe	I	455 nm LED <sup>b</sup>	0

**Figure 9.** Photocatalytic conversion of test substrates using mediator **1h**. Standard conditions: 0.2 mmol **2**, 2 mL CH<sub>3</sub>CN, screening setup A. [a] Yields determined using GC-FID with 1-octanenitrile as internal standard. No side products observed. [b] Reaction time: 17 h. For detailed descriptions of the photochemical setup see the SI.

Further screening experiments confirmed that within the mediator series, **1h** is the most active species for reductive deiodination (see Table S4).<sup>[43]</sup> Noteworthy, the predictions made for the reactivity of **1b** and **1h** on the basis of fluorescence quenching and excited state lifetime measurements (*vide supra*) are indeed in line with the results of the synthetic studies: While dehalogenation of PhI with catalyst **1b** gave only 26% conversion, full conversion was observed with mediator **1h** in the same time under the same conditions (Table S4).

Entry 4 in Figure 9 indicates that formic acid is not the only proton (H atom) source in the mixture, and thus, that more than one pathway must lead from photocatalytically generated  $Ar^*$  to  $Ar-H$ . Deuterium labeling experiments were performed in deuterated acetonitrile to identify the proton (H atom) sources (see Figure 10). For this purpose, a setup with higher power was used (setup B; for details see the SI). Adequate cooling ensured that the reactions proceeded at room temperature. After irradiating **2b** in presence of **1h** at 405 nm for 6 h, **3b** was formed in 90% yield at 94% conversion (entry 1). A small fraction of deuterated product (3%) indicates that the solvent is only involved to a small extent. Replacing  $HCO_2H$  by  $DCO_2D$  leads to a decreased yield, which may be ascribed to a kinetic isotope effect (entry 2). Here, the degree of deuteration (29%) suggests that  $HCOOH$  (and  $n-Bu_3NH^+$ , respectively) serves as a proton source, but also that protonation by internally generated  $n-Bu_3N^*$  occurs much faster. The latter finding is also confirmed by another experiment in which  $n-Bu_3N$  is replaced by DABCO (entry 3), an electron donor whose radical cation is known to be a relatively weak Brønsted acid that preferably serves as a H atom acceptor in hydrogen atom transfer reactions rather than donating protons or H atoms.<sup>[44]</sup> As expected, the degree of deuteration increases to 65% in this experiment.

After successful proof-of-concept, reductive dehalogenation at  $ArX$  was investigated in greater detail using photochemical setup B (Figure 11A). To begin, the quantum yield ( $\Phi$ ) for the dehalogenation of **2c** was determined using ferrioxalate actinometry (for details see the SI) and measured to be 0.34. This value is sufficiently large to conclude that the input photon is used efficiently in the dehalogenation step. The value also shows that mechanistically, **1h** operates as a proper photo-

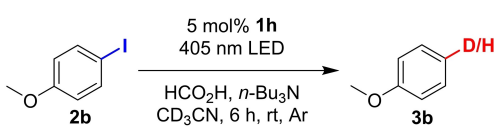
redox catalyst with closed catalytic cycle, instead of being an initiator of a chain process, which is a common occurrence in photoredox catalysis.<sup>[16,45]</sup> A substrate screening showed that the method is compatible with a variety of functional groups including, for example, phenolic OH, Br, COOH,  $NH_2$ , and allyl ether (in *para* or *meta* position). In contrast, nitro and formyl groups are not tolerated under the strongly reducing conditions (Figure 11A, **3l** and **3m**), as conversion under standard conditions leads to several unidentified products. In most cases, intact catalyst was detected in the reaction mixture by  $^1H$  NMR spectroscopy or TLC after completed conversion.

Next, the photocatalytic reduction of aryl halides was applied to synthetically useful bond-forming reactions including the intramolecular reductive cyclization of allyl ethers and amines **4** (Figure 11B).<sup>[46]</sup> As shown in the figure, good to moderate yields were obtained. It is important to note that the decreased yields compared to the dehalogenations discussed above are not due to the photocatalytic reduction, since complete conversion was achieved in every case. Rather, it is the selectivity of the subsequent steps, leading to the formation of byproducts (mostly dehalogenated arenes) that results in lower yields. The same is true for reductive arene-arene cross-coupling<sup>[47]</sup> (Figure 11C) and reductive borylation<sup>[48]</sup> (Figure 11D), where complete conversion was also achieved but the appearance of side reactions led to decreased yields.

## Conclusion

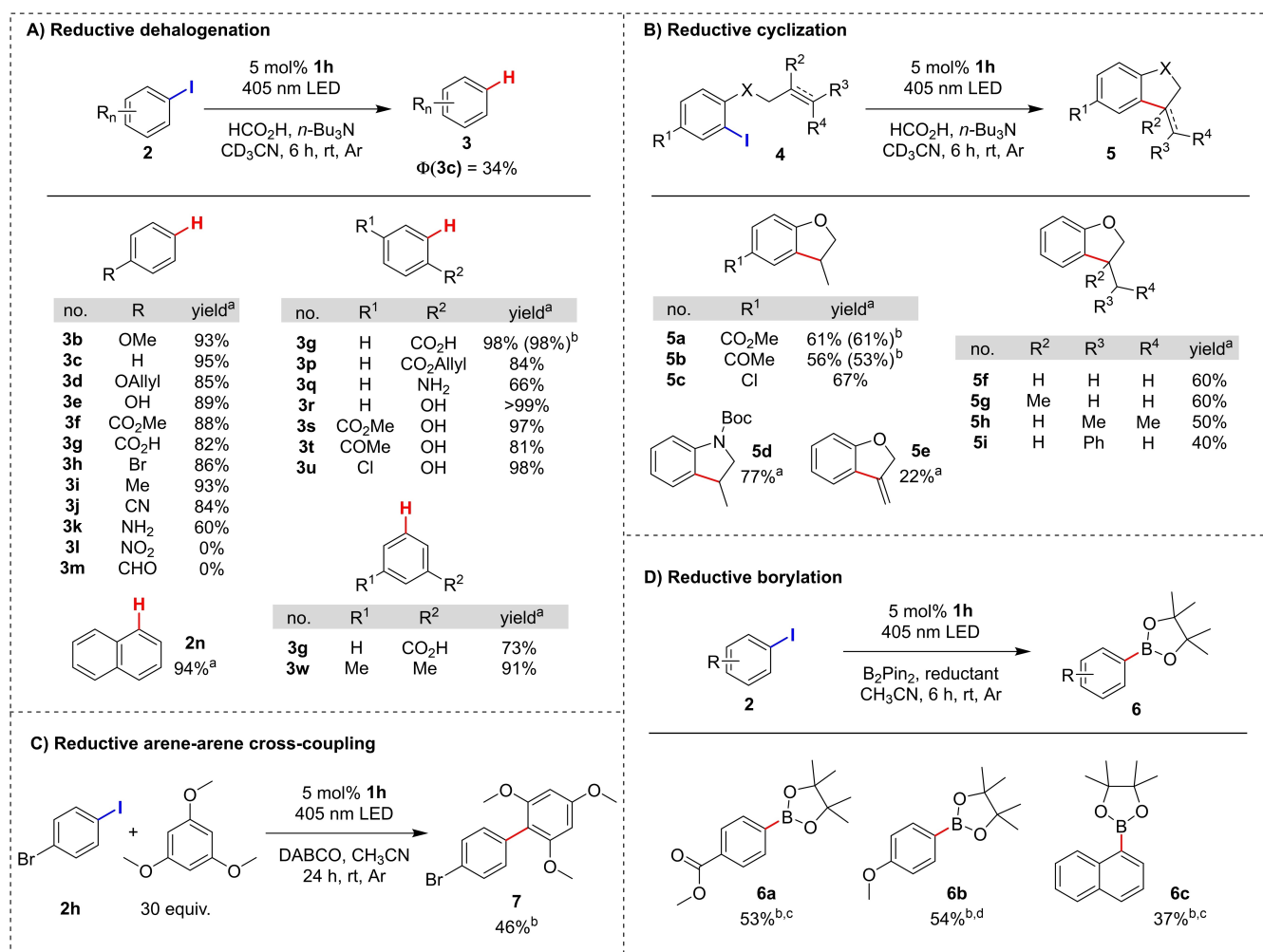
In summary, a systematic approach designed to exploit the properties of electrochemical mediators and allow their use in photocatalysis has been developed. The approach couples the use of simple methods (cyclic voltammetry, absorption and fluorescence spectroscopy, spectroelectrochemistry) with the analysis of light absorption, ground state and excited state potentials, excited state lifetimes, as well as the stability of photocatalytic intermediates. Ultimately, the mediator is matched with substrates that have suitable redox potentials. The strategy was successfully applied to phenanthro[9,10-*d*]-imidazoles that have previously been used as mediators for indirect anodic oxidations but never applied to photoredox chemistry. As a result, a mediator platform became accessible, in which the redox potential in the ground and excited states can be adjusted by varying the substitution pattern, and which enables both oxidative and reductive transformation by choice of the type of energy input. Thus, the same mediator expresses *duality* wherein it behaves as an oxidizing agent when used electrochemically, while behaving as a reducing agent in the excited state.<sup>[49]</sup>

It should be highlighted that for the studied phenanthroimidazole system, *only* excitation by light irradiation enables the catalyst to reductively activate the targeted substrates, while electrocatalytic reductive transformations are not possible. In this context, the realization of the concept in the reverse direction, i.e., the transformation of an electrochemical mediator for reduction into a photooxidant, appears to be a worthwhile goal of future studies. In principle, our systematic



entry	deviation from standard conditions <sup>a</sup>	conversion [%] <sup>b</sup>	yield [%] <sup>b</sup>	deuteration [%] <sup>c</sup>
1	none	94	90	3
2	$DCO_2D$	91	79	29
3	DABCO, $DCO_2D$	72	60	65

**Figure 10.** Deuterium labelling experiments. [a] Standard conditions: 0.2 mmol **2**, 5 mol% **1h**, 5.0 equiv. formic acid, 5.0 equiv.  $n-Bu_3N$ , 2 mL  $CD_3CN$ , rt for 6 h (setup B). [b] Conversion and yield determined using  $^1H$ - and  $^{13}C$ -NMR spectroscopy with 1,4-dioxane as internal standard. [c] Degree of deuteration relative to product yield.



**Figure 11.** Reductive transformation of various substrates using setup B. [a] Yield determined with <sup>1</sup>H NMR spectroscopy using an internal standard (batch size: 0.1 mmol). [b] Isolated yield (batch size: 0.3–1.3 mmol, for details see the SI). [c] Use of DIPEA as electron donor. [d] Use of DABCO as sacrificial reductant.

approach can be helpful in harnessing more electrochemical mediators for photocatalysis, thus widening the catalyst portfolio and opening the door for new synthetic applications.

## Experimental Section

**Cyclic voltammetry.** The experiments were carried out in a custom-made three-electrode cell using a PGSTAT 302N (Metrohm Autolab). A glassy carbon disk (diameter: 1.6 mm) served as the working electrode and a platinum wire as the counter electrode. The glassy carbon disk was polished using polishing alumina (0.05 μm) prior to each experiment. As reference, a Ag/AgNO<sub>3</sub> electrode (silver wire in 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN solution; *c*(AgNO<sub>3</sub>) = 0.01 M; *E*<sub>0</sub> = −87 mV vs. ferrocene/ferrocenium couple) was used, and this compartment was separated from the rest of the cell with a Vycor frit. Unless noted otherwise, a solution of *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1 M, electrochemical grade) in acetonitrile was used as the electrolyte. The electrolyte solution was purged with Ar for at least 5 min prior to recording. The half-peak potentials (*E*<sub>p/2</sub>) were extracted from background corrected voltammograms. To account for the *iR* drop at high scan rates, positive feedback *iR* compensation was used. The resistance *R*

was determined by electrochemical impedance spectroscopy prior to each experiment.

**Fluorescence quenching studies.** The solutions for the quenching studies were prepared in the dark to minimize experimental errors. Two stock solutions containing **1** (20 mL, 0.1 mM for **1b, c** and **e**, 0.01 mM for **1f–1h**) were prepared in brown glass flasks, to one of which the quencher was added (~85 mM). Both solutions were sealed with a septum, degassed by bubbling argon for 8 min, and connected to an Ar balloon. Seven sample solutions with varying quencher concentration were prepared by mixture of aliquots of the stock solutions in different ratios. The samples were analyzed in a quartz glass cuvette (optical path length: 1 cm) that was also equipped with an Ar balloon. The studies were performed on a Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer (Agilent, USA) at  $\lambda_{\text{ex}} = 385$  nm (excitation slit: 2.5 nm) analyzing emissions between 390 and 600 nm (emission slit: 5.0 nm). An exception is the fluorescence quenching of **1b** by *n*-Bu<sub>3</sub>N, where excitation was carried out at  $\lambda_{\text{ex}} = 350$  nm and a range of  $360 < \lambda_{\text{em}} < 560$  nm was analyzed.

**Fluorescence lifetime measurements:** Solutions of catalysts **1b, 1c** and **1e–1h** were prepared in acetonitrile in such concentrations, that the final absorbance at 375 nm was in the range between 0.05–0.1. An Edinburgh Instruments FLS1000 Fluorimeter in combi-

nation with a EPL375 ( $\lambda = 375 \pm 10$  nm;  $P = 5$  mW; pulse period  $t = 500$  ns) light source for excitation was used to obtain the lifetimes. Decay of emission at 400 nm was measured, with emission slit width being set to 6 nm. To consider the instrument response function (IRF), a numerical deconvolution algorithm was applied. The IRF was recorded by using a diluted suspension of colloidal silica (Ludox, Sigma-Aldrich). With compounds **1b**, **1c** and **1e**, a biexponential decay was observed. This is probably due to existence of two types of excited states – a locally excited state and a charge-transfer excited state. With more polarized (-OMe bearing) compounds **1f–1h**, only one type of excited state was observed (presumably with charge-transfer character). Therefore, intensity-weighted average lifetime was used for rate constant calculations for compounds **1b**, **1c** and **1e**.<sup>[50]</sup>

**UV-vis spectroelectrochemistry (SEC).** The experiments were carried out in a three-electrode quartz cuvette SEC cell (transmission mode, optical path length: 1 mm, electrolyte volume: 0.5 mL, ALS Co. Ltd) using a PGSTAT 302 N (Metrohm Autolab) at constant potential. Absorption spectra were recorded using a AvaSpec-2048 Fiber Optic Spectrometer (Avantes) with 2048 pixels CCD detector array at a rate of two spectra per second. A Pt 80 mesh (6 × 7 mm) served as the working electrode and a platinum wire as the counter electrode. As reference, a Ag/AgNO<sub>3</sub> electrode (silver wire in 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN solution;  $c(\text{AgNO}_3) = 0.01$  M;  $E_0 = -87$  mV vs. ferrocene/ferrocenium couple) was used, and this compartment was separated from the rest of the cell with a Vycor frit. The analyte solution consisted of compound **1** (saturated solution for **1a** and **1b**, 1 mM solution for **1c–1h**) and *n*-Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> (0.1 M, electrochemical grade) in acetonitrile. Prior to every measurement the platinum electrodes were rinsed with acetonitrile and cleaned from deposits, if necessary.

**Photochemical setups.** The experiments were carried out using two different LED setups (*setups A and B*, for illustrations see the SI). Optimization of reaction conditions was performed with a screening setup for ten vials (8 mL each; *setup A*, see Figure S40, left). The vials were irradiated from the side with two arrays, each consisting of 27 LEDs (see Figure S40, middle; 403 nm, Innotas Elektronik, Germany). The distance between LED and vial was 1.0 cm. The setup was enclosed by a metal case and placed on a magnetic stirrer (stirring at 700 rpm during irradiation). Due to heat generation by the LEDs, the temperature in the set-up was monitored. After a short start-up phase, the temperature reached a constant level of 40 °C.

*Setup B* consists of three upward pointing 405 nm LEDs (LZ1-00UB00, LED Engin, USA; power: 1 W per LED) mounted to a cooling body (see Figure S40, right). Three glass vials were inserted in a PTFE holder and placed above the LEDs (distance between LED and vial: 2.5 cm). Under these conditions, heat generated by the LEDs was effectively dissipated and the reactions were thus carried out at room temperature. The holder could be adjusted to 4 mL or 8 mL vials (diameter: 14 mm and 16 mm, respectively), with an irradiated surface of 1.33 cm<sup>2</sup>. During irradiation, the reaction mixtures were stirred at 700 rpm using a magnetic stirrer.

**Procedure for dehalogenations and cyclizations.** In a screw cap vial with PTFE liner and rubber septum, iodoarene **2** (1.0 equiv.) and **1h** (5 mol%) were dissolved in acetonitrile (100 mM). Tributylamine (5.0 equiv.) and formic acid (5.0 equiv.) were added to the solution. Batches that were intended for product isolation (batch size > 0.1 mmol) were split over 3–6 vials. After sealing of the reaction vessels, the mixture was degassed by bubbling argon through the solution for 5 min, followed by irradiation for 6 h under stirring at 405 nm using photochemical setup B (reaction monitoring via thin-layer chromatography or GC-FID). In cases where the product was not isolated, yields were determined with GC-FID or <sup>1</sup>H NMR

spectroscopy using internal standard calibration. Isolated yields were determined after evaporation of the solvent under reduced pressure and purification of the crude product by flash column chromatography through silica with *n*-pentane/diethyl ether.

## Acknowledgements

*M.M. acknowledges the support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (Marie Skłodowska-Curie Grant, Agreement No. 892479). R.F. is grateful for financial support by the German Research Foundation (DFG Heisenberg Program, FR 3848/4-1 and Individual Research Grant, FR 3848/3-1). The authors thank Marek Cigań for his help with the measurement of the fluorescence lifetimes and Coby Allen for his support during the initial stage of the project. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.*

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

**Keywords:** Catalysis · Mediator · Photochemistry · Electrosynthesis · Phenanthroimidazole

- [1] E. Steckhan, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 683–701.
- [2] R. Francke, R. D. Little, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2492–2521.
- [3] L. F. T. Novaes, J. Liu, Y. Shen, L. Lu, J. M. Meinhardt, S. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7941–8002.
- [4] J. Simonet, J.-F. Pilard in *Organic Electrochemistry (Fourth Edition)* (Eds.: H. Lund, O. Hammerich), Marcel Dekker, New York, **2001**.
- [5] a) J. E. Nutting, M. Rafiee, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4834–4885; b) H.-B. Zhao, P. Xu, J. Song, H.-C. Xu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15153–15156; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 15373–15376; c) A. Das, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8892–8897; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9018–9023; d) N. Mohebbati, A. Prudlik, A. Scherkus, A. Gudkova, R. Francke, *ChemElectroChem* **2021**, *8*, 3837–3843; e) B. Schille, N. O. Giltzau, R. Francke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 422–426; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 429–433.
- [6] a) M. Elsherbini, T. Wirth, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13399–13407; b) R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.* **2019**, *15*, 83–88; c) R. Francke, *Curr. Opin. Electrochem.* **2021**, *28*, 100719; d) A. F. Roesel, T. Broese, M. Májek, R. Francke, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4229–4237.
- [7] a) P. Qian, Z. Zha, Z. Wang, *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 2527–2544; b) Y. N. Ogibin, M. N. Elinson, G. I. Nikishin, *Russ. Chem. Rev.* **2009**, *78*, 89–140.
- [8] a) C.-Y. Cai, X.-M. Shu, H.-C. Xu, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 4953; b) N.-n. Lu, N.-t. Zhang, C.-C. Zeng, L.-M. Hu, S. J. Yoo, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 781–789; c) Y. S. Park, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6807–6815.
- [9] a) C.-C. Zeng, N.-t. Zhang, C. M. Lam, R. D. Little, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1314–1317; b) N.-t. Zhang, C.-C. Zeng, C. M. Lam, R. K. Gbur, R. D. Little, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2104–2110.
- [10] a) L. Ackermann, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 84–104; b) J. C. Siu, N. Fu, S. Lin, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 547–560; c) C. Ma, P. Fang, T.-S. Mei, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7179–7189; d) J. Strehl, G. Hilt, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5259–

- 5263; e) S. Tang, D. Wang, Y. Liu, L. Zeng, A. Lei, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 798.
- [11] a) B. König, *Chemical Photocatalysis*, de Gruyter, **2020**; b) M. Reckenthäler, A. G. Griesbeck, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2727–2744.
- [12] a) C.-S. Wang, P. H. Dixneuf, J.-F. Soule, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7532–7585; b) Y. Lee, M. S. Kwon, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 6028–6043; c) N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166; d) M. Majek, A. Jacobi von Wangelin, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2316–2327; e) M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6898–6926.
- [13] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 259–271.
- [14] a) J. D. Bell, J. A. Murphy, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 9540–9685; b) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [15] a) V. Srivastava, P. P. Singh, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 31377–31392; b) D. P. Hari, B. König, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 6688–6699.
- [16] M. Majek, F. Filace, A. Jacobi von Wangelin, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 981–989.
- [17] E. Holo, J. Ortyl, *Eur. Polym. J.* **2021**, *150*, 110365.
- [18] A. Joshi-Pangu, F. Lévesque, H. G. Roth, S. F. Oliver, L.-C. Campeau, D. Nicewicz, D. A. DiRocco, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7244–7249.
- [19] T.-Y. Shang, L.-H. Lu, Z. Cao, Y. Liu, W.-M. He, B. Yu, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 5408–5419.
- [20] Parallels and synergies between electro- and photocatalysis have been highlighted in several recent articles: a) R. H. Verschueren, W. M. De Borggraeve, *Molecules* **2019**, *24*, 2122; b) J. P. Barham, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 11732–11747; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 11828–11844; c) J. Liu, L. Lu, D. Wood, S. Lin, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 1317–1340; d) N. E. S. Tay, D. Lehnher, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 2487–2649; e) A. F. Roesel, M. Ugandi, N. T. T. Huyen, M. Májek, T. Broese, M. Roemelt, R. Francke, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 8029–8044; f) R. Francke, M. Májek in *Sustainable and Functional Redox Chemistry* (Ed.: S. Inagi), **2022**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, p. 119–153.
- [21] S. M. Hubig, R. Rathore, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 617–626.
- [22] M. Majek, F. Filace, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 4518–4522.
- [23] a) If one broadens the perspective beyond purely synthetic photo- and electrocatalysis, one naturally finds a great deal of materials exchange between photo- and electrochemistry. For example, polysulfide anions are used for decades in Li- and NaS-batteries, and their usefulness has also been recently demonstrated in photocatalysis. (see refs. [23b]–[23d]). Another example is perylene diimides, which are frequently studied materials for organic solar cells that have also found applications in photocatalysis (see refs. [23e] and [23f]); b) R. Steudel, T. Chivers, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 3279–3319; c) H. Li, Y. Liu, S. Chiba, *JACS Au* **2021**, *1*, 2121–2129; d) H. Li, X. Tang, J. H. Pang, X. Wu, E. K. L. Yeow, J. Wu, S. Chiba, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 481–487; e) J. Cao, S. Yang, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 6966–6973; f) I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725–728.
- [24] Applications involving photoelectrochemical molecular catalysis have been recently reviewed: a) Y. Yu, P. Guo, J.-S. Zhong, Y. Yuan, K.-Y. Ye, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 131–135; b) S. Wu, J. Kaur, T. A. Karl, X. Tian, J. P. Barham, *Angew. Chem.* **2022**, *61*, e202107811. Seminal works on photoelectrochemical molecular catalysis for organic synthesis include: c) R. Scheffold, R. Orłinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7200–7202; d) H. Huang, Z. M. Strater, M. Rauch, J. Shee, T. J. Sisto, C. Nuckolls, T. H. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 13318–13322; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 13452–13456; e) F. Wang, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6385–6390; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6451–6456; f) H. Huang, Z. M. Strater, T. H. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1698–1703; g) H. Kim, H. Kim, T. H. Lambert, S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2087–2092; h) N. G. W. Cowper, C. P. Chernowsky, O. P. Williams, Z. K. Wickens, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2093–2099; i) X. Tian, T. A. Karl, S. Reiter, S. Yakubov, R. de Vivie-Riedle, B. König, J. P. Barham, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 20817–20825; j) S. Wu, J. Žurauskas, M. Domański, P. S. Hitzfeld, V. Butera, D. J. Scott, J. Rehbein, A. Kumar, E. Thyrhaug, J. Hauer, J. P. Barham, *Org. Chem. Front.* **2021**, *8*, 1132–1142; k) T. Shen, T. H. Lambert, *Science* **2021**, *371*, 620–626; l) C. P. Chernowsky, A. F. Chmiel, Z. K. Wickens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 21418–21425.
- [25] D. Walker, J. D. Hiebert, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 153–195.
- [26] K. Chiba, T. Arakawa, M. Tada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 2939–2942.
- [27] S. M. Hubig, T. M. Bockman, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2926–2935.
- [28] K. Ohkubo, A. Fujimoto, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5368–5371.
- [29] a) A. E. Wendlandt, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14638–14658; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14848–14868; b) S. Lerch, L.-N. Unkel, P. Wienefeld, M. Brasholz, *Synlett* **2014**, *25*, 2673–2680.
- [30] K. Cheung, W. Wong, D. Ma, T. Lai, K. Wong, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 2367–2385.
- [31] K. C. Pillai, A. S. Kumar, J.-M. Zen, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 277–285.
- [32] a) R. Francke, R. D. Little, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 427–435; b) B. M. Johnson, R. Francke, R. D. Little, L. A. Berben, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 6493–6498.
- [33] a) We note that the opposite case, in which the same active species generated by photo- and electrochemistry induces the same reactivity, is already known in the field of catalytic small molecules activation. In ref. 33b, a case is described in which a photosensitizer and a sacrificial reductant was employed for activation of a Mn catalyst under photochemical conditions, while the active Mn species was cathodically generated in the electrochemical experiments. In both cases, the active species was used for CO<sub>2</sub>-to-CO conversion; b) C. Steinlechner, A. F. Roesel, E. Oberem, A. Pöpcke, N. Rockstroh, F. Gloaguen, S. Lochbrunner, R. Ludwig, A. Spannenberg, H. Junge, R. Francke, M. Beller, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 2091–2100.
- [34] D. Y. Jeong, D. S. Lee, H. L. Lee, S. Nah, J. Yeob Lee, E. J. Cho, Y. You, *ACS Catal.* **2022**, *12*, 6047–6059.
- [35] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [36] K. P. L. Kuijpers, C. Bottecchia, D. Cambié, K. Drummen, N. J. König, T. Noël, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11278–11282; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11448–11452.
- [37] K. N. Solov'ev, E. A. Borisevich, *Phys.-Usp.* **2005**, *48*, 231–253.
- [38] A. Bhattacharjee, M. Sneha, L. Lewis-Borrell, G. Amoruso, T. A. A. Oliver, J. Tyler, I. P. Clark, A. J. Orr-Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 3613–3627.
- [39] A. Gennaro, A. A. Isse, P. R. Mussini in *Organic Electrochemistry* (Eds.: O. Hammerich, B. Speiser), CRC Press, Boca Raton, London, New York, **2016**.
- [40] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.
- [41] a) D. Petzold, M. Giedyk, A. Chatterjee, B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2020, 1193–1244; b) B. Nomeir, O. Fabre, K. Ferji, *Macromolecules* **2019**, *52*, 6898–6903.
- [42] Aside from possible undesired processes, excitation of the radical cation may also lead to generation of a strongly oxidizing species, that could be utilized in an electrophotocatalytic procedure (see ref. [24]). This interesting possibility is currently under investigation in our laboratory.
- [43] Despite the absence of fluorescence, mediators **1a** and **1d** still show some activity for reductive deiodination. The unusual behavior of these derivatives is currently under investigation.
- [44] a) J. L. Jeffrey, J. A. Terrett, D. W. C. MacMillan, *Science* **2015**, *349*, 1532–1536; b) J. P. Barham, M. P. John, J. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15482–15487.
- [45] M. A. Cismesia, T. P. Yoon, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 5426–5434.
- [46] a) H. Kim, C. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 12303–12306; b) J. D. Nguyen, E. M. D'Amato, J. M. R. Narayanan, C. R. J. Stephenson, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 854–859.
- [47] Y. Cheng, X. Gu, P. Li, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2664–2667.
- [48] M. Jiang, H. Yang, H. Fu, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5248–5251.
- [49] a) A similar duality was also observed upon comparison of photoelectrocatalytic (conPET) reactions with 'traditional' photocatalytic processes, i.e. that a conventional photooxidant turned into a photo-reductant by electron-priming (see ref. [24 l]) and vice versa (ref. [49b]); b) K. Targos, O. P. Williams, Z. K. Wickens, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4125–4132.
- [50] A. Sillen, Y. Engelborghs, *Photochem. Photobiol.* **1998**, *67*, 475–486.

Manuscript received: June 30, 2022

Revised manuscript received: August 3, 2022

Accepted manuscript online: August 4, 2022

Version of record online: September 5, 2022

### 5.1.2. Publikation 2

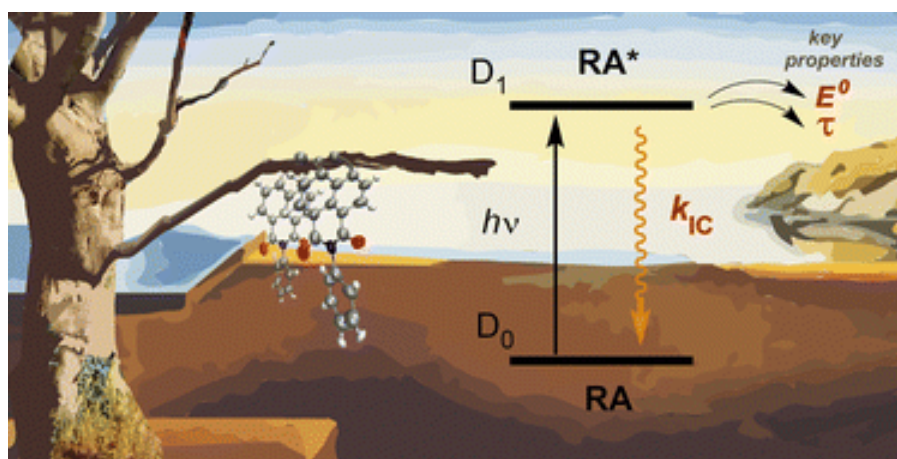
*Chem. Commun.* **2023**, 59, 9726-9729. (Kommunikation, Nebenautorschaft)

DOI: 10.1039/d3cc02534a

#### Quantitative prediction of excited-state decay rates for radical anion photocatalysts

L. D. Mena (20%), J. L. Borioni (15%), S. Caby (10%), P. Enders (10%), M. A. Argüello Cordero (10%), F. Fennel (5%), R. Francke (5%), S. Lochbrunner (5%), J. I. Bardagi (20%).

**Abstract:** We present a computational approach for predicting key properties of organic radical anions, including excited-state lifetimes and redox potentials. The approach shows good agreement with experimental data and has potential for *in silico* screening to facilitate the rational design of photocatalysts.



**Eigenanteil der Arbeit (10%):** Ich habe die elektrochemische Synthese der Radikalanionen und die Probenvorbereitung für die spektroskopischen Studien durchgeführt. Außerdem habe ich die elektroanalytischen Messungen durchgeführt und Auswertungen von Messdaten vorgenommen. **S. Caby** (10%) hat die Synthesen der Naphthalindiimide übernommen. **L. D. Mena** (20%) und **J. L. Borioni** (15%) haben gemeinsam den Großteil der quantenchemischen Rechnungen durchgeführt. **S. Lochbrunner** (5%) hat die Messungen der Lebenszeiten der angeregten Zustände betreut, die von **M. A. Cordero** (10%) und **F. Fennel** (5%) vorbereitet, durchgeführt und ausgewertet wurden. **R. Francke** (5%) hat die elektrochemische Synthese der Radikalanionen betreut und am Manuskript mitgeschrieben. **J. Bardagi** (20%) hat die Studie konzipiert, einen Teil der quantenchemischen Rechnungen durchgeführt und einen großen Teil des Manuskripts verfasst.





# Quantitative prediction of excited-state decay rates for radical anion photocatalysts†

 Cite this: *Chem. Commun.*, 2023, 59, 9726

 Received 25th May 2023,  
 Accepted 14th July 2023

DOI: 10.1039/d3cc02534a

[rsc.li/chemcomm](https://rsc.li/chemcomm)

 Leandro D. Mena, <sup>ab</sup> José L. Borioni, <sup>ab</sup> Sofia Caby, <sup>ab</sup> Patrick Enders, <sup>cd</sup>  
 Miguel A. Argüello Cordero, <sup>e</sup> Franziska Fennel, <sup>e</sup> Robert Francke, <sup>cd</sup>  
 Stefan Lochbrunner <sup>e</sup> and Javier I. Bardagi <sup>\*ab</sup>

**We present a computational approach for predicting key properties of organic radical anions, including excited-state lifetimes and redox potentials. The approach shows good agreement with experimental data and has potential for *in silico* screening to facilitate the rational design of photocatalysts.**

The last decades have witnessed a steady increase in the use of light for promoting diverse chemical reactions, mostly driven by the notable growth of photoredox catalysis as a useful strategy to activate organic molecules.<sup>1–6</sup> Recently, the limits of photoredox chemistry have been redefined with the advent of consecutive photoredox catalysis (conPET)<sup>4,5</sup> and electrochemically mediated photoredox catalysis (e-PRC).<sup>3</sup> Both approaches involve the absorption of light by open-shell organic species to afford either super-oxidant or super-reductant excited states capable of initiating chemical transformations that are typically impossible for conventional photocatalysts. In this regard, the synthetic use of electronically excited radical anions (RAs) of perylene diimides (PDIs), introduced by König *et al.* in 2014,<sup>5</sup> can be considered as one of the most prominent examples of conPET. On the other side, Lambert's group introduced the application of excited radical cations, generated through an e-PRC approach, for oxidative functionalization of non-activated arenes.<sup>7</sup>

Recent studies on conPET and e-PCR processes<sup>3,4,6,8,9</sup> have sparked the controversy of whether or not radical ions actually work as effective photocatalysts.<sup>4,10,11</sup> The main concern is associated with

the short excited-state lifetimes ( $\tau$ ) of doublet states, which are usually on the ps timescale.<sup>12–18</sup> It has been argued that these time spans may not be long enough to allow for intermolecular single electron transfer (SET) under diffusional control.<sup>4,10</sup> This is particularly true for species with lifetimes in the lower ps range, where intermolecular electron transfer can only occur between reactant pairs that are at an optimal distance from each other during photoexcitation.<sup>12,16,19</sup> However, it has been recently shown that some excited RAs can be sufficiently long-lived ( $\tau = 160$  ps) for participating in bimolecular SET events with aryl halides.<sup>17</sup> In view of these recent findings, it becomes evident that  $\tau$  constitutes a key parameter that must be considered when developing new and more effective photocatalysts.

Despite their importance, the dynamics of excited organic RAs have remained relatively unexplored due to the difficulty in experimentally determining  $\tau$  of short-lived species. To the best of our knowledge,  $\tau$  has been unequivocally determined for only a few RAs that decay back to the ground state within 530 ps or less.‡ Additionally, many RAs are weakly or non-fluorescent in solution, which complicates spectroscopic analysis. Insufficient sample quality can also lead to problems; for example, nanosecond lifetimes initially reported for some RAs (resulting from time-resolved fluorescence experiments or indirect determinations) were later demonstrated to result from longer-lived closed-shell impurities.<sup>12</sup> Given these uncertainties, developing a deeper fundamental understanding of the behaviour of excited-state RAs would be advantageous for expanding their applicability into synthetic organic photocatalysis,<sup>1–3,20</sup> and would facilitate progress in other fields such as artificial photosynthesis<sup>21</sup> and luminescent systems.<sup>22</sup>

Considering the limitations of empirical methods, computing excited-state lifetimes appears to be an appealing tool to complement the experimental work. The value of  $\tau$  depends on both the radiative and nonradiative decay rates,  $k_{\text{rad}}$  and  $k_{\text{nr}}$ , as described by eqn (1).<sup>23</sup>

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{rad}} + k_{\text{nr}}} \quad (1)$$

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC-CONICET), Córdoba, Argentina. E-mail: jibardagi@unc.edu.ar

<sup>b</sup> Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, X5000HUA, Córdoba, Argentina

<sup>c</sup> Leibniz Institute for Catalysis, Albert-Einstein-Str. 29a, Rostock 18059, Germany

<sup>d</sup> Institute of Chemistry, Rostock University, Albert-Einstein-Str. 29a, Rostock 18059, Germany

<sup>e</sup> Institute for Physics and Department of Life, Light and Matter, Rostock University, Rostock 18051, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional data, experimental details, and modelling details. DFT-optimized coordinates and all output data from calculations are available in the Zenodo repository (DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.8092376>). See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3cc02534a>

In practice, calculating non-radiative rates is much more challenging than radiative rates, and typically requires computationally expensive *ab initio* non adiabatic dynamics.<sup>24–27</sup> However, recent progress by Shuai and co-workers introduced the thermal vibration correlation function (TVCF) rate theory.<sup>28</sup> This approach allows for the estimation of both  $k_{\text{rad}}$  and  $k_{\text{nr}}$  applying Fermi's golden rule in combination with affordable density functional theory (DFT) and time-dependent DFT (TD-DFT) methods (for details on formulation and implementation of the TVCF formalism, see the ESI†). While TVCF has been successful in predicting excited-state decay rates for various closed-shell compounds,<sup>29–31</sup> its application to open-shell species has been limited<sup>32,33</sup> and has not yet been applied to the study of RAs. Herein, we present a method to predict  $\tau$  values for RAs using DFT, TD-DFT,<sup>34</sup> and TVCF rate theory,<sup>35</sup> and validate the approach by correlating the predicted values with experimental data. Additionally, we demonstrate that the same computational methods can provide access to the photocatalyst's (PC) redox power,  $E^0(\text{PC}/\text{PC}^{\bullet-})$ . This work is expected to have practical implications for the future development of photocatalysts in the context of conPET and e-PRC processes, in which  $\tau$  and  $E^0(\text{PC}/\text{PC}^{\bullet-})$  are key-properties.

The family of naphthalenediimide (NDI, Fig. 1) RAs was chosen as a model due to their high stability,<sup>36</sup> catalytic activity in conPET and e-PRC processes, and their relatively long reported excited state lifetimes (ranging from 103 and 260 ps, see Table S5, ESI†). The experimental  $\tau$  values for NDI 1–3 (Fig. 1) were originally determined by Wasielewski and co-workers in *N,N*-dimethylformamide (DMF).<sup>13,18</sup> In the present study, we employed femtosecond transient absorption (fsTA) spectroscopy to measure the lifetimes of four additional RAs (NDI 4–7, Fig. 1). For this purpose, stable solutions of the different RAs were prepared electrochemically in acetonitrile using 0.1 M  $\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  as the supporting electrolyte. The RAs were excited at 680 nm, where these species exhibit a characteristic absorption band corresponding to a  $\text{D}_0 \rightarrow \text{D}_1$  transition (see Fig. S4 and Section S4 in the ESI† for experimental details). As shown in Table S5 (ESI†), the obtained  $\tau$  values fall within the same range as those previously reported for NDI 1–3.

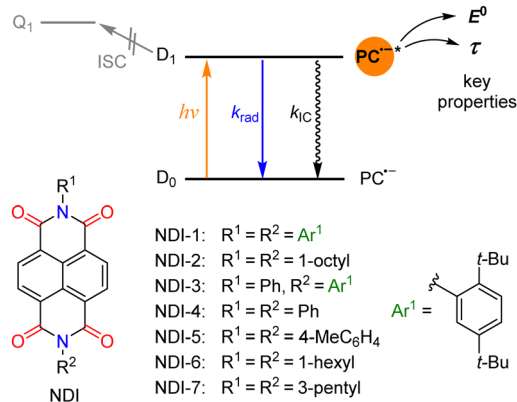


Fig. 1 Top: Schematic illustration of the decay mechanisms. Bottom: Structure of the NDIs used in this study.

To predict the excited-state lifetimes of the RAs, we conducted TD-DFT calculations to investigate the photophysical properties of our NDI set. Given the small  $\text{D}_0\text{--D}_1$  energy gaps (1.46–1.58 eV), the absence of fluorescence and the low likelihood of intersystem crossing to a higher energetic  $\text{Q}_1$  state (for details, refer to Section S5.5, ESI†), it is likely that the  $\text{D}_1$  decay pathway is dominated by nonradiative IC (Fig. 1). Our calculations showed that the  $k_{\text{IC}}$  rates are much higher (by up to 3 orders of magnitude) than the  $k_{\text{rad}}$  rates (Table S5, ESI†), effectively ruling out radiative decay as a competitive pathway. Thus, since  $k_{\text{IC}} \gg k_{\text{rad}}$  is fulfilled, the excited-state  $\tau$  value can be determined by taking the reciprocal of  $k_{\text{IC}}$ . The calculated  $\tau$  values for the NDI series were found to be in good agreement with the experimental values, as shown in Table S5 (ESI†). These promising results prompted us to extend our analysis to include all RAs reported in the literature with unambiguously determined experimental  $\tau$  values, such as pyromellitic diimides (FDI),<sup>13</sup> perylene diimides (PDI),<sup>13,17</sup> naphthalene monoimides (NMI),<sup>15</sup> perylene monoimides (PMI)<sup>13</sup> as well as di-(DCA), tri-(TrCA) and tetracyanoanthracenes (TCA) (Fig. S1, ESI†).<sup>12</sup> The RAs of FDI compounds and polycyanoanthracenes had particularly short-lived excited states ( $2.8 \leq \tau \leq 9$  ps), which presented an additional challenge to our predictive model.

Noteworthy, we have found a solid correlation between the predicted and experimental lifetimes, as shown in Fig. 2. The computational approach is capable of predicting a wide range of lifetimes, from a few to several hundred ps, which is particularly relevant for photocatalytic applications. Again,  $k_{\text{IC}} \gg k_{\text{rad}}$  is fulfilled in all cases, indicating that the  $\text{D}_1 \rightarrow \text{D}_0$  radiative decay is not a competitive pathway with respect to the IC nonradiative process, in accordance with the absence of fluorescence emission. Therefore, the main deactivation channel of the excited state is ultimately determined by the adiabatic energy difference ( $\Delta E_{\text{ad}}$ ) and the nonadiabatic coupling (NAC) between the states. An additional examination of these factors may provide a more profound understanding of the correlation between the structure of photocatalysts and their excited-state lifetime.

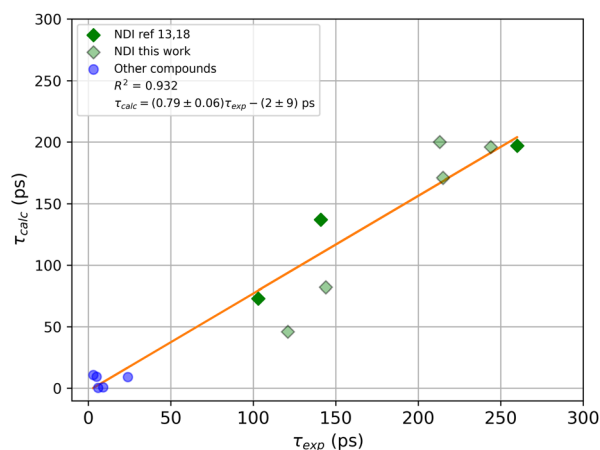


Fig. 2 Correlation between experimental ( $\tau_{\text{exp}}$ ) and calculated ( $\tau_{\text{calc}}$ ) lifetimes.

In this regard, the strength of the NAC is closely related to the reorganization energy  $\lambda$ , which may be viewed as the energy dissipation during the vibrational relaxation process between two electronic states. Typically, larger  $\lambda$  values are associated with higher  $k_{IC}$  rates. We have computed the total  $\lambda$  values for all compounds based on Huang–Rhys (HR) factors resulting from a normal mode analysis (see Section S5 in the ESI†), being the modes with larger HR factors and thus contributing more to the reorganization energy.<sup>37</sup> In general, the HR distribution profile for NDIs exhibited substantial contributions from modes in the high-frequency region ( $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ ), which are associated with structural deformations of the naphthalene core. Notably, NDIs having aromatic groups at the imide position exhibited additional contributions from rocking and stretching modes in the low frequency domain ( $< 500\text{ cm}^{-1}$ , Fig. 3a and Fig. S16, ESI†), while these contributions were significantly lower for NDIs with *N*-alkyl-groups (NDIs 2, 6, and 7). These low-frequency vibrational modes may play a different role in promoting IC, which could explain the distinct excited-state behaviour observed across the NDI series. The slightly longer lifetimes values of NDIs with *N*-alkyl-groups compared to those with aryl-containing substituents (Table S5, ESI†) support this conclusion. The results indicate that, introducing aliphatic groups instead of aromatic ones in the imide position is a promising strategy for enhancing the excited-state lifetime of RAs.

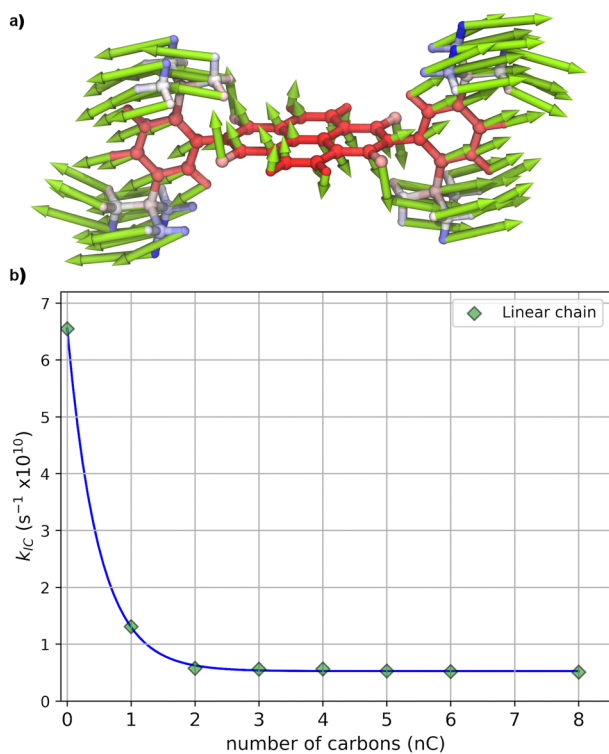


Fig. 3 (a) Normal mode relevant for the deactivation of the  $D_1$  state for NDI1 indicated with green arrows (b) IC rate constant ( $k_{IC}$ ) as a function of the number of C-atoms of the aliphatic chains at the imide position of NDIs ( $n_C = 0$  refers to  $R_1 = R_2 = H$ ).

To investigate this approach, we calculated the rates of nonradiative IC for various NDIs having linear aliphatic chains of different lengths at the imide position. The results showed that the rates of IC decrease as the number of carbon atoms in the substituent increases, as illustrated in Fig. 3b. Interestingly, the  $k_{IC}$  values reach a constant level for those NDIs that possess linear aliphatic chains with more than 3 carbon atoms, which is consistent with the experimentally determined lifetimes for NDI2 and NDI6 (see Table S5, ESI†). Moreover, the inclusion of branched substituents seems to promote a more rapid deactivation of the excited state. For instance, an NDI with *tert*-butyl groups was predicted to decay even faster than the unsubstituted NDI (11.5 ps vs. 15.3 ps, respectively, see Table S6, ESI†), likely due to the bulky substituent causing an out-of-plane deformation of the relaxed geometry in the  $D_1$  state (Fig. S15, ESI†). The results obtained with our approach demonstrate its ability to provide useful predictions within a homologous series of organic RAs, highlighting its utility for rational design of photocatalysts.

It is worth noting that in addition to  $\tau$ , the excited-state redox power,  $E^0(\text{PC}/\text{PC}^{\bullet-*})$ , also becomes accessible. Typically, eqn (2) is used to estimate the reduction potential of excited-state species, for which the ground state redox potential ( $E^0$ ) and the  $E^{0-0}$  transition energy are required.<sup>23</sup>

$$E^0(\text{PC}/\text{PC}^{\bullet-*}) = E^0(\text{PC}/\text{PC}^{\bullet-}) + E^{0-0} \quad (2)$$

Among the various methods proposed to quantitatively model the ground-state  $E^0$ ,<sup>38</sup> we have used a straightforward approach based on thermochemical analysis from our previous DFT calculations (see ESI† for details). A rather good correlation was observed between calculated and experimental  $E^0(\text{PC}/\text{PC}^{\bullet-})$  values, with an acceptable systematic bias (Fig. 4, green). Interestingly, the calculated excited-state  $E^0(\text{PC}/\text{PC}^{\bullet-*})$  values, obtained in an analogous manner from TD-DFT calculations, also show good agreement with the values calculated from experimental data using eqn (2) (Fig. 4, blue).<sup>†</sup> This correlation highlights the potential of our computational methods to serve

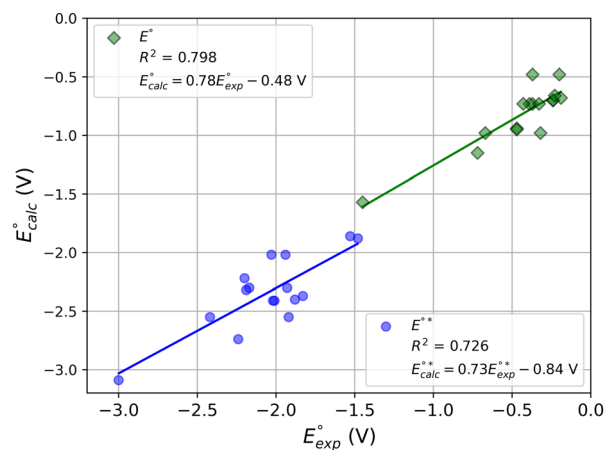


Fig. 4 Correlation between experimental reduction potentials ( $E_{exp}^0$ ) and calculated values ( $E_{calc}^0$ ). Results from ground (green) and excited-state (blue) are shown.

as a useful tool for preselecting better photocatalysts using a cost-effective model.

In conclusion, we have presented a simple computational approach for quantitatively predicting the critical properties of organic radical anions, namely the excited-state lifetimes ( $\tau$ ) as well as the redox potentials of the ground and excited states,  $E^0(\text{PC}/\text{PC}^{\bullet-})$  and  $E^0(\text{PC}/\text{PC}^{\bullet-*})$ , respectively. Despite some intrinsic approximations, our model produced results that are in good agreement with experimental values. Our approach will be useful for *in silico* screening of photocatalysts, facilitating the design of new conPET and e-PRC processes, and could be applied in other fields such as optoelectronics.

This work was supported by Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Secretaría de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Córdoba (SECyT-UNC), Agencia Nacional de Promoción Científica y Técnica – Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (ANPCyT-FONCyT) and the Alexander von Humboldt Foundation. S. C. acknowledges receipt of a fellowship from CONICET. This work used computational resources from CCAD-Universidad Nacional de Córdoba (<https://ccad.unc.edu.ar/>), which are part of SNCAD-MinCyT, Argentina. R. F. is grateful for a Heisenberg Fellowship of the German Research Foundation (DFG, FR 3848/4-1). Additional support through the bilateral CONICET-DAAD program (project ID: 57572985) and by the DFG *via* the priority program SPP 2102 (LO 714/11-2) and the SFB 1477 “Light-Matter Interactions at Interfaces”, (project no. 441234705) is appreciated.

## Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## Notes and references

‡ See Table S1 (ESI<sup>†</sup>) for relevant references regarding experiments.

§ The case of PDI RAs constitutes an exception, which is discussed in more detail in the ESI<sup>†</sup>.

¶ It is expected that experimental values possess a systematic overestimation introduced in the determination of  $E^{0-0}$ . See ESI<sup>†</sup> (Section S5.3.1) for more details.

- N. A. Romero and D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 10075–10166.
- L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser and B. König, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 10034–10072.
- S. Wu, J. Kaur, T. A. Karl, X. Tian and J. P. Barham, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, **61**, e202107811.
- F. Glaser, C. Kerzig and O. S. Wenger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 10266–10284.
- I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi and B. König, *Science*, 2014, **346**, 725–728.
- S. Caby, L. M. Bouchet, J. E. Argüello, R. A. Rossi and J. I. Bardagi, *ChemCatChem*, 2021, **13**, 3001–3009.

- H. Huang, Z. M. Strater, M. Rauch, J. Shee, T. J. Sisto, C. Nuckolls and T. H. Lambert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, **58**, 13318–13322.
- C. P. Chernowsky, A. F. Chmiel and Z. K. Wickens, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 21418–21425.
- I. A. MacKenzie, L. Wang, N. P. R. Onuska, O. F. Williams, K. Begam, A. M. Moran, B. D. Dunietz and D. A. Nicewicz, *Nature*, 2020, **580**, 76–80.
- M. Marchini, A. Gualandi, L. Mengozzi, P. Franchi, M. Lucarini, P. G. Cozzi, V. Balzani and P. Ceroni, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 8071–8076.
- A. Seegerer, P. Nitschke and R. M. Gschwind, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 7493–7497.
- J. S. Beckwith, A. Aster and E. Vauthey, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 568–577.
- D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas and M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A*, 2000, **104**, 6545–6551.
- D. Y. Jeong, D. S. Lee, H. L. Lee, S. Nah, J. Y. Lee, E. J. Cho and Y. You, *ACS Catal.*, 2022, 6047–6059.
- A. J. Rieth, M. I. Gonzalez, B. Kudisch, M. Nava and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 14352–14359.
- S. Wu, J. Žurauskas, M. Domański, P. S. Hitzfeld, V. Butera, D. J. Scott, J. Rehbein, A. Kumar, E. Thyraug, J. Hauer and J. P. Barham, *Org. Chem. Front.*, 2021, **8**, 1132–1142.
- C. J. Zeman, S. Kim, F. Zhang and K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 2204–2207.
- N. T. La Porte, J. A. Christensen, M. D. Krzyaniak, B. K. Rugg and M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. B*, 2019, **123**, 7731–7739.
- A. Rosspeintner, B. Lang and E. Vauthey, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2013, **64**, 247–271.
- P. Melchiorre, *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 1483–1484.
- J. F. Martinez, N. T. La Porte, C. M. Mauck and M. R. Wasielewski, *Faraday Discuss.*, 2017, **198**, 235–249.
- R. Matsuoka, A. Mizuno, T. Mibu and T. Kusamoto, *Coord. Chem. Rev.*, 2022, **467**, 214616.
- N. J. Turro, V. Ramamurthy and J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Book, Sausalito, California, 2010.
- M. Richter, P. Marquetand, J. González-Vázquez, I. Sola and L. González, *J. Chem. Theory Comput.*, 2011, **7**, 1253–1258.
- B. F. E. Curchod, C. Rauer, P. Marquetand, L. González and T. J. Martínez, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 101102.
- E. Tapavicza, G. D. Bellchambers, J. C. Vincent and F. Furche, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 18336.
- J. Cao and Z.-Z. Xie, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 6931–6945.
- Y. Niu, Q. Peng, C. Deng, X. Gao and Z. Shuai, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 7817–7831.
- C. Wu, H. Chen, N. Corrigan, K. Jung, X. Kan, Z. Li, W. Liu, J. Xu and C. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 8207–8220.
- J. Guo, X. Pan, J. Li, W. Wu and J. Zhang, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2019, **216**, 179–189.
- K. Veys and D. Escudero, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 7228–7237.
- A. Abdurahman, Y. Chen, X. Ai, O. Ablikim, Y. Gao, S. Dong, B. Li, B. Yang, M. Zhang and F. Li, *J. Mater. Chem. C*, 2018, **6**, 11248–11254.
- H. Li, X. Wang, Y. Zhu and Z. Li, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 662–673.
- G. W. Frisch, H. B. Schlegel and G. E. Scuseria, *et al.*, *Gaussian 16, Rev. A.03*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2016.
- Z. Shuai, *Chin. J. Chem.*, 2020, **38**, 1223–1232.
- Y. Kumar, S. Kumar, K. Mandal and P. Mukhopadhyay, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 16318–16322.
- Y. Niu, W. Li, Q. Peng, H. Geng, Y. Yi, L. Wang, G. Nan, D. Wang and Z. Shuai, *Mol. Phys.*, 2018, **116**, 1078–1090.
- J. L. Borioni, M. Puiatti, D. M. A. Vera and A. B. Pierini, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 9189–9198.

### 5.1.3. Publikation 3

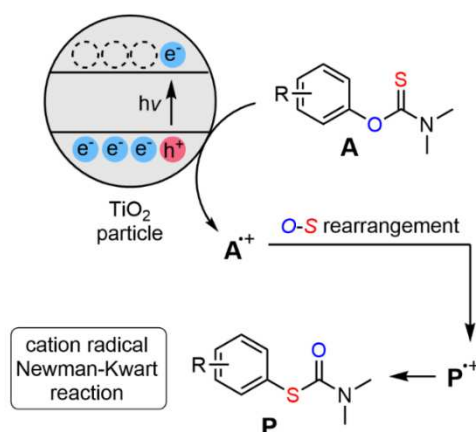
*ChemCatChem.* **2023**, 15, e202300744. (Full paper, Hauptautorschaft)

DOI: 10.1002/cctc.202300744

#### Cation Radical Newman-Kwart Rearrangement Enabled by Heterogeneous Photocatalysis under Mild Conditions

P. Enders (50%), K. Präne (15%), E. Schöнке (10%), T. Täufer (10%), D. Michalik (5%), J. Rabeah (5%), R. Francke (5%).

**Abstract:** A photochemical rearrangement of *O*-aryl thiocarbamates to the corresponding *S*-aryl compounds that is triggered by heterogeneous electron transfer between the substrate and photo-excited titanium dioxide is presented. The rearrangement is the key-reaction in the three-step conversion of phenols to the corresponding thiophenols. The described procedure can be performed at room temperature under aerobic conditions using violet LEDs. The rearrangement has been achieved for 24 electron-rich substrates with yields up to 99%. A plausible mechanism is proposed based on the substrate scope, spectroscopic studies, and control experiments.



**Eigenanteil der Arbeit (50%):** Die kinetischen und mechanistischen Studien sowie ein Teil der Synthesen wurden von mir durchgeführt. Darüber hinaus habe ich den ersten Entwurf des Manuskripts verfasst. **K. Präne** (15%) und **E. Schöнке** (10%) haben im Rahmen ihres Masterstudiums unter meiner Anleitung an den Optimierungen, der Untersuchung des Substratspektrums, sowie an den Kontrollexperimenten mitgewirkt. **T. Täufer** (10%) hat bei den mechanistischen Untersuchungen mitgearbeitet und einige präparative Experimente unterstützt. **D. Michalik** (5%) war in die Auswertung der NMR-Spektren sowie in deren Messung mit eingebunden, im speziellen in die 2D-NMR-Analytik. **J. Rabeah** (5%) hat die ESR-Messungen durchgeführt und den entsprechenden Absatz des Manuskriptes verfasst. **R. Francke** (5%) hat die durchgeführten Experimente betreut und zusammen mit **T. Täufer** an der Verfassung des Manuskripts mitgewirkt.

## VIP Very Important Paper



## Cation Radical Newman-Kwart Rearrangement Enabled by Heterogeneous Photocatalysis under Mild Conditions

Patrick Enders,<sup>[a, b]</sup> Katrina Prane,<sup>[a, c]</sup> Eric Schönke,<sup>[a, b]</sup> Tobias Taeufer,<sup>[a]</sup> Dirk Michalik,<sup>[a, b]</sup> Jabor Rabeah,<sup>[a]</sup> and Robert Francke<sup>\*[a, b]</sup>

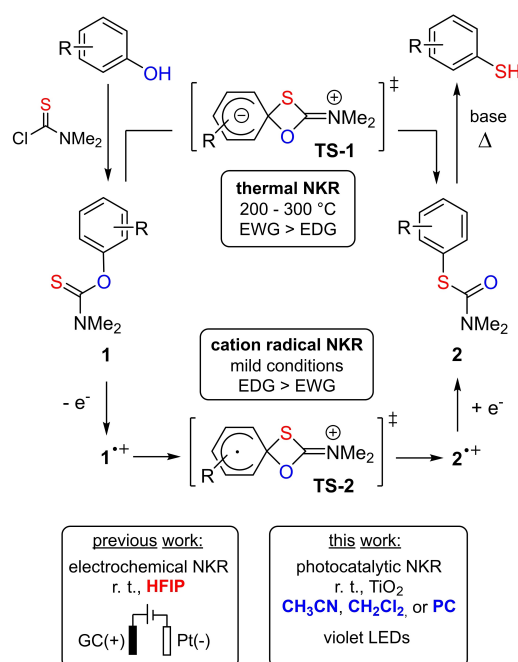
A photochemical rearrangement of *O*-aryl thiocarbamates to the corresponding *S*-aryl compounds that is triggered by heterogeneous electron transfer between the substrate and photo-excited titanium dioxide is presented. The rearrangement is the key-reaction in the three-step conversion of phenols into the corresponding thiophenols. The described procedure can

be performed at room temperature under aerobic conditions using violet LEDs. The rearrangement has been achieved for 24 electron-rich substrates with yields up to 99%. A plausible mechanism is proposed based on the substrate scope, spectroscopic studies, and control experiments.

## Introduction

Since the early reports by Newman, Kwart, and co-workers,<sup>[1]</sup> the *O*-*S* rearrangement of *O*-aryl thiocarbamates **1** (Newman-Kwart rearrangement, NKR, see Figure 1) has emerged as an effective method for introducing sulfur-containing functionalities to aromatic systems.<sup>[2]</sup> The reaction offers the possibility to convert phenols into the corresponding thiophenols using a thiocarbamate auxiliary. Interest in thiophenols as building blocks for the synthesis of active ingredients, organometallics, organic semiconductors, and supramolecular compounds has resulted in frequent incorporation of the NKR into synthetic routes.<sup>[2–3]</sup>

Traditionally, the NKR is conducted at temperatures between 200 and 300 °C under neat conditions or in high boiling solvents. Such harsh conditions frequently lead to unwanted side reactions, ultimately resulting in decreased yields, product charring, and complicated separation procedures.<sup>[2]</sup> The intramolecular nucleophilic *ipso* substitution



**Figure 1.** Thermal and cation radical Newman-Kwart rearrangement. EWG: electron-withdrawing group, EDG: electron-donating group.

at the aromatic ring, passing through a highly strained spirocyclic transition state (TS-1, see Figure 1), is the commonly accepted explanation for the high energetic demand of the reaction. Electron-withdrawing groups (EWG) on the arene ring promote the rearrangement by stabilizing TS-1.

Several improvements have been made to enable *O*-*S* rearrangement under milder conditions, including a microwave-assisted version,<sup>[4]</sup> the use of a continuous flow reactor,<sup>[5]</sup> and a Pd-catalyzed NKR.<sup>[6]</sup> Interestingly, Pd catalysis enables NKR for a wide range of substrates already at 100 °C. More recently, a cation radical pathway was discovered for **1** → **2**, which proceeds via TS-2 (Figure 1) and is generally feasible at much lower temperatures. In the first example by Nicewicz et al., a pyrilium-based photoredox catalyst was used to induce the

[a] P. Enders, K. Prane, E. Schönke, Dr. T. Taeufer, Dr. D. Michalik, Dr. J. Rabeah, Prof. R. Francke  
Leibniz Institute for Catalysis  
Albert-Einstein-Str. 29a  
18059 Rostock (Germany)  
E-mail: robert.francke@catalysis.de

[b] P. Enders, E. Schönke, Dr. D. Michalik, Prof. R. Francke  
Institute of Chemistry  
Rostock University  
Albert-Einstein-Str. 3a  
18059 Rostock (Germany)

[c] K. Prane  
Latvian Institute of Organic Synthesis  
Aizkraukles 21  
1006 Riga (Latvia)

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cctc.202300744>

© 2023 The Authors. ChemCatChem published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

cation radical NKR upon irradiation with blue LEDs at room temperature.<sup>[7]</sup> Subsequently, mild methods based on the use of chemical oxidants (e.g. cerium ammonium nitrate) were reported.<sup>[8]</sup> Owing to several detailed mechanistic studies, the cation radical NKR mechanism is well understood.<sup>[9]</sup> One of the most striking differences compared to the thermal NKR is a reversed reactivity trend, i.e., a faster rearrangement of electron-rich substrates compared to electron-deficient ones.

In the abovementioned cases, the cation radical pathway is induced by homogeneous electron transfer. The disadvantage of this approach is that the used catalysts and oxidants lead to more complex reaction mixtures and generate additional waste. A heterogeneous electron transfer between an electrode and **1** is an alternative approach toward inducing cation radical NKR, which was developed in our laboratory.<sup>[10]</sup> Here, catalytic amounts of charge are used to drive the redox-neutral reaction ('electrochemical catalysis'),<sup>[11]</sup> minimizing waste while maintaining a broad substrate scope. Studies using an electrochemical microreactor showed that NKR can be carried out in quantitative yield on a gram scale without the addition of supporting electrolyte. Precondition for a successful outcome is the use of 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol (HFIP) as the solvent. Although HFIP is recyclable, it represents a significant cost factor. Herein we report a new heterogeneous approach, which enables NKR in various inexpensive solvents. The method is based on irradiation with visible light and the use of titanium dioxide as a low-cost heterogeneous photocatalyst<sup>[12]</sup> under aerobic conditions.

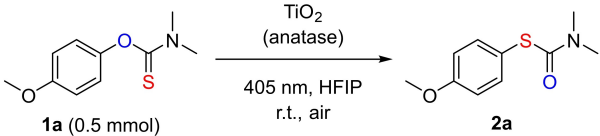
## Results and Discussion

We started our investigations with irradiation of 4-methoxy-substituted thiocarbamate **1a** under aerobic conditions in the presence of dispersed TiO<sub>2</sub> particles using 405 nm LEDs (Table 1). Commercially available anatase powder (~10% rutile) was used as the photocatalyst. Based on our previous studies on the electrochemical NKR,<sup>[10]</sup> HFIP was initially selected as the solvent.

To our delight, full conversion to the desired product was observed after only 2 h of irradiation. Using acetonitrile, dichloromethane, or propylene carbonate (PC) as solvent revealed comparable yields (entries 2–4). The use of further solvents is possible, and the corresponding results are summarized in Table S2. Although prolonged reaction times are required, the use of these solvents is overall beneficial since they are much cheaper and less hazardous.<sup>[13]</sup> Due the shorter reaction times compared to acetonitrile and PC, we decided to use dichloromethane for elaboration of the scope (*vide infra*).

In the absence of TiO<sub>2</sub> and light, no reaction was observed (entries 5 and 6). Adding a small amount of water reveals a certain moisture sensitivity of the reaction (entry 7). A possible explanation is photocatalytic formation of hydroxyl radicals and concomitant side reactions.<sup>[14]</sup> Surprisingly, replacing anatase by P25 titania, a frequently employed photocatalyst,<sup>[12a-c,15]</sup> led to a significant decrease in product yield (entry 8). Similarly, increasing the substrate concentration or lowering the catalyst loading

**Table 1.** Optimization of the reaction conditions.



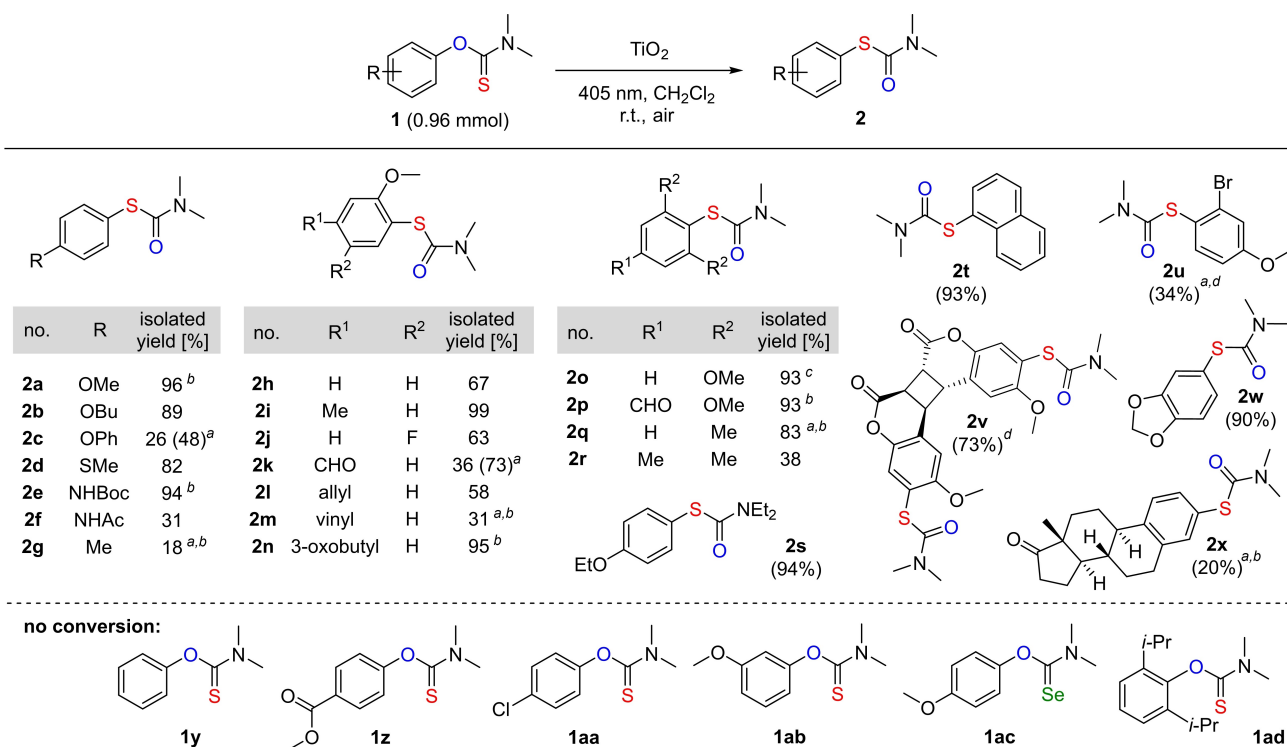
entry	deviation from standard conditions	irradiation time [h]	isolated yield [%]
1	none	2	>99%
2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> as solvent	8	96%
3	CH <sub>3</sub> CN as solvent	16	>99%
4	PC as solvent	42	93% <sup>a</sup>
5	no TiO <sub>2</sub> , in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16	n.d.
6	no light, in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16	n.d.
7	H <sub>2</sub> O (0.04 vol%) in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16	87% <sup>b</sup>
8	P25 as catalyst in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8	33% <sup>a</sup>
9	2.5 mg/mL anatase in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	8	46%
10	0.71 mmol <b>1a</b> in CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	16	45%

Standard conditions: 6 mL solvent, 80 mM **1**, 5 mg mL<sup>-1</sup> anatase nanopowder, stirring; PC = propylene carbonate. <sup>a</sup> Batch size: 0.2 mmol, yield determined by GC-FID using an internal standard. <sup>b</sup> Batch size: 0.8 mmol. For more details see the Supporting Information (SI).

has a negative impact on the outcome of the reaction (entries 9 and 10). A preliminary recycling study showed that in principle, reuse of the catalyst is feasible (see Table S8).

With the optimized conditions in hand, the scope of the reaction was elaborated by testing the aryl thiocarbamates shown in Figure 2. In principle, a similar relationship between structure and reactivity can be observed as in the electrochemical NKR, i.e., the rearrangement works better on electron-rich aromatics. First, a series of *para*-substituted compounds was subjected to the standard reaction conditions (**2a–2g**). While conversion of aliphatic (thio)ethers (**2a**, **2b**, **2d**) and the NHBoc-substituted derivative **2e** yields very good results, irradiation of thiocarbamates with a phenoxy (**2c**), acetamido (**2f**), or methyl group (**2g**) renders significantly lower yields. The limitations of the method become particularly clear upon closer inspection of **1g** → **2g**. Since conversion is very slow in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the reaction must be carried out in HFIP at 50 °C to achieve appreciable formation of **2g**. Similarly sluggish conversion has been observed previously for **1g** in studies on the electrochemical NKR.<sup>[10]</sup> Consequently, using HFIP instead of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> also rendered improved results for synthesis of **2c** (48% instead of 26% yield).

Next, a series of thiocarbamates bearing a 2-methoxy substituent was converted (**2h–2n**). The yield of **2h** bearing no additional arene substituent was inferior to the corresponding *para*-substituted isomer **2a** (67% vs. 96%), whereas installation of an additional methyl and 3-oxobutyl group, respectively, in *para*-position rendered excellent yields of 99% (**2i**) and 95% (**2n**, structure derived from the natural product zingerone). Other substituents such as 3-F (**2j**, 63%), 4-CHO, (**2k**, 36%), 4-allyl (**2l**, 58%), and 4-vinyl (**2m**, 31%) were less well tolerated, as the yields diminished significantly. While the decreased yields in **2l** and **2m** can be ascribed to formation of

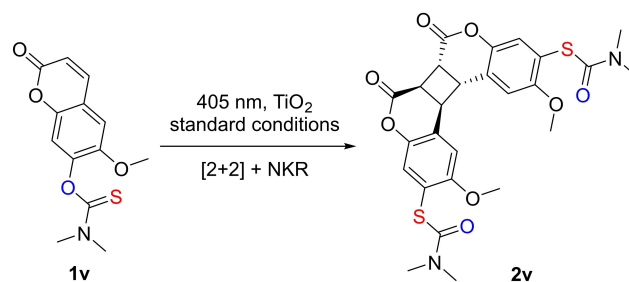


**Figure 2.** Substrate scope with isolated yields. Conditions: 12 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 80 mM **1**, 5 mg mL<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> (anatase), air atmosphere, r.t., stirring, reaction time: 16–48 h (see Experimental Section for detailed information). <sup>a</sup> T = 48 °C, HFIP as the solvent. <sup>b</sup> Batch size: 0.5 mmol. <sup>c</sup> Batch size: 0.9 mmol. <sup>d</sup> Batch size: 0.3 mmol.

unidentified side products, the conversion of **1k** remained incomplete. In the latter case, using HFIP instead of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> improved the yield from 36% to 73%.

The conversions of 2,6-disubstituted thiocarbamates (**1o** – **1r**, **1ad**) demonstrate the influence of a second moiety in the vicinity of the carbamoyl group. The additional steric demand of a 6-OMe group does not pose a major challenge, as NKR products **2o** and **2p** were obtained in 93% yield each. Since the conversion of less activated 2,6-dimethyl substituted compound **1q** was sluggish in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, HFIP was used as the solvent at 48 °C, rendering **2q** in an 83% yield. 2,4,6-trimethyl substituted **1r** reacts already under standard conditions, albeit only with a 38% yield. Compared to the case of **1g** → **2g**, the additional methyl groups in positions 2 and 6 clearly improve the outcome, indicating that their electronic influence outweighs their steric demand. In contrast, the 2,6-diisopropyl substituted derivative **1ad** did not rearrange at all, clearly highlighting the limitation of the method with respect to steric hindrance.

Further examples show the versatility of the photocatalytic NKR regarding *O*- and *N*-alkyl chain length (**2s**) as well as the tolerance towards naphthyl (**2t**), bromo (**2u**), and methylenedioxy units (sesamol-derived **2w**). Noteworthy is the conversion of **1v** and its phenolic precursor, scopoletin, a coumarin found in the root of various plants.<sup>[16]</sup> In this case, a successful *O*-*S* rearrangement was observed along with an intermolecular [2+2] cycloaddition, yielding head-head-*anti* dimer **2v** (73% yield, Scheme 1). Photochemical [2+2] dimerization of coumarins has been reported for various derivatives.<sup>[17]</sup>



**Scheme 1.** One-pot photochemical NKR and [2+2] dimerization of scopoletin-derived substrate **1v** achieved under standard conditions.

Structure elucidation of **2v** was performed on the basis of 2D NMR spectra and simulation (for more details see the SI). Despite the observed dimerization, the successful *O*-*S* rearrangement demonstrates that our approach is applicable to more complex natural products. This statement also applies, albeit with limitations, to the rearrangement at the estrone derivative **1x** (20% yield in HFIP).

Rearrangement cannot be achieved for unsubstituted **1y**, for the thiocarbamates bearing a single EWG in position 4 (**1z**, **1aa**), and for substrates with a single EDG in position 3 (**1ab**). Thus, the limitations of the scope with respect to the electronic properties of the aromatics become clear. In the case of the attempted seleno-NKR (**1ac**), no conversion has been observed either (for more details see Table S10).

Taken together, the scope of the photochemical TiO<sub>2</sub>-catalyzed NKR suggests that electron-donating groups facilitate the reaction, which is in sharp contrast to the thermally induced



conversion takes place (entry 2), indicating a crucial role of atmospheric oxygen. On the other hand, if the reaction mixture is saturated with O<sub>2</sub>, no change in the result can be observed compared to the standard conditions (compare entry 3 with entry 1). It is well known that excitation of TiO<sub>2</sub> under aerobic conditions with light of suitable wavelength generates superoxide (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) from O<sub>2</sub>.<sup>[19]</sup> Formation of O<sub>2</sub><sup>•-</sup> under the standard reaction conditions was also confirmed using 5,5-dimethyl-1-pyrroline *N*-oxide (DMPO) as a spin trapping agent. The EPR spectrum of the corresponding DMPO-superoxide spin adduct<sup>[20]</sup> is depicted in Figure 3D (see the SI for details). Further EPR spectroscopic data is shown and discussed in the SI.

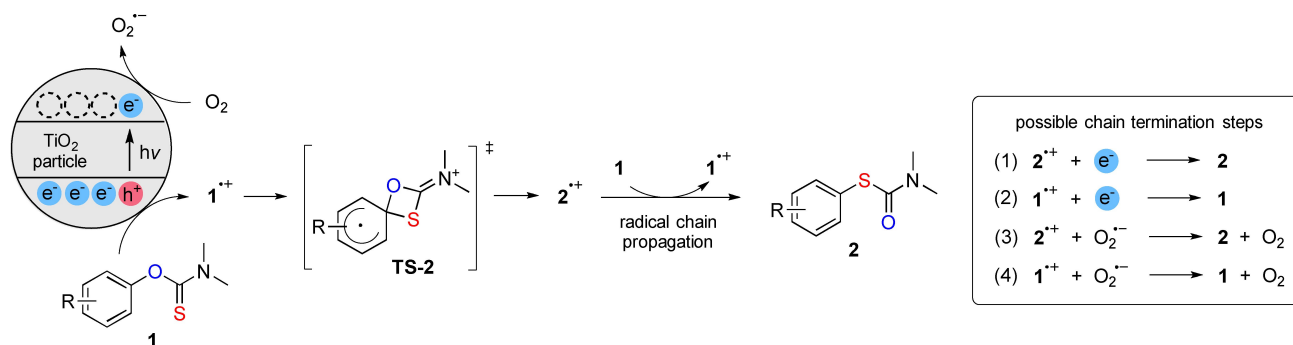
Based on the observations described above, two scenarios appear possible. In both, photoexcitation of TiO<sub>2</sub> generates electron/hole pairs, whereby O<sub>2</sub> is reduced by electrons from the conducting band. The first scenario involves oxidation of **1** by holes from the valence band, as recently proposed for several photochemical TiO<sub>2</sub>-catalyzed transformations, including cation radical [4 + 2]<sup>[21]</sup> and [2 + 2]<sup>[22]</sup> cycloadditions as well as vinylcyclopropane rearrangements.<sup>[23]</sup> When **1** is oxidized by holes in the semiconductor, the role of O<sub>2</sub> would be the one of a sacrificial electron acceptor. In the second scenario, disproportionation of photogenerated O<sub>2</sub><sup>•-</sup> in the presence of a proton donor (e.g., trace water) leads to the formation of a peroxide species,<sup>[24]</sup> which serve as an oxidant for the generation of **1**<sup>•+</sup>. Even though the amounts of water present (introduced by the moisture of the solvent and the catalyst) are low, they could be sufficient for the initiation of a chain reaction.

The role of O<sub>2</sub> was probed with two experiments. In the first one, **1a** was irradiated in the presence of 2 equiv. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and in the absence of TiO<sub>2</sub> (table in Figure 3C, entry 4). Under these conditions, NKR did not occur. Instead, partial desulfurization to 4-methoxyphenyl-*N,N*-dimethylcarbamate was observed by GC-MS, ruling out the possibility that **1a**<sup>•+</sup> is formed by oxidation with photochemically generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. In the second experiment (Figure 3E), **1a** was exposed to *in situ* electro-generated O<sub>2</sub><sup>•-</sup> (and potential disproportionation/follow-up products).<sup>[25]</sup> For this purpose, potentiostatic electrolysis was carried out under aerobic conditions in a divided cell using 0.1 M *n*-Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> / CH<sub>3</sub>CN as anolyte and catholyte solution (for experimental details, see the SI). Cyclic voltammetry measurements confirmed that O<sub>2</sub> ( $E_{p/2} = -1.18$  V, air-saturated solution) is easier to reduce

than **1a** ( $E_{p/2} = -2.87$  V), and consequently, O<sub>2</sub> was converted at  $-1.50$  V in the presence of **1a**. Since **1a** remained unchanged, it can be concluded that superoxide (or follow-up products) cannot induce NKR, nor can its nucleophilicity and basicity<sup>[19]</sup> induce competitive reactions to any significant extent.

Further insights were obtained by solid state UV-vis spectroscopy (Figure 3F). The TiO<sub>2</sub> catalyst powder absorbs in the range between 200 and 420 nm (black solid line), which allows sufficient spectral overlap with the 405 nm LED used in the syntheses. With adsorbed **1a** and **2a** (blue and red solid line), shoulders appear in the visible regime, suggesting the formation of surface complexes.<sup>[26]</sup> Additional spectra of pure **1a** and **2a** show that neither compound absorbs in this regime (see Figures S2-S5), confirming that the shoulders originate from adsorbed thiocarbamates. It is known that adsorbates on TiO<sub>2</sub> surfaces can lower the band gap energy.<sup>[27]</sup> However, no product formation was observed when using a green LED with an emission maximum of 519 nm (table in Figure 3C, entry 5) despite spectral overlap with the peak shoulders, indicating that excitation of the complexes does not induce cation radical NKR. The formation of surface complexes could still provide an explanation for the fact that photochemical TiO<sub>2</sub>-catalyzed NKR proceeds in CH<sub>3</sub>CN, PC and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, whereas HFIP is required for the electrochemical rearrangement. Quantum chemical calculations with explicit HFIP solvent molecules suggested that H-bonding leads to stabilization of **2a** and thus facilitates the reaction under electrochemical conditions.<sup>[9b]</sup> In the present photocatalytic case, the role of the H-bond donor solvent could be taken over by Lewis acidic sites on the TiO<sub>2</sub> surface.<sup>[28]</sup> However, further mechanistic studies are required to test this hypothesis.

Based on the results of the synthetic and mechanistic studies, a plausible mechanism is proposed (Scheme 2). The process is initiated by irradiation of the TiO<sub>2</sub> semiconductor, leading to electron/hole pairs in the material. Substrate **1** is oxidized by a hole in the valence band to form cation radical **1**<sup>•+</sup>, which rearranges *via* spirocyclic TS-2. The resulting **2a**<sup>•+</sup> is reduced either by **1** (chain process) or by returning its positive charge to the catalyst (chain termination, eq. 1 and 2). Simultaneously, aerobic oxygen is reduced by an electron from the conducting band. In view of its redox potential, the resulting O<sub>2</sub><sup>•-</sup> should be capable of reducing both **2a**<sup>•+</sup> and **1a**<sup>•+</sup> (chain termination, eq. 3 and 4).<sup>[9b]</sup> Additional light on-off



Scheme 2. Mechanistic proposal for the photochemical TiO<sub>2</sub>-catalyzed NKR.

experiments were conducted (see Figure S9), but showed no evidence for a chain reaction, presumably due to relatively fast chain termination steps.

## Conclusions

In conclusion, it was demonstrated that the cation radical Newman-Kwart rearrangement is enabled at room temperature by irradiation with violet light using the inexpensive semiconductor TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst. The developed protocol features a simple photochemical set-up with inexpensive LEDs, a broad scope, and a complementary structure-reactivity relationship compared to the thermal NKR. Based on the substrate scope, spectroscopic studies, and control experiments, a mechanism is proposed which has similarities to the electrochemically catalyzed NKR, but also some fundamental differences. Common to both processes is that 1<sup>•+</sup> is generated *via* a heterogeneous electron transfer, followed by rearrangement and reduction to 2 (e.g., by 1, inducing a chain process). A major difference between the two approaches is the coupled discharge process. In the electrochemical NKR, discharge proceeds *via* cathodic reduction of HFIP protons, which is spatially separated from the coupled anodic cation radical formation. In contrast, the photochemical TiO<sub>2</sub>-catalyzed NKR features O<sub>2</sub> reduction with electrons from the conducting band as a discharge process. This reduction step is coupled to cation radical generation by holes in the valence band. Both processes occur in direct proximity, i.e., on the same catalyst particle. Thus, the presence of O<sub>2</sub><sup>•-</sup> may lead to additional possibilities of chain termination, while no evidence of a negative impact on selectivity was found.

Another major difference is that the electrochemical method relies on the fluorinated alcohol due to the H-bond donor properties of HFIP, whereas the photochemical NKR works in different polar aprotic solvents. Binding interactions between TiO<sub>2</sub> semiconductor and thiocarbamates may provide a possible explanation for this finding, but further research is needed to clarify this point. Mechanistic and synthetic studies on both the photo- and the electrochemical NKR are ongoing in our laboratory.

## Experimental Section

Detailed descriptions for the preparation of starting materials, mechanistic control experiments, and spectroscopic analyses are provided in the Supporting Information.

**Photochemical setups.** Most experiments were carried out using a LED setup consisting of three upward pointing 405 nm LEDs (LZ1-00UB00, LED Engin, USA; power: 1 W per LED) mounted to a cooling body (see Figure S7, left). Three glass vials were inserted in a PTFE holder and placed above the LEDs (distance between LED and vial: 2.5 cm). Under these conditions, heat generated by the LEDs was dissipated effectively and the reactions were thus carried out at a temperature of 33 °C (setup A). For reactions at elevated temperatures, a black vial-holder was used and covered with aluminum foil to reach a temperature of 48 °C (setup B). The holder is adjustable to 4 mL or 8 mL vials (diameter: 14 mm and 16 mm,

respectively), with an irradiated surface of 1.33 cm<sup>2</sup>. For the control experiment with the 519 nm LED (see Figure 3C), a 20 W RGB LED Flood Light (ON-G20-FG87-RGB-EU-4 A, Onfuro) with 42 LEDs was used which was placed below the above-mentioned vial holder. The distance between lamp and samples was approx. 2.5 cm.

**General procedure for photochemical rearrangement.** Titanium dioxide nanopowder (anatase, 5 mg mL<sup>-1</sup>) was placed in screw cap vials with PTFE liner and rubber septum. A solution of *O*-aryl-*N,N*-dimethylthiocarbamate 1 (1.0 equiv., ~80 mM) in the respective solvent was added to the vials. The reactions were either carried out in setup A at 33 °C using dry dichloromethane as the solvent, or in setup B at 48 °C using 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropanol. Batches that were intended for product isolation (batch size >0.2 mmol) were split over 3–6 vials. After sealing of the reaction vessels, the mixture was irradiated at 405 nm under stirring using a magnetic stirrer (700 rpm).

The reactions were monitored via thin-layer chromatography. Isolated yields were determined after evaporation of the solvent under reduced pressure and purification of the crude product by flash column chromatography through silica with *n*-heptane/ethyl acetate mixtures.

## Acknowledgements

Financial support by the German Research Foundation (DFG Heisenberg Program, FR 3848/4-1 and Individual Research Grant, FR 3848/3-1) is gratefully acknowledged. The authors thank Christine Rautenberg and Christoph Kubis for solid state UV-vis spectral analyses. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interests

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

**Keywords:** Newman-Kwart rearrangement · photocatalysis · titanium dioxide · thiocarbamate · thiophenol

- [1] a) M. S. Newman, H. A. Karnes, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3980–3984; b) H. Kwart, E. R. Evans, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 410–413.
- [2] G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, J. S. Renny, *Synthesis* **2008**, *5*, 661–689.
- [3] a) C. Zonta, O. De Lucchi, R. Volpicelli, L. Cotarca, in *Sulfur-Mediated Rearrangements II* (Ed.: E. Schaumann), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 131–161; For recent examples, see: b) I. Banerjee, K. C. Ghosh, E. Oheix, M. Jean, J.-V. Naubron, M. Réglie, O. Iranzo, S. Sinha, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 2210–2223; c) M. Tayu, A. Rahmanudin, G. J. P. Perry, R. U. Khan, D. J. Tate, R. Marcial-Hernandez, Y. Shen, I. Dierking, Y. Janpatompong, S. Aphichatpanichakul, A. Zamhuri, I. Victoria-Yrezabal, M. L. Turner, D. J. Procter, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 421–429; d) W.-B. Xie, Z. Li, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6270–6275; e) T. Tsujihara, D.-Y. Zhou, T. Suzuki, S. Tamura, T. Kawano, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3311–3314; f) F. Ishiwari, G. Nascimbeni, E. Sauter, H. Tago, Y. Shoji, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Tada, M. Zharnikov, E. Zojer, T. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995–6005; g) T. Okamoto, C. P. Yu, C. Mitsui, M.

- Yamagishi, H. Ishii, J. Takeya, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 9083–9096; h) C. Mitsui, T. Okamoto, M. Yamagishi, J. Tsurumi, K. Yoshimoto, K. Nakahara, J. Soeda, Y. Hirose, H. Sato, A. Yamano, T. Uemura, J. Takeya, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 4546–4551.
- [4] J. D. Moseley, P. Lenden, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4120–4125.
- [5] U. Tilstam, T. Defrance, T. Giard, M. D. Johnson, *Org. Process Res. Dev.* **2009**, *13*, 321–323.
- [6] J. N. Harvey, J. Jover, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, P. Murray, J. S. Renny, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7612–7615.
- [7] a) A. J. Perkowski, C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15684–15687; In a recent report, it was shown that the cation radical NKR can be induced by combining the energy input from two red photons with the help of a dual photocatalytic system. For details, see b) F. Glaser, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 149–161; For an overview of aryl transfer strategies mediated by photo-induced electron transfer, see c) A. R. Allen, E. A. Noten, C. R. J. Stephenson, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 2695–2751.
- [8] a) S. K. Pedersen, A. Ulfkjær, M. N. Newman, S. Yogarasa, A. U. Petersen, T. I. Sølling, M. Pittelkow, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 12000–12006; b) T. Gendron, R. Pereira, H. Y. Abdi, T. H. Witney, E. Årstad, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 274–278.
- [9] a) C. L. Cruz, D. A. Nicewicz, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3926–3935; b) A. F. Roesel, M. Ugandi, N. T. T. Huyen, M. Májek, T. Broese, M. Roemelt, R. Francke, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 8029–8044; c) S. Chiniforush, C. J. Cramer, *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2148–2157.
- [10] T. Broese, A. F. Roesel, A. Prudlik, R. Francke, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7483–7487.
- [11] a) R. Francke, R. D. Little, *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 4373–4382; b) R. Francke, R. D. Little, *Curr. Opin. Electrochem.* **2023**, *40*, 101315.
- [12] For review articles on synthetic applications of heterogeneous photocatalysis, see: a) P. Riente, T. Noël, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 5186–5232; b) Y. Okada, *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2223–2238; c) H. Cheng, W. Xu, *Org. Biomol. Chem.* **2019**, *17*, 9977–9989; d) R. Cauwenbergh, S. Das, *Synlett* **2021**, *33*, 129–149; e) T. Zhang, Y. Zhang, S. Das, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 6173–6185.
- [13] C. M. Alder, J. D. Hayler, R. K. Henderson, A. M. Redman, L. Shukla, L. E. Shuster, H. F. Sneddon, *Green Chem.* **2016**, *18*, 3879–3890.
- [14] J. Rabani, S. Goldstein, in *Environmental Photochemistry Part III* (Eds.: D. W. Bahnemann, P. K. J. Robertson), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2015**, pp. 115–157.
- [15] P25 titania and anatase are frequently employed as photocatalysts in organic synthesis and decomposition of hazardous organic compounds: a) M. Xu, Y. Gao, E. M. Moreno, M. Kunst, M. Muhler, Y. Wang, H. Idriss, C. Wöll, *Phys. Rev.* **2011**, *106*, 138302; b) K. Madhusudan Reddy, S. V. Manorama, A. Ramachandra Reddy, *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *78*, 239–245; c) D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, M. C. Thurnauer, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 4545–4549; d) S. Gisbertz, B. Pieber, *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 456–475; e) N. Hoffmann, *Aust. J. Chem.* **2015**, *68*, 1621–1639; f) J. H. Carey, J. Lawrence, H. M. Tosine, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1976**, *16*, 697–701; g) S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 303–304; h) S. N. Frank, A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1484–1488; i) H. Park, Y. Park, W. Kim, W. Choi, *J. Photochem. Photobiol. C* **2013**, *15*, 1–20.
- [16] J. Ma, S. H. Jones, S. M. Hecht, *J. Nat. Prod.* **2004**, *67*, 1614–1616.
- [17] a) C. H. Krauch, S. Farid, G. O. Schenck, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 625–633; b) F. D. Lewis, S. V. Barancyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8653–8661; c) R. Hoffman, P. Wells, H. Morrison, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 102–108.
- [18] a) A bimolecular process via a charge-neutral TS-2-type transition state has initially been proposed for the microwave-assisted NKR at high concentrations (see ref. 18b), which was later conclusively disproven (see ref. 18c); b) J. P. Gilday, P. Lenden, J. D. Moseley, B. G. Cox, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3130–3134; c) M. Burns, G. C. Lloyd-Jones, J. D. Moseley, J. S. Renny, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6347–6353.
- [19] M. Hayyan, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3029–3085.
- [20] a) M. A. Grela, M. E. J. Coronel, A. J. Colussi, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16940–16946; b) C. P. Kumar, N. O. Gopal, T. C. Wang, M.-S. Wong, S. C. Ke, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 5223–5229.
- [21] a) K. Nakayama, H. Kamiya, Y. Okada, *Beilstein J. Org. Chem.* **2022**, *18*, 1100–1106; b) K. Nakayama, N. Maeta, G. Horiguchi, H. Kamiya, Y. Okada, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 2246–2250.
- [22] Y. Okada, N. Maeta, K. Nakayama, H. Kamiya, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 4948–4962.
- [23] N. Maeta, H. Kamiya, Y. Okada, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 6551–6566.
- [24] Y. Nosaka, A. Y. Nosaka, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11302–11336.
- [25] a) P. S. Singh, D. H. Evans, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 637–644; b) C. Costentin, D. H. Evans, M. Robert, J.-M. Savéant, P. S. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12490–12491.
- [26] L. E. Oi, M.-Y. Choo, H. V. Lee, H. C. Ong, S. B. A. Hamid, J. C. Juan, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 108741–108754.
- [27] X. Lang, X. Chen, J. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 473–486.
- [28] a) G. Martra, *Appl. Catal. A* **2000**, *200*, 275–285; b) H.-Y. T. Chen, S. Tosoni, G. Pacchioni, *Surface Sci.* **2016**, *652*, 163–171.

Manuscript received: June 9, 2023

Revised manuscript received: July 8, 2023

Accepted manuscript online: July 10, 2023

Version of record online: August 1, 2023

## 5.2. Weitere Publikationen

Die im Folgenden aufgeführten Publikationen sind kein Bestandteil dieser Arbeit. Das Buchkapitel wurde während meines Promotionsvorhabens verfasst. Die anderen Publikationen sind durch meine Mitarbeit an früheren Projekten an der Universität Mainz und dem Virginia Polytechnic Institute and State University in Blacksburg, VA, USA entstanden.

4. R. Francke, P. Enders, "*Methods and Materials Applied in Electrosynthesis*" in *Science of Synthesis: Electrochemistry in Organic Synthesis* (Ed.: L. Ackermann), Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2022**, 33-72.

DOI 10.1055/b000000126

5. K. Kaur, P. Enders, Y. Zhu, A. F. Bratton, C. R. Powell, K. Kashfi, J. B. Matson, *Chem. Commun.* **2021**, 57, 5522-5525. "*Amino acid-based H<sub>2</sub>S donors: N-thiocarboxyanhydrides that release H<sub>2</sub>S with innocuous byproducts*"

DOI: 10.1039/d1cc01309b

6. S. B. Beil, S. Möhle, P. Enders, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* **2018**, 54, 6128-6131. "*Electrochemical instability of highly fluorinated tetraphenyl borates and syntheses of their respective biphenyls*"

DOI: 10.1039/c8cc02996b

# Lebenslauf

---

## *Persönliche Daten*

Name	<b>Patrick Enders</b>
Anschrift	Wollenweberstraße 9 18055 Rostock
Geburtsdaten	10.06.1994 in Kirn
E-Mail	patrick.enders@uni-rostock.de patrick.enders@catalysis.de

---

## *Ausbildung*

seit 11/2019	<b>Universität Rostock</b> Promotion bei Prof. Dr. R. Francke <ul style="list-style-type: none"><li>• Schwerpunkte: Elektrochemische Katalyse und Photokatalyse</li><li>• Weiterbildungen in der Graduiertenakademie: BWL, GWP, Führungskompetenzen, Zeit- und Projektmanagement</li></ul>
05/2022 - 07/2022	<b>Universidad Nacional de Córdoba, Argentinien</b> Forschungsaufenthalt bei Prof. Dr. J. I. Bardagi <ul style="list-style-type: none"><li>• Vertiefung einer DAAD geförderten Kooperation</li><li>• Photo- und elektrochemische Studien</li></ul>
10/2017 - 09/2019	<b>Johannes Gutenberg-Universität Mainz</b> Master of Science Chemie (Note 1,5) <ul style="list-style-type: none"><li>• Abschlussarbeit: „Synthese Azaindol-basierter Cannabimimetika“ (Note 1,0) im Arbeitskreis von Prof. Dr. T. Opatz in Kooperation mit dem Bundeskriminalamt Wiesbaden</li></ul>
04/2018 - 08/2018	<b>Virginia Polytechnic Institute and State University Blacksburg, VA, USA</b> Forschungspraktikum im Arbeitskreis von Prof. Dr. J. B. Matson <ul style="list-style-type: none"><li>• Mitarbeit an einem Forschungsprojekt des Arbeitskreises</li><li>• Gefördert durch PROMOS Stipendium des DAAD</li></ul>

---

## Lebenslauf

---

- 04/2013 - 09/2017      **Johannes Gutenberg-Universität Mainz**  
Bachelor of Science Chemie (Note 2,8)  
• Abschlussarbeit: „Anodische Umsetzung von BArF-Salzen zu hochfluorierten Biarylen“ (Note: 1,0) im Arbeitskreis von Prof. Dr. S. R. Waldvogel
- 08/2004 - 03/2013      **Emanuel-Felke-Gymnasium Bad Sobernheim**  
Abitur (Note: 1,7)  
• Leistungsfächer: Chemie, Deutsch, Erdkunde
- 

## Berufserfahrung

- seit 07/2021      **Leibniz-Institut für Katalyse e.V., Rostock**  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
· Bereich Elektrochemie & Katalyse, Prof. Dr. R. Francke
- 11/2019 - 07/2021      **Universität Rostock**  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter  
· Nachwuchsgruppe Elektrosynthese, Prof. Dr. R. Francke
- 12/2018 - 05/2019      **Johannes Gutenberg-Universität Mainz**  
Wissenschaftliche Hilfskraft  
· Department Chemie, Prof. Dr. T. Opatz
- 

## Konferenzbeiträge

- 03/2023      **56. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar**  
Vortrag: "*Selective Newman-Kwart Rearrangement under Mild Conditions Enabled by Heterogeneous Photocatalysis and Electrochemical Catalysis*"
- 03/2021      **54. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar (online)**  
Posterbeitrag: "*The phenanthro[9,10-d]imidazole framework as a new mediator platform for photo- and electrochemistry*"
- 09/2020      **71<sup>st</sup> ISE Annual Meeting, Belgrad, Serbien (online)**  
Posterbeitrag: "*The phenanthro[9,10-d]imidazole framework as a new mediator platform for photo- and electrochemistry*"
-

---

*Mitgliedschaften & Soziales Engagement*

seit 2019	Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCH) Freiwillige Feuerwehr Rostock Stadt-Mitte (Truppführer)
seit 2010	Freiwillige Feuerwehr Langenthal (Truppführer)

---

*Besondere Kenntnisse*

Graduiertenakademie	„Führungskompetenzen für Akademiker*innen“
Kurse	„Projektmanagement für Akademiker*innen“ „Die Regeln guter wissenschaftlicher Praxis als Kompass im Forschungsalltag – für Lebens-, Natur- und Ingenieurwissenschaftler*innen“ „Grundlagen der Betriebswirtschaft in Finanzen und Controlling für Wissenschaftler*innen“ „Zeit- und Selbstmanagement“ „Productivity, Project and Time Management for Scientists“
Sprachen	Deutsch (Muttersprache) Englisch (fließend) Latein (großes Latinum)
Software	MS-Office, Origin MestreNova, MassHunter, ChemStation

# Eidesstattliche Erklärung

---

**Doktoranden-Erklärung gemäß § 4 Absatz 1 Buchstaben g und h der  
Promotionsordnung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Universität Rostock**

Name: Patrick Enders

Anschrift: Wollenweberstraße 9, 18055 Rostock

Ich habe eine Dissertation zum Thema

„Das synergistische Zusammenspiel zwischen Elektrosynthese und Photokatalyse“

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Rostock angefertigt.  
Dabei wurde ich von

Herrn Prof. Dr. Robert Francke

betreut.

Ich gebe folgende Erklärung ab:

1. Die Gelegenheit zum vorliegenden Promotionsvorhaben ist mir nicht kommerziell vermittelt worden. Insbesondere habe ich keine Organisation eingeschaltet, die gegen Entgelt Betreuerinnen/Betreuer für die Anfertigung von Dissertationen sucht oder die mir obliegenden Pflichten hinsichtlich der Prüfungsleistungen für mich ganz oder teilweise erledigt.
2. Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, den .....

.....