

Blaues Licht für Grüne Chemie

Photoredox-katalysierte Ringöffnung

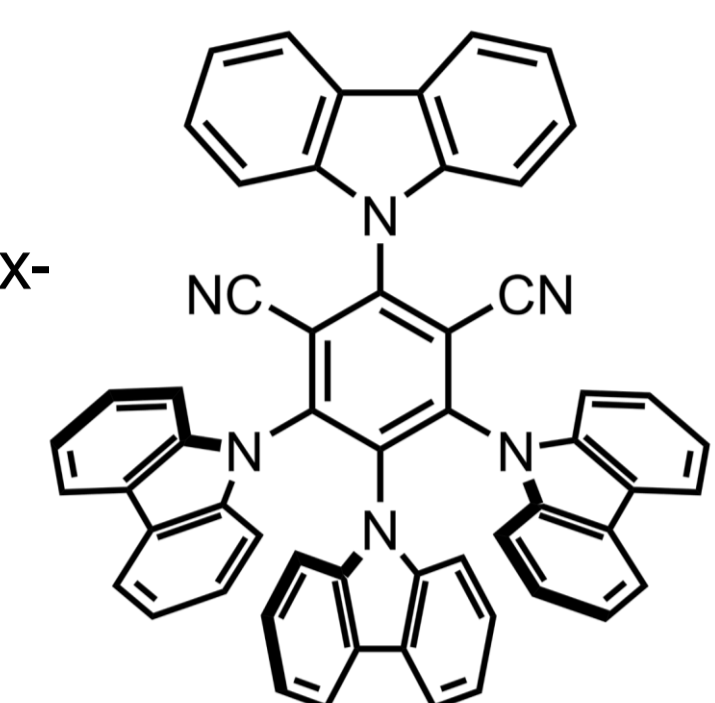
Warum Photokatalyse?

In der Photochemie werden Reaktionen durch Bestrahlung von Licht ausgelöst. Dies kann oftmals auch schon unter milden Bedingungen geschehen. Die klassischen Synthesewege hingegen benötigen oftmals hohe Temperaturen und Drücke, welche sehr Energieaufwendig sind.

Daher ist die Photochemie ein wichtiger Reaktionstyp, wenn wir die Chemie grüner gestalten wollen. Da Licht als Ressource nachhaltig und sauber ist, würde die Verwendung dieser auch einen nachhaltigen Weg darstellen.^[1]

Forschungsfrage

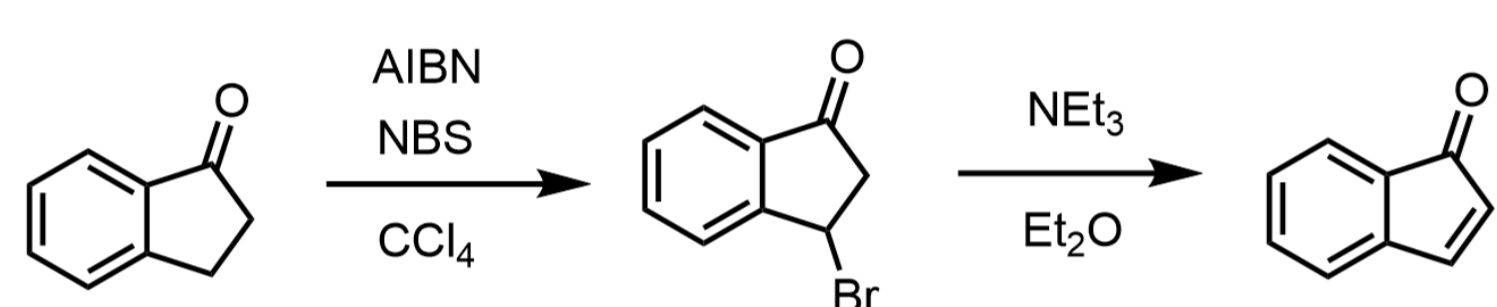
- Herstellung polycyclischer Verbindungen mittels photoredox-katalysierter Reaktion
- Ringerweiterung über verschiedene Wege
 - über Cyclopropan und ein Epoxid
- Reaktionsverlauf unter milden Bedingungen durch Photokatalysator
- Erschließung neuer Verfahren zur Synthese polycyclischer Verbindungen
 - mögliche Anwendungsgebiete in der Medizin



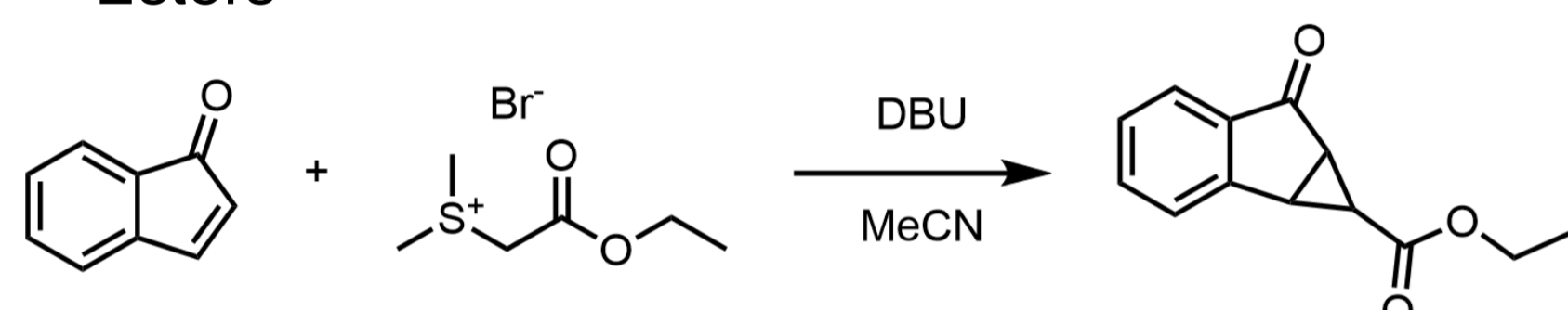
Photokatalysator 4CzIPN

Synthese der Ausgangssubstrate

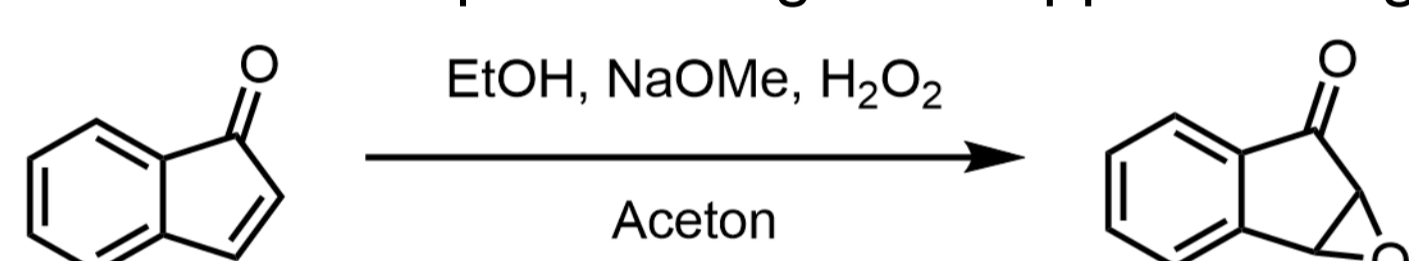
- Radikalische Bromierung und anschließende Eliminierung^[4] zu einem instabilen Indanon



- Anschließende Cyclopropanierung der Doppelbindung unter Bildung eines Esters



- Alternativ Epoxidierung der Doppelbindung



Experimentelle Herangehensweise



Röntgenstrukturanalyse von der Zwischenstufe 3-Brom-1-Indanon

1. Literaturrecherche einer Synthesevorschrift
2. Synthese
3. Optimierung

- Änderung verschiedener Reaktionsparameter wie beispielsweise:
 - Konzentration
 - Temperatur
 - Katalysator
 - Äquivalente der Reagenzien

4. Aufreinigung

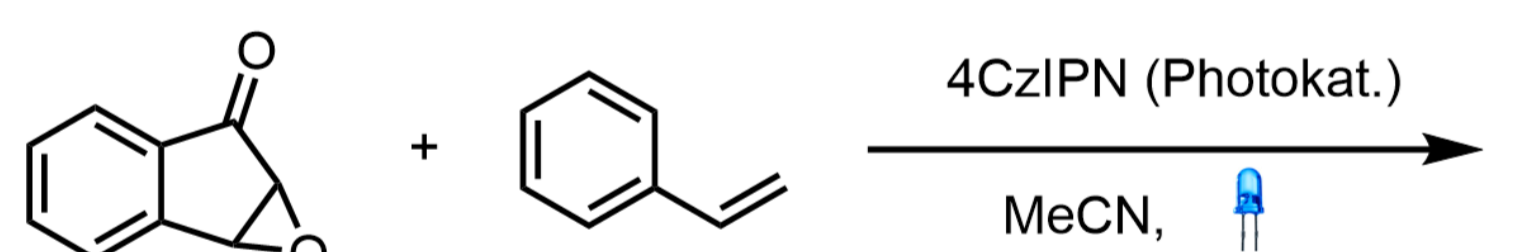
- Durch Dünnschichtchromatographie und Kernresonanzspektroskopie (NMR) wurde die Reinheit geprüft und das Produkt bei Bedarf aufgereinigt durch:
 - Säulenchromatographie
 - Umkristallisierung

5. Charakterisierung der Substanz

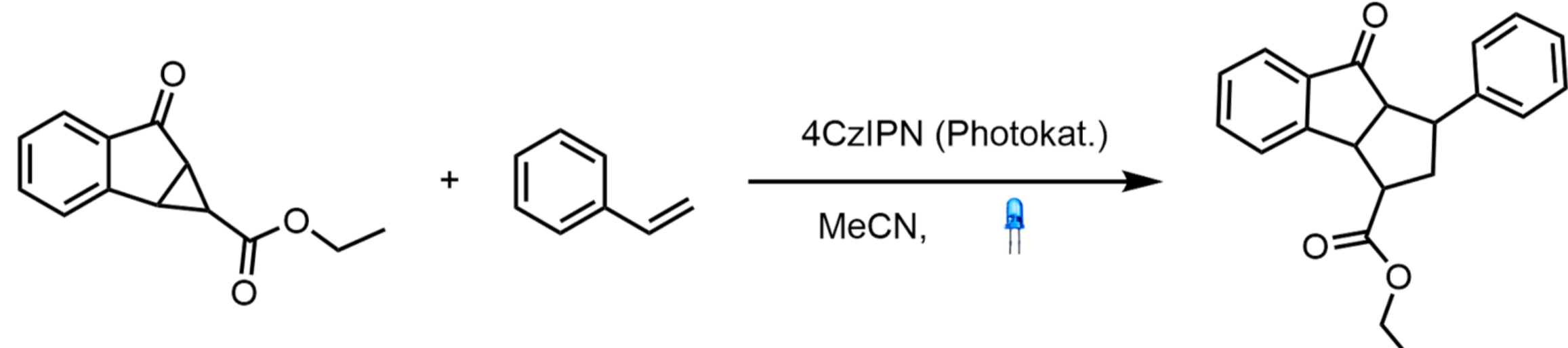
- Kernresonanzspektroskopie (NMR)
- Massenspektrometrie
- Infrarot-Spektroskopie
- Röntgenkristallographie

Ringöffnung mittels Photochemie

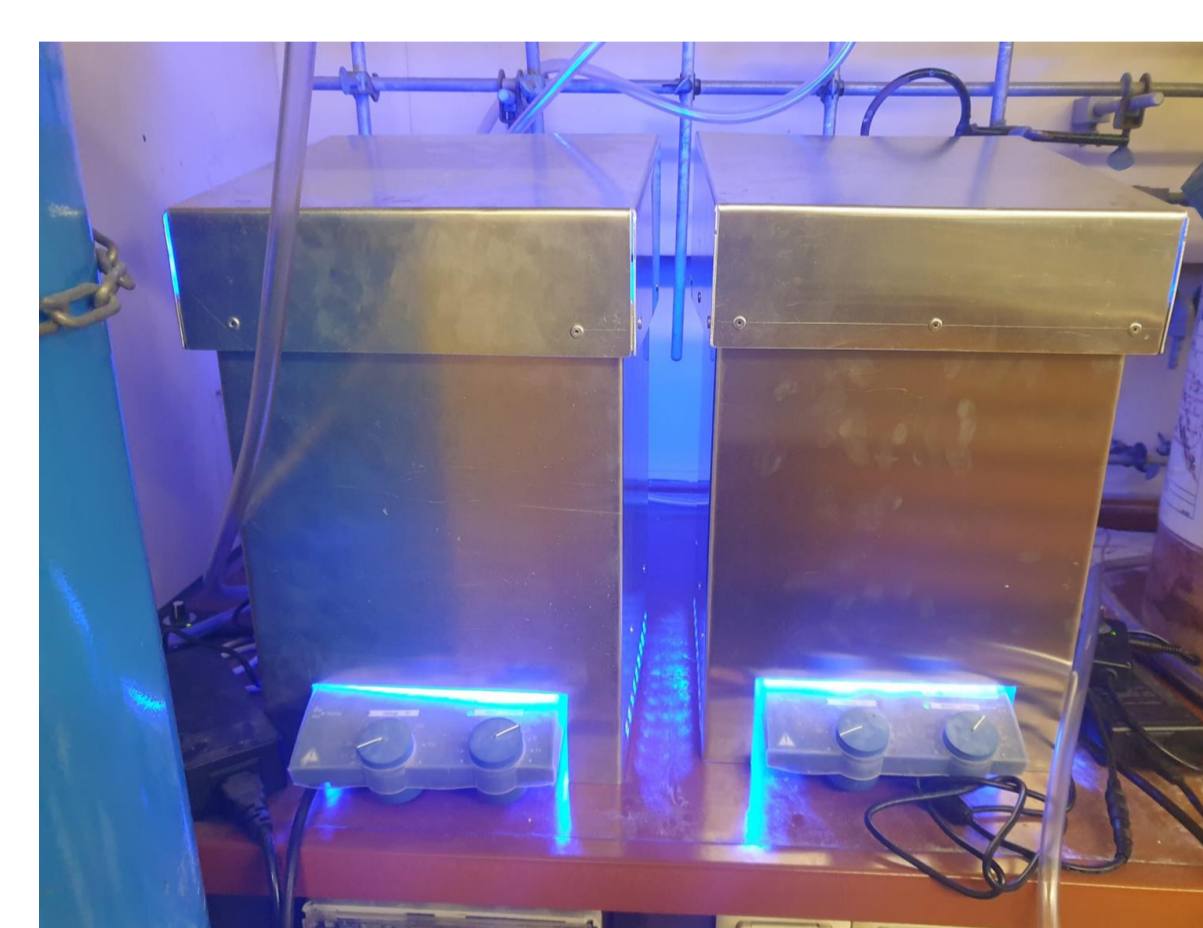
- Ringöffnung wurde ausgehend von dem Epoxid und Cyclopropan mit dem Photokatalysator 4CzIPN durchgeführt^{[2][3]}



- Mit dem Epoxid wurde nur eine Ringöffnung zum Alkohol erzielt



- Ausgehend von dem Cyclopropan fand eine Ringerweiterung zu einem Cyclopentan statt



Photoreaktoren: Durch Bestrahlung mit blauem Licht wird eine Reaktion angeregt



Kernresonanzspektrometer zur Aufnahme von NMR-Spektren

Literatur

[1] C. Michelin, N. Hoffmann, "Photocatalysis applied to organic synthesis – a green chemistry approach", *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **2018**, *10*, 40-45.

[2] R. Komatsu, H. Sasabe, S. Inomata, Y. Pu, J. Kido, "High efficiency solution processed OLEDs using a thermally activated delayed fluorescence emitter, Synthetic Metals", **2015**, *202*, 165-168.

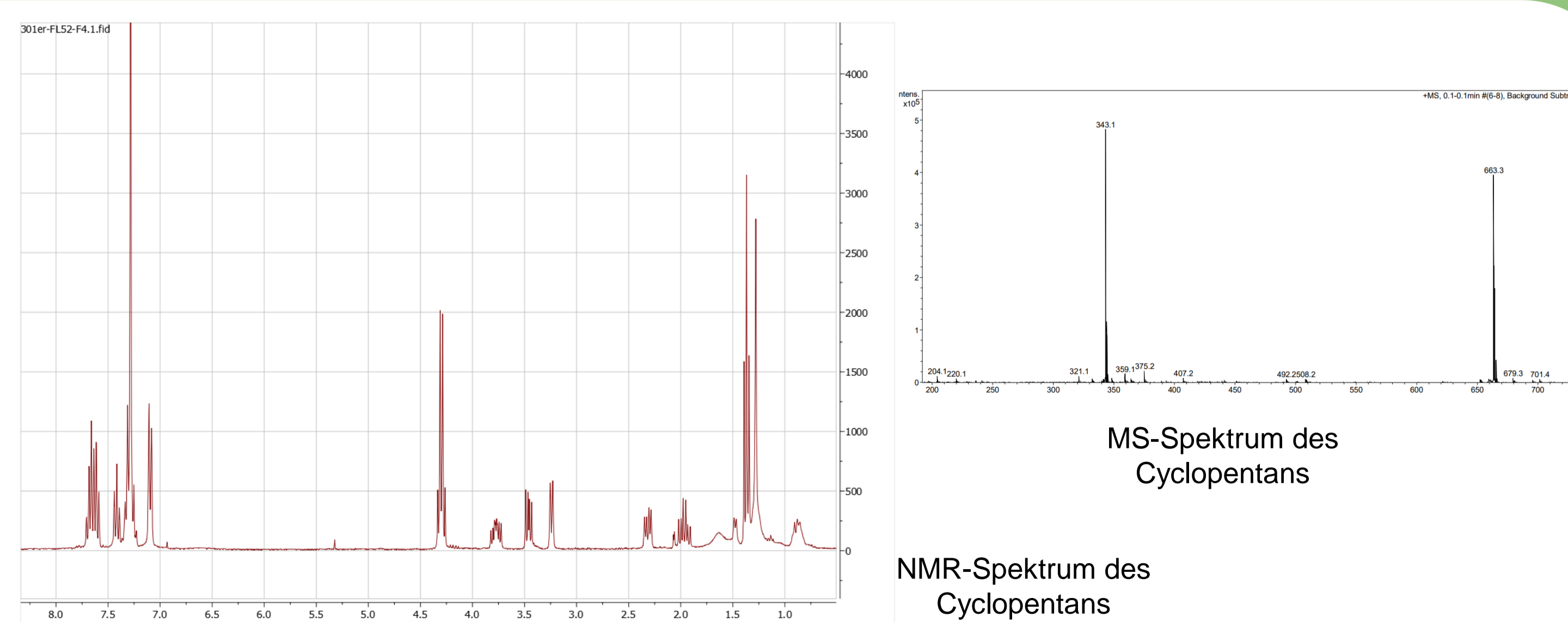
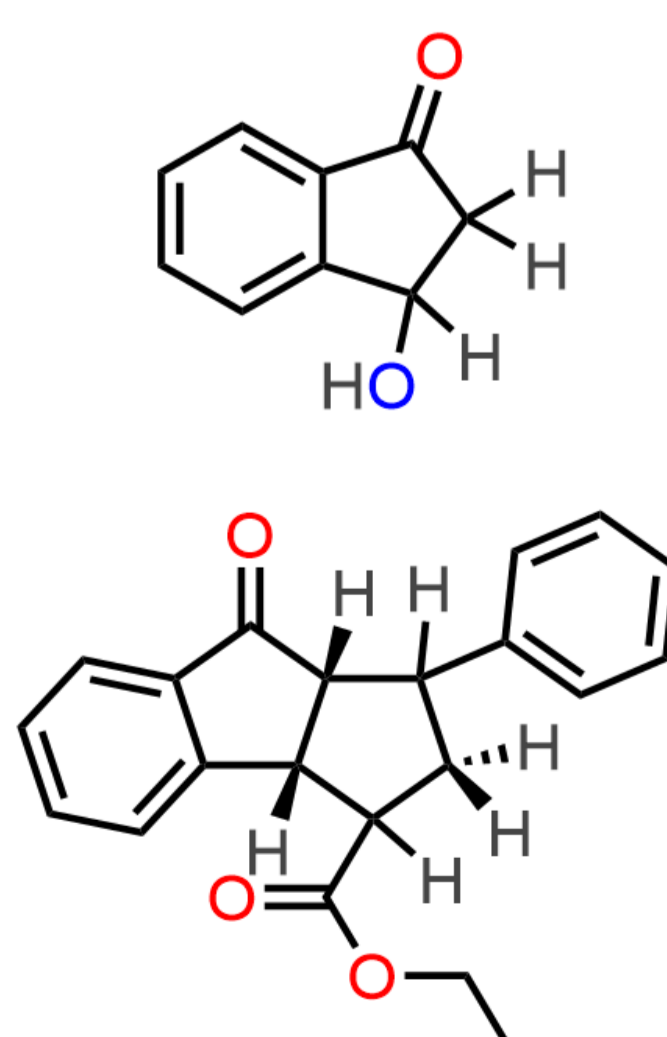
[3] A. G. Amador, E. M. Sherbrook, and T. P. Yoon, *Journal of the American Chemical Society*, **2016**, *138*, 4722-4725.

[4] C. Ryan, M. Michael, G. Ravikumar, C. Eugene, *Macromolecules*, **2020**, *53*, 640-648.

Ergebnisse

Analyse:

- Mittels verschiedener NMR- und MS-Experimente konnte gesehen werden, dass eine Addition von einem Olefin an das Cyclopropan stattfand
- Außerdem fand eine Ringöffnung des Epoxid zum Alkohol statt



MS-Spektrum des Cyclopentans

NMR-Spektrum des Cyclopentans