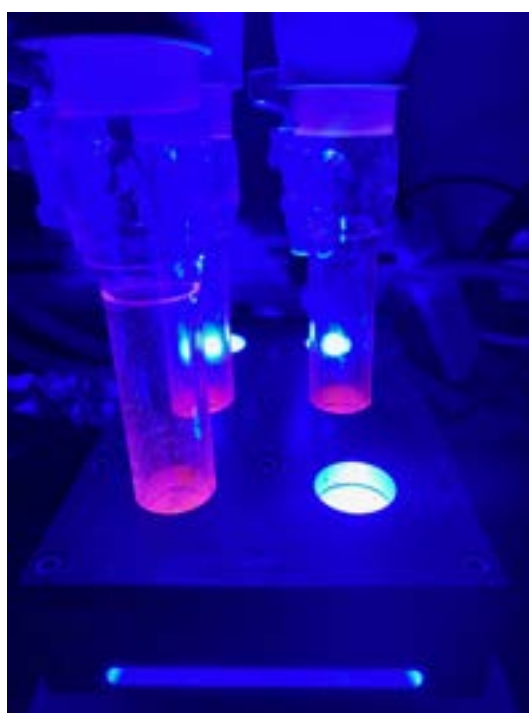


Chemische Photoredoxkatalyse mit einem geeigneten Farbstoff



Abschlussbericht der Kooperationsphase 2023/24

Chiara Asfour und Charlotte Clauß

Kurs KA 18

30. Oktober 2023 – 27. September 2024

Institut für Organische Chemie (IOC) – Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Betreuer: Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht, Madeleine Giraud und Mathis Mitha

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Photoredoxkatalyse	3
2.1	Katalysezyklus des Photoredoxkatalysators (PRK)	3
2.2	Kriterien für die Wahl eines geeigneten Photoredoxkatalysators	4
3	Material und Methoden	6
3.1	Extraktion und Aufreinigung der Photoredoxkatalysatoren	6
3.1.1	Soxhletextraktion	6
3.1.2	Methanol-Wasser-Gemisch-Extraktion	7
3.1.3	Dünnschichtchromatographie	8
3.1.4	Säulenchromatographie	8
3.1.5	<i>Freeze-Pump-Thaw</i> Methode	9
3.2	Analytik der Photoredoxkatalysatoren	11
3.2.1	HOMO-LUMO-Lücke	11
3.2.2	Messung des Absorptionsspektrum	12
3.2.3	Messung des Fluoreszenzspektrums	12
3.2.4	Extinktionskoeffizient	13
3.2.5	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (NMR)	13
3.2.6	Cyclovoltammetrie	14
3.2.7	Gaschromatographie und Massenspektrometrie	15
3.2.8	Responsefaktor	16
4	Durchführung und Ergebnisse	17
4.1	Betain	17
4.1.1	Extraktion von Betain	17
4.1.2	Analytik von Betain	19
4.2	Coumarin	21
4.3	2,6-Bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)anthrachinon	23
4.3.1	Synthese von 2,6-Bis(<i>N,N</i> -dimethylamino)anthrachinon	23
4.3.2	Durchführung der Photoredoxkatalyse mit dem Anthrachinonderivat	24
4.4	Riboflavin	25
4.5	Zusammenfassung und Ausblick	28

Abstract

In chemical photocatalysis, reactions are driven by light instead of heat. Visible light is preferred because it is the main component of sunlight, a sustainable energy source. In combination with organic dyes instead of metal complexes, photocatalysis offers a high degree of sustainability. The aim of this project is to find a natural dye that is suitable for chemical photocatalysis. The substance will be characterized electrochemically and by optical spectroscopy. Based on these results, organic-chemical reactions will be selected for which the natural dye is suitable as a photocatalyst. The photocatalytic experiments will be performed and the reaction products will be identified.

1 Einleitung

In der chemischen Photokatalyse werden chemische Reaktionen durch die Einwirkung von Licht anstelle von Wärme angetrieben, was sie besonders attraktiv für nachhaltige Anwendungen macht. Photoredoxkatalyse ist eine spezielle Art der Photokatalyse, bei der Licht einen Katalysator dazu bringt, Elektronen zu übertragen und dadurch Redoxreaktionen auszulösen. Infrarotstrahlung, die etwa 45% des Sonnenspektrums ausmacht, besitzt nicht genug Energie, um elektronische Anregungen zu bewirken. Im Gegensatz dazu könnte energiereichere Strahlung, wie Ultraviolettstrahlung, viele Moleküle irreparabel schädigen. Der sichtbare Bereich des Lichts stellt daher den idealen Kompromiss dar: Er ist die energieärmste Strahlung, die noch ausreichend Energie besitzt, um elektronische Anregungen in Molekülen zu induzieren, ohne unerwünschte Nebenreaktionen wie Photolyse auszulösen. Zudem macht sichtbares Licht den größten Anteil des Sonnenlichts aus und stellt somit eine leicht zugängliche und erneuerbare Energiequelle dar.

Im Gegensatz zu herkömmlichen Methoden, die oft auf den Einsatz von Metallkomplexen angewiesen sind, bietet die Photoredoxkatalyse in Kombination mit organischen Farbstoffen eine umweltfreundlichere Alternative. Organische Farbstoffe sind weniger toxisch und potenziell biologisch abbaubar, was die Nachhaltigkeit chemischer Prozesse erhöht. Außerdem kommen sie in der Natur vor, so dass keine Synthese des Katalysators notwendig ist. Somit ist die Verwendung eines organischen Farbstoffs auch aus ökonomischer Sicht vorteilhaft.

Ziel dieses Projektes ist es, einen natürlichen Farbstoff zu identifizieren, der sich als Photokatalysator für chemische Reaktionen eignet. Der ausgewählte Farbstoff wird anschließend einer umfassenden elektrochemischen und optisch-spektroskopischen Charakterisierung unterzogen. Basierend auf den Charakterisierungsergebnissen werden geeignete Reaktionen ausgewählt, die durch diesen Farbstoff als Photokatalysator effizient katalysiert werden können.

Des Weiteren werden Photoredoxkatalysen durchgeführt, um die Praxistauglichkeit des natürlichen Farbstoffs zu testen. Die Reaktionsprodukte dieser Experimente werden sorgfältig analysiert und identifiziert, um den Erfolg der photokatalytischen Prozesse zu bewerten und das Potenzial des Farbstoffs als nachhaltiger Photokatalysator zu bestätigen.

2 Photoredoxkatalyse

2.1 Katalysezyklus des Photoredoxkatalysators (PRK)

Der Katalysezyklus des Photoredoxkatalysators (PRK) ist in Abbildung 1 dargestellt. Der Zyklus besteht aus *drei* Schritten: (i) der Anregung des Photokatalysators, (ii) dem Elektronentransfer und (iii) der Regeneration des Photokatalysators. Diese Schritte werden im Folgenden näher beschrieben.

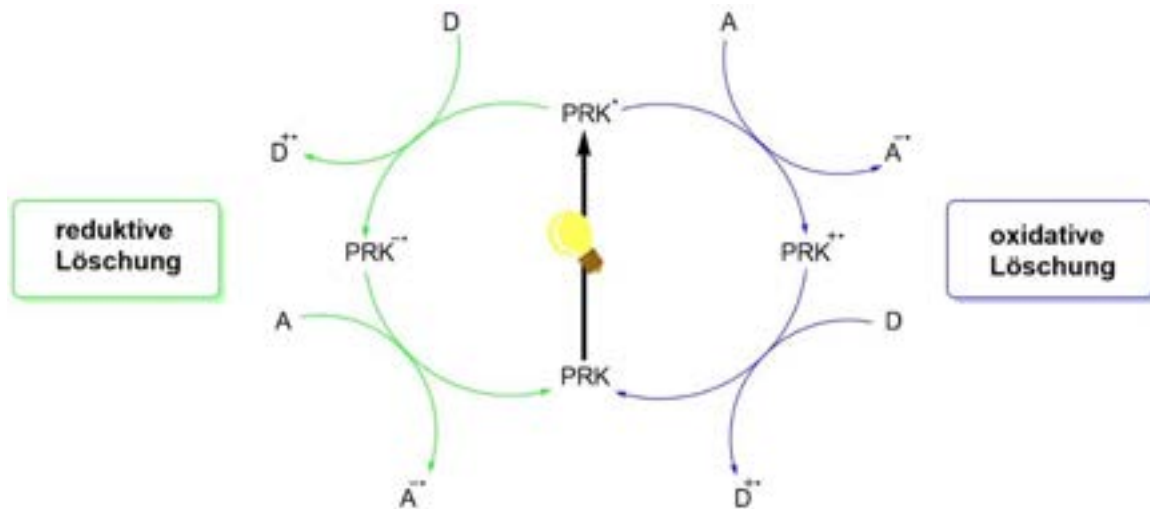
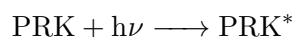


Abb. 1: Katalysezyklus des Photoredoxkatalysators mit reduktiver und oxidativer Löschung. Photoredoxkatalysator (PRK), Elektronenakzeptor (A), Elektronendonator (D).

Schritt 1 – Anregung des Photokatalysators

Der Photoredoxkatalysezyklus beginnt mit der Anregung des Photokatalysators (PRK) durch Licht. Der Photokatalysator absorbiert ein Photon ($h\nu$) und wird dadurch in einen angeregten Zustand (PRK^*) überführt, d. h.



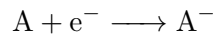
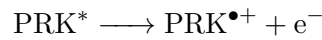
Schritt 2 – Elektronentransfer

Der angeregte Photokatalysator (PRK^*) kann entweder als Elektronendonator oder Elektronenakzeptor fungieren. Das bedeutet, dass er entweder ein Elektron an einen Reaktanten abgibt (*oxidative* Löschung) oder ein Elektron von einem Reaktanten aufnimmt (*reduktive* Löschung). Das reduzierte oder oxidierte Substrat reagiert anschließend weiter zu den gewünschten Produkten. Beide Arten der Löschung werden im Folgenden genauer beschrieben.

a. Oxidative Löschung (Elektronenabgabe)

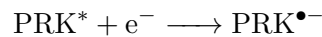
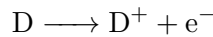
Wenn der Photokatalysator ein Elektron an einen Reaktanten abgibt, wird der Katalysator

oxidiert und der Reaktant reduziert, d. h.



b. Reduktive Löschung (Elektronenaufnahme)

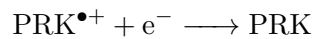
Wenn der Photokatalysator ein Elektron von einem Reaktanten aufnimmt, wird der Katalysator reduziert und der Reaktant oxidiert, d. h.



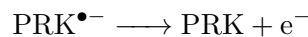
Schritt 3 – Regeneration des Photokatalysators

Der Photokatalysator muss in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehren, um den Zyklus erneut durchlaufen zu können. Dies geschieht durch einen weiteren Redoxprozess, bei dem der Photokatalysator Elektronen aufnimmt oder abgibt, um wieder in seinen Grundzustand (PRK) zurückzukehren. Die Regeneration des Photokatalysators kann auf zwei Arten erfolgen.

a. Regeneration nach oxidativer Löschung



b. Regeneration nach reduktiver Löschung



2.2 Kriterien für die Wahl eines geeigneten Photoredoxkatalysators

Die Wahl eines geeigneten Photoredoxkatalysators hängt von mehreren Faktoren ab, die den Erfolg und die Effizienz der Photoredoxreaktion bestimmen. Dabei gibt es einige Kriterien, die notwendig sind, damit die Photoredoxkatalyse erfolgreich ist, wie z. B. ein reversibles Potential oder die Fähigkeit, Licht absorbieren zu können. Zusätzlich gibt es gewünschte, nicht notwendige Eigenschaften, wie z. B. das Vorkommen des Stoffes in der Natur oder seine einfache Gewinnung.

1. Der Katalysator muss in der Lage sein, Licht in einem breiten Spektrum, idealerweise im sichtbaren Bereich, zu absorbieren. Aus diesem Grund sind Farbstoffe geeignet, da sie sichtbares Licht absorbieren und dadurch farbig sind. Die Verwendung von sichtbarem Licht erhöht die Effizienz der Photoredoxreaktion, da sichtbares Licht im Vergleich zu UV-Licht weniger Energie verbraucht.

2. Der Katalysator muss entweder Elektronen aufnehmen (Reduktion) oder abgeben können (Oxidation). Diese Reaktionen müssen reversibel sein, damit der Katalysator nicht verbraucht wird.
3. Der Katalysator sollte idealerweise natürlich in der Natur vorkommen, nachhaltig und kostengünstig zu gewinnen sein.

3 Material und Methoden

3.1 Extraktion und Aufreinigung der Photoredoxkatalysatoren

Im Folgenden werden die im Projekt verwendeten Methoden zur Extraktion und Aufreinigung der Photoredoxkatalysatoren beschrieben. Diese sind (i) die Soxhletextraktion, (ii) die Methanol-Wasser-Gemisch-Extraktion, (iii) die Dünnschichtchromatographie, (iv) die Säulenchromatographie und (v) die *Freeze-Pump-Thaw* Methode.

3.1.1 Soxhletextraktion

Das Ziel der Soxhletextraktion ist die effiziente Extraktion von löslichen Verbindungen aus einem Feststoff durch kontinuierliches Umspülen mit einem heißem, refluxierendem Lösungsmittel. Durch die Verwendung von ständig frisch kondensiertem Lösungsmittel, das noch keine extrahierten Substanzen enthält, wird das Löslichkeitsgleichgewicht ständig zugunsten der Extraktion verschoben. Dies führt zu einer deutlich effizienteren Extraktion im Vergleich zu herkömmlichen Methoden wie dem einfachen Kochen des Feststoffs im Lösungsmittel.



(a) Versuchsaufbau



(b) Extraktionshülse

Abb. 2: Soxhletextraktion: Versuchsaufbau und Extraktionshülse.

Ein Soxhlet-Extraktor, dargestellt in Abbildung 2a, besteht aus mehreren Hauptkomponenten: einem Rundkolben mit dem Lösungsmittel, einer Extraktionshülse mit der Probe (Soxhlet-Extraktor), einem Dampfsteigrohr, einem Siphon und einem Kühler. Die zerkleinerte Probe wird in die Extraktionshülse gegeben, die sich in der Soxhletkammer befindet. Der Rundkolben, der das Lösungsmittel enthält, wird

erhitzt, so dass das Lösungsmittel verdampft. Die Dämpfe steigen durch das Dampfsteigrohr des Soxhlet-Extraktors auf und gelangen in den Kühler, wo sie kondensiert werden. Das kondensierte Lösungsmittel tropft auf die Probe im Extraktionsbehälter und löst dabei die gewünschten Verbindungen aus der Probe heraus, siehe Abbildung 2b.

Der Siphon im Soxhlet-Verfahren dient dazu, das kondensierte Extraktionslösungsmittel aus dem Rückflusskühler kontinuierlich zurück in den Extraktionskolben zu leiten. Dies geschieht, wenn das kondensierte Lösungsmittel im Rückflusskühler eine ausreichende Menge erreicht hat. Das Gewicht des Lösungsmittels im Rückflusskühler überwindet dabei das Verbindungsstück zwischen dem Kühler und der Extraktionshülse. Dieser Zyklus von Verdampfung, Kondensation, Extraktion und Rückfluss wiederholt sich mehrmals bis die Lösung im Rundkolben einen großen Teil der zu extrahierenden Substanz enthält.

3.1.2 Methanol-Wasser-Gemisch-Extraktion

Bei der Methanol-Wasser-Gemisch-Extraktion werden Substanzen aus einer Probe durch ein Gemisch aus Methanol und Wasser gelöst. Methanol löst vor allem organische, mittelpolare Verbindungen, während Wasser für stark polare Substanzen geeignet ist. Das Verhältnis von Methanol zu Wasser kann so angepasst werden, dass die gewünschte Löslichkeit der Zielverbindungen erreicht wird. Nach der Extraktion werden die gelösten Stoffe durch Filtration mithilfe von Glaswolle von den festen Bestandteilen getrennt.



Abb. 3: Versuchsaufbau für die Methanol-Wasser-Gemisch-Extraktion

3.1.3 Dünnschichtchromatographie

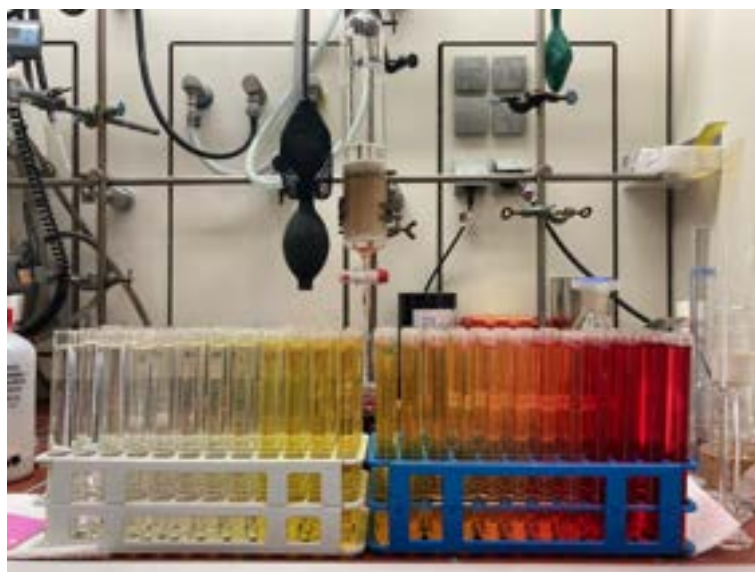
Die Dünnschichtchromatographie ist ein physikalisch-chemisches Trennverfahren, das zur Untersuchung der Zusammensetzung von Proben sowie zum schnellen Nachweis ihrer Reinheit und Identität eingesetzt wird. Hierfür wird eine Probe auf eine stationäre Phase, meist eine mit Kieselgel beschichtete Platte, aufgetragen. Die mobile Phase, ein Lösungsmittelgemisch, wandert durch Kapillarkräfte über die Platte und trennt dabei das Stoffgemisch in seine Bestandteile auf. Die Auftrennung der Stoffe beruht auf der stoffspezifischen Löslichkeit in der mobilen Phase und ihrer Adsorption an der stationären Phase. Das Lösungsmittelgemisch der mobilen Phase muss das richtige Verhältnis aus polaren und unpolaren Stoffanteilen haben, damit ein möglichst großer Unterschied im Adsorptionsverhalten der einzelnen Bestandteile der Probe besteht.

3.1.4 Säulenchromatographie

Die Säulenchromatographie dient der Auftrennung von chemischen Substanzen aus einem Gemisch. Das Verfahren beruht auf den unterschiedlichen Wechselwirkungen der Substanzen mit einer stationären Phase und einer mobilen Phase. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 4a dargestellt.



(a) Versuchsaufbau



(b) Aufgetrennte Fraktionen in Reagenzgläsern

Abb. 4: Säulenchromatographie: Versuchsaufbau und aufgetrennte Fraktionen in Reagenzgläsern

Um das Aufschwämmen der aufzureinigenden Substanz bei der Zugabe neuen Lösungsmittels zu verhindern, wird zusätzlich Sand auf die Probe gegeben. Das zu trennende Gemisch wird auf die Spitze der Säule gegeben. Anschließend wird die mobile Phase kontinuierlich unter Druckluft durch die Säule geleitet. Die Druckluft dient dazu, den Fluss der mobilen Phase durch die Säule zu beschleunigen. Während die mobile Phase durch die Säule fließt, transportiert sie die Substanzen des Gemischs mit

sich. Diese Substanzen interagieren unterschiedlich stark mit der stationären Phase, was zu einer unterschiedlichen Laufgeschwindigkeit durch die Säule führt. Substanzen, die weniger stark an der stationären Phase haften, bewegen sich schneller durch die Säule und eluieren früher. Im Gegensatz dazu bewegen sich Substanzen, die stärker an der stationären Phase haften, langsamer und eluieren später. Durch diesen Prozess der Elution können die Substanzen effektiv voneinander getrennt werden. Die aus der Säule austretenden Substanzen werden in verschiedenen Fraktionen in Reagenzgläsern gesammelt, wobei jede Fraktion eine oder mehrere getrennte Komponenten enthalten kann, siehe Abbildung 4b.

3.1.5 Freeze-Pump-Thaw Methode

Die *Freeze-Pump-Thaw* Methode wird in der Chemie verwendet, um unerwünschte Gase sowohl im Schlenkrohr als auch in der Lösung zu entfernen, siehe Abbildung 5. Dies ist bei der Photoredoxkatalyse besonders wichtig, da man die Reaktion des Katalysators mit Bestandteilen der Luft, vor allem Sauerstoff, vermeiden will.



Abb. 5: *Freeze-Pump-Thaw* Methode: Eintauchen der Schlenkrohre in flüssigen Stickstoff

Die Vorgehensweise bei dieser Methode besteht aus mehreren Schritten, die im Folgenden beschrieben werden.

1. **Einfrieren (*Freeze*).** Die Lösung, die entgast werden soll, wird in ein Schlenk-Rohr gegeben. Dieses Gefäß wird dann in ein Kühlmittel wie flüssigen Stickstoff oder ein Trockeneis-Aceton-Gemisch getaucht, um die Lösung einzufrieren. Durch das Einfrieren der Lösung wird das darin gelöste Gas in kleinen Blasen eingeschlossen. Dabei ist darauf zu achten, dass die unerwünschten Gase wie z. B. Sauerstoff oder Stickstoff nicht auch einfrieren.
2. **Evakuieren (*Pump*).** Das Schlenk-Rohr wird an eine Vakuumpumpe angeschlossen, und ein Vakuum wird angelegt. Dabei wird der Druck im Gefäß gesenkt, wodurch das eingeschlossene

Gas aus der eingefrorenen Lösung entweichen kann. Da das System unter Vakuum steht, werden die freigesetzten Gase abgepumpt. Die eingefrorene Lösung hingegen bleibt im Schlenkrohr.

3. **Auftauen (*Thaw*)**. Nachdem die Lösung unter Vakuum gehalten wurde, wird das Gefäß aus dem Kühlmittel entfernt und auf Raumtemperatur gebracht.
4. **Zugabe eines Schutzgases**. Nach dem Auftauen und vor dem erneuten Einfrieren kann ein Schutzgas, wie z. B. Argon, in das Gefäß eingeleitet werden. Dies dient dazu, die Lösung vor dem Kontakt mit Luft zu schützen und eventuell verbliebene gelöste Gase weiter zu verdrängen.

Die Schritte 1–4 werden mehrmals wiederholt, um sicherzustellen, dass möglichst alle unerwünschten Gase entfernt wurden.

3.2 Analytik der Photoredoxkatalysatoren

Im Folgenden werden die durchgeführten Verfahren zur Charakterisierung und Anwendung des natürlichen Farbstoffs als Photoredoxkatalysator beschrieben. Dies umfasst elektrochemische Messungen, spektroskopische Analysen sowie die anschließende Produktanalyse. Als erster Schritt werden die Katalysatorproben für die Absorptions- und Fluoreszenzmessung vorbereitet. Hierzu werden die zu untersuchenden Katalysatoren in Küvetten gegeben, siehe Abbildung 6.

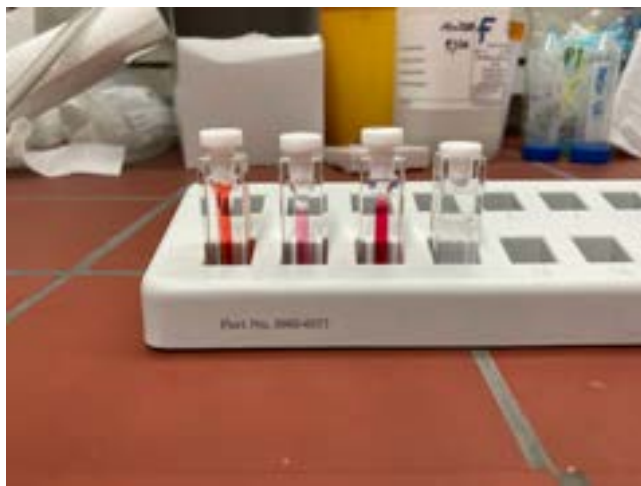


Abb. 6: Katalysatoren in Küvetten für Absorptions- und Fluoreszenzmessung

3.2.1 HOMO-LUMO-Lücke

Die HOMO-LUMO-Lücke ist ein fundamentales Konzept in der Molekülorbitaltheorie und Quantenchemie. In der Photoredoxkatalyse wird sie zur Berechnung des Redoxpotentials im angeregten Zustand. HOMO steht für *Highest Occupied Molecular Orbital* (höchstes besetztes Molekülorbital), während LUMO für *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital) steht und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital beschreibt. Die HOMO-LUMO-Lücke ist definiert als der Energieunterschied zwischen diesen beiden Orbitalen. Eine gängige Methode zur Bestimmung der HOMO-LUMO-Lücke ist die sogenannte *Crossing point* oder *Intersection method*. Sie basiert auf dem Grundprinzip, dass der Schnittpunkt zwischen dem normalisierten Absorptions- und Emissionsspektrum näherungsweise der 0-0 Übergangsenergie entspricht, die wiederum als guter Näherungswert für die HOMO-LUMO-Lücke dient.

Die Vorgehensweise bei dieser Methode umfasst *vier* Schritte:

1. Aufnahme des Absorptionsspektrums und des Fluoreszenzspektrums der Probe.
2. Normierung des Absorptionsspektrums und des Fluoreszenzspektrums.
3. Ablesen der Wellenlänge λ durch die Bestimmung des Schnittpunkts zwischen den normalisierten

Absorptions- und Fluoreszenzspektren.

4. Berechnung der Energie der HOMO-LUMO-Lücke mithilfe der Wellenlänge λ gemäß der Formel

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

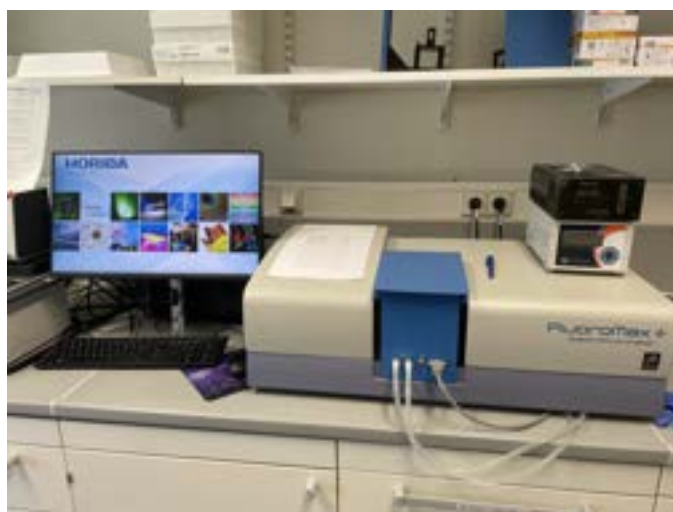
wobei h das Planck'sche Wirkungsquantum und c die Lichtgeschwindigkeit ist.

3.2.2 Messung des Absorptionsspektrum

Zur Messung des Absorptionsspektrum wird ein Spektrophotometer verwendet, siehe Abbildung 7a. Dieses misst die Menge an Licht, die von einer Probe absorbiert wird. Hierzu wird eine Lichtquelle verwendet, die Licht eines bestimmten Spektrums durch die Probe sendet. Ein Detektor auf der gegenüberliegenden Seite der Probe misst die Intensität des Lichts, das die Probe durchdringt. Dadurch kann festgestellt werden, bei welchen Wellenlängen der Katalysator wie stark absorbiert.



(a) Spektrophotometer



(b) Fluoreszenzmessgerät

Abb. 7: Messgeräte für Absorption und Fluoreszenz

3.2.3 Messung des Fluoreszenzspektrums

Ein Fluoreszenzmessgerät, siehe Abbildung 7b, regt fluoreszierende Moleküle mit Licht eines bestimmten Spektrums an. Dadurch werden die Elektronen dieses Moleküls in einen höheren Energiezustand versetzt. Beim Zurückkehren in den Grundzustand emittieren die Moleküle Licht einer längeren Wellenlänge, das als Fluoreszenzlicht detektiert wird. Ein Detektor im Messgerät erfasst dieses Licht im Abstrahlwinkel von 90° , misst dessen Intensität und sendet die Daten zur Auswertung an einen Computer.

3.2.4 Extinktionskoeffizient

Der Extinktionskoeffizient, auch molarer Absorptionskoeffizient oder molarer Extinktionskoeffizient genannt, ist eine wichtige Größe in der Chemie, insbesondere in der Spektroskopie. Er gibt an, wie stark eine Substanz Licht einer bestimmten Wellenlänge absorbiert. Der Extinktionskoeffizient ist ein Maß für die Effizienz der Absorption von Licht durch eine Lösung und hängt von der Substanz und dessen Konzentration, sowie von der spezifischen Wellenlänge des Lichts ab. Ein hoher Extinktionskoeffizient bedeutet, dass die Substanz sehr effizient Licht absorbiert, während ein niedriger Extinktionskoeffizient darauf hinweist, dass die Substanz weniger effizient Licht absorbiert. Der Extinktionskoeffizient kann mit der *Lambert-Beer'schen* Gleichung berechnet werden:

$$E_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

Dabei gibt E_{λ} die Extinktion, d. h. die Absorption von Licht bei der Wellenlänge λ durch die Substanz an. ε_{λ} ist der Extinktionskoeffizient der Substanz bei der Wellenlänge λ , c die Konzentration der Substanz, und d die Dicke der bestrahlten Substanz an. Die Berechnung des Extinktionskoeffizienten erfolgt durch die Ermittlung der Steigung der Geraden, siehe Abbildung 26b.

3.2.5 Nuclear Magnetic Resonance (NMR)

Nuclear Magnetic Resonance, NMR (dt. Kernspinresonanzspektroskopie) ist eine analytische Technik, die auf den magnetischen Eigenschaften von Atomkernen basiert. Abbildung 8 zeigt das verwendete NMR Messgerät und die NMR Proben. Wird ein Molekül in ein starkes Magnetfeld gebracht, richten sich



(a) NMR Messgerät



(b) NMR Proben

Abb. 8: NMR Messgerät und NMR Proben

die Kernspins entsprechend ihrer magnetischen Momente aus. Durch die Einstrahlung von Radiowellen (Radiofrequenz-Puls) werden die Kernspins aus ihrer Ausgangslage ausgelenkt. Diese Auslenkung induziert eine Spannung, die gemessen werden kann. Da die Kernspins präzedieren, oszilliert diese induzierte Spannung und nimmt mit der Zeit ab, was als *Free Induction Decay* (FID) bezeichnet wird. Dieses Signal wird erfasst und analysiert, um Informationen über die molekulare Struktur und die chemische Umgebung der Atomkerne zu gewinnen. Die NMR-Spektroskopie liefert ein Spektrum, das charakteristische Peaks für verschiedene chemische Gruppen zeigt, wodurch Moleküle identifiziert und ihre Strukturen analysiert werden können. Mithilfe des NMR kann somit festgestellt werden, ob die Katalyse erfolgreich war, d. h. ob die Edukte umgesetzt wurden und die gewünschten Produkte entstanden sind.

3.2.6 Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammetrie dient der Untersuchung der Redox-Eigenschaften von chemischen Substanzen. Wie in Abbildung 9 zu sehen ist, werden drei Elektroden beim Versuchsaufbau verwendet: eine Arbeits-Elektrode (rot), eine Gegen-Elektrode zur Schließung des Stromkreises (blau) und eine Referenz-Elektrode (schwarz), die ein stabiles Potential als Bezugspunkt liefert. Das Prinzip der Cyclovoltammetrie basiert auf der zyklischen Änderung des Potentials an einer Arbeits-Elektrode und der gleichzeitigen Messung des resultierenden Stroms. Im Verlauf des Experiments wird das Potential an der Arbeits-Elektrode in einem vorgegebenen Bereich linear von einem Anfangspotential auf ein

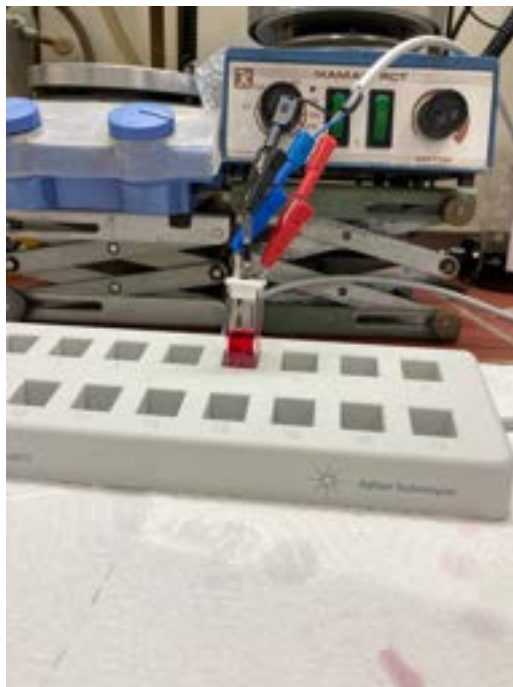


Abb. 9: Versuchsaufbau der Cyclovoltammetrie

Endpotential und dann zurück auf das Anfangspotential geändert. Dieser zyklische Vorgang wird häufig durch ein dreieckförmiges Spannungssignal realisiert. Der resultierende Strom wird kontinuierlich gemessen und als Funktion des angelegten Potentials aufgezeichnet. Während der Potentialänderung treten bei bestimmten Potentialen Stromspitzen (Peaks) auf, die den Redoxprozessen der untersuchten Substanzen entsprechen. Die Potentiale, bei denen diese Peaks auftreten, geben Aufschluss über die Redoxpotentiale der Analyten.

3.2.7 Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Bei der Gaschromatographie wird die Probe zunächst in das Gaschromatographiegerät injiziert und erhitzt, bis sie gasförmig wird. Anschließend wird die gasförmige Probe mithilfe eines Trägergases durch eine Kapillarsäule transportiert. Diese Kapillarsäule ist mit einer stationären Phase beschichtet. Aufgrund der unterschiedlichen Wechselwirkungen der einzelnen Komponenten der Probe mit der stationären Phase, durchlaufen die Komponenten die Kapillarsäule mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Diese unterschiedlichen Laufzeiten führen zur Trennung der Bestandteile des Gemisches. Das verwendete Gerät ist in Abbildung 10 dargestellt.



Abb. 10: Gaschromatographie und Massenspektrometrie

Unmittelbar nach der Gaschromatographie erfolgt die Massenspektrometrie. Sie dient der Identifikation der Bestandteile. Hierzu werden die Proben zunächst ionisiert und anschließend durch das Anlegen einer Spannung beschleunigt. Da es sein kann, dass die Bestandteile unterschiedlich stark beschleunigt werden, müssen die ionisierten Teilchen einen *Wienschen Geschwindigkeitsfilter* passieren, wo sie

gleichzeitig einem elektrischen und einem magnetischen Feld ausgesetzt werden. Das elektrische Feld wirkt in eine Richtung und beschleunigt oder verlangsamt die Ionen je nach ihrer Ladung, während das magnetische Feld in einer senkrechten Richtung dazu steht und die Ionen auf eine Kreisbahn ablenkt. Für Ionen mit einer bestimmten Geschwindigkeit wirken die Kräfte des elektrischen und magnetischen Feldes in entgegengesetzte Richtungen so, dass sie sich exakt ausgleichen. Nur diese Ionen mit der gewünschten Geschwindigkeit können den Filter passieren, ohne abgelenkt zu werden. Anschließend gelangen die Ionen in ein weiteres Magnetfeld, das durch die Lorentzkraft, die als Zentripetalkraft wirkt, eine Ablenkung der Ionen auf einer Kreisbahn bewirkt. Der Grad dieser Ablenkung hängt von ihrem $\frac{m}{z}$ -Verhältnis ab, das durch die Formel 1 bestimmt werden kann. Leichte Ionen (kleines $\frac{m}{z}$) werden stärker abgelenkt als schwere Ionen (großes $\frac{m}{z}$).

Das $\frac{m}{z}$ -Verhältnis lässt sich gemäß Gleichung (1) berechnen:

$$\frac{m}{z} = \frac{r \cdot B}{v} \quad (1)$$

Dabei ist r der Radius der Kreisbewegung der Ionen, B die Stärke des Magnetfeldes und v die Geschwindigkeit der Ionen. Diese drei Größen sind bekannt, sodass das $\frac{m}{z}$ -Verhältnis berechnet werden kann.

3.2.8 Responsefaktor

Der Responsefaktor ist ein Maß dafür, wie stark das Signal eines bestimmten Analyten im Vergleich zu einem definierten Referenzwert ist. Der Responsefaktor wird verwendet, um die Konzentration eines Analyten in einer Probe zu bestimmen. Hierzu wird das Signal des Analyten mit dem Signal eines internen Standards, dessen Konzentration bekannt ist, verglichen. Durch diesen Vergleich kann die Konzentration des Analyten in der Probe bestimmt werden. Für dieses Projekt diente der Responsefaktor der Quantifizierung der Katalyseprodukte der Gaschromatographie.

Der Responsefaktor R_f ist durch die in Gleichung (2) angegebene Formel definiert.

$$R_f = \frac{c_A}{c_{IS}} \cdot \frac{I_{IS}}{I_A} \quad (2)$$

Dabei ist

- c_A Konzentration des Analyten in $\frac{\mu\text{mol}}{\text{mL}}$,
- c_{IS} Konzentration des internen Standards in $\frac{\mu\text{mol}}{\text{mL}}$,
- I_{IS} Intensität des internen Standards und
- I_A die Intensität des Analyten

Hat man den Responsefaktor bestimmt, so kann die Konzentration des Analyten c_A durch die Umformung von Gleichung (2) bestimmt werden.

$$c_A = \frac{R_f}{c_{IS}} \cdot \frac{I_A}{I_{IS}} \quad (3)$$

4 Durchführung und Ergebnisse

4.1 Betanin

Als erster potentieller Katalysator wurde Betanin untersucht. Die Strukturformel von Betanin ist in Abbildung 11 dargestellt.

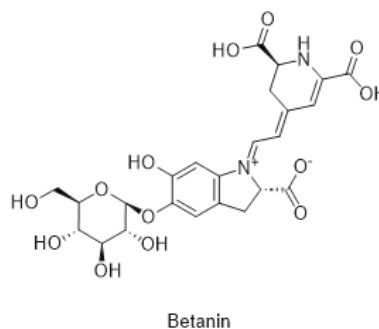


Abb. 11: Strukturformel Betanin

Betanin ist ein rotes Pigment, das zur Gruppe der Betalaine gehört. Während die meisten Pflanzenfamilien Anthocyane zur Färbung von Blüten und Pflanzenteilen nutzen, kommen Betalaine nur in einer Pflanzenordnung, den Centrospermae, vor, die zehn Familien umfasst. Betalaine werden in zwei Klassen unterteilt: die roten Betacyanine, zu denen Betanin gehört, und die gelben Betaxanthine. Betanin ist besonders in Roter Bete (*Beta vulgaris*) als Hauptfarbstoff vorhanden.^[1] Betanin wurde ausgewählt, da es ein Farbstoff ist, siehe Abschnitt 2.2.

4.1.1 Extraktion von Betanin

Bevor Betanin auf seine Eignung als Katalysator für die chemische Photoredoxkataylse untersucht werden konnte, musste dieses zunächst extrahiert werden. Hierfür wurde sich für Rote Beete entschieden, da dort die Konzentration an Betanin besonders hoch ist. Die Rote Beete wurde zunächst zerkleinert, um die Oberfläche zu vergrößern und die Extraktionseffizienz zu erhöhen, siehe Abbildung 12. Für die Extraktion wurden zwei verschiedene Verfahren verwendet. Das Soxhletverfahren, siehe Abschnitt 3.1.1 und die Extraktion mithilfe eines Methanol-Wasser-Gemisches, siehe Abschnitt 3.1.2. Zusätzlich wurde gekauftes Betanin als Referenzprobe verwendet.

Für die Extraktion des Betanins im Methanol-Wasser-Gemisch wurden 250 g zerkleinerte Rote Beete in einem Rundkolben in 500 mL eines Methanol-Wassergemisches im Volumenverhältnis 80:20 suspendiert. Dann wurden 50 g Ascorbinsäure zugegeben und für 30 min bei Raumtemperatur kräftig gerührt.



Abb. 12: Zerkleinerte Rote Beete

Anschließend wurde ein pH-Wert von 5-6 eingestellt (mithilfe von NaOH) und die festen Rückstände mit Glaswolle abfiltriert, siehe Abbildung 13.

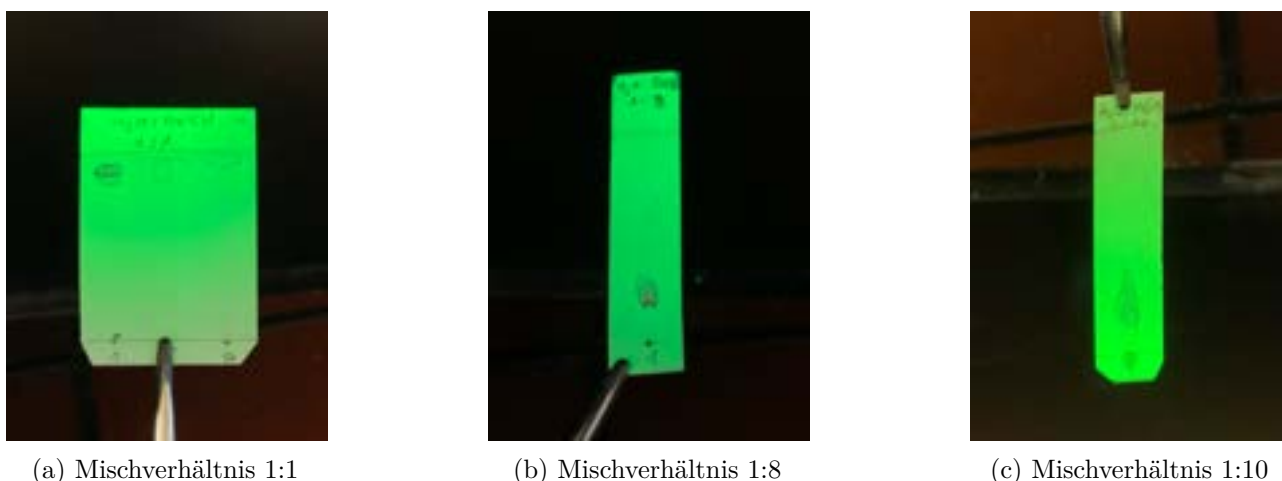


Abb. 13: Abfiltrieren der festen Rückstände

Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck (42 °C, 373 mbar) entfernt und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Silica) aufgereinigt. Für die Soxhletextraktion, wurde 250 mL Methanol als Lösungsmittel verwendet und die Soxhletextraktion durchgeführt, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben wurde.

Bevor die Säulenchromatographie zur Auftrennung der Bestandteile durchgeführt werden konnte, musste zunächst das richtige Mischverhältnis des Laufmittels ermittelt werden, siehe Tabelle 1. Dies wurde über die Dünnschichtchromatographie ermittelt.

Sowohl das Betaningemisch aus der Soxhletextraktion als auch das der Methanol-Wasser-Gemisch-Extraktion müssen für die Säulenchromatographie als Feststoff vorliegen, siehe Abbildung 15a. Zum Extrakt des Methanol-Wasser-Gemisches wurde hierfür zunächst Wasser hinzugegeben und mithilfe



(a) Mischverhältnis 1:1

(b) Mischverhältnis 1:8

(c) Mischverhältnis 1:10

Abb. 14: Mischverhältnisse für die Dünnschichtchromatographie MeCN:H₂O

Reagenzglas	MeCN: H ₂ O	Reagenzglas	MeCN: H ₂ O
1-17	8:1	1-31	8:1
18-42	5:1	32-68	6:1
43-67	2:1	69-92	5:1
68-?	1:1	93-116	4:1
		117-132	1:1

Tabelle 1: Mischverhältnis des Laufmittels MeCN:H₂O für Soxhletextraktion (links) und Methanol-Wasser-Gemisch-Extraktion (rechts)

eines Ultraschallgerätes gelöst. Anschließend wurde leicht saures Kieselgel hinzugegeben und das Wasser mithilfe eines Rotationsverdampfer abgedampft, siehe Abbildung 15b. Beim Extrakt der Soxhletextraktion wurde zunächst Ethanol hinzugegeben. Da sich das Extrakt darin nicht gelöst hat, wurde zusätzlich Methanol und Celite hinzugegeben und auch mithilfe eines Ultraschallgerätes gelöst. Daraufhin konnten die gewonnenen Extrakte durch Säulenchromatographie aufgetrennt werden, siehe Abschnitt 3.1.4. Als stationäre Phase wurde Kieselgel und als mobile Phase eine Wasser-Acetonitrillösung im Verhältnis 1:8 gewählt. Dieses Verhältnis wurde bereits mittels Dünnschichtchromatographie ermittelt, siehe Abschnitt 3.1.3.

4.1.2 Analytik von Betanin

Nach der Extraktion wurde eine NMR-Analyse durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die erhaltenen Produkte nicht mit den charakteristischen Signalen von Betanin übereinstimmten, da weder Zuckerreste noch aromatische Gruppen im NMR-Spektrum detektiert werden konnten. Dies deutet darauf hin, dass das Betanin während des Extraktionsprozesses teilweise zerstört wurde. Auch das gekaufte Betanin entsprach nicht den in der Literatur angegebenen Spektralwerten. Nach weiterer Literaturrecherche hat sich herausgestellt, dass Betanin bei Raumtemperatur und an Luft



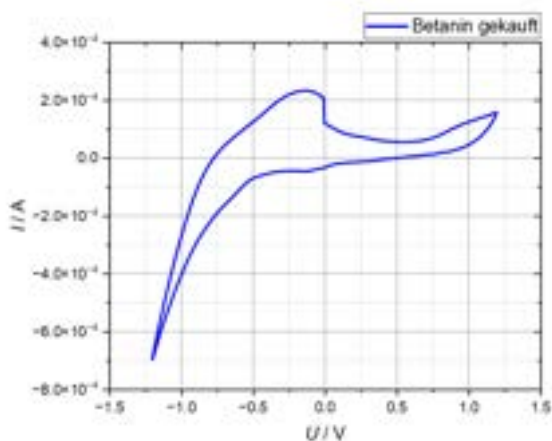
(a) Abgedampfte Probe Soxhletverfahren



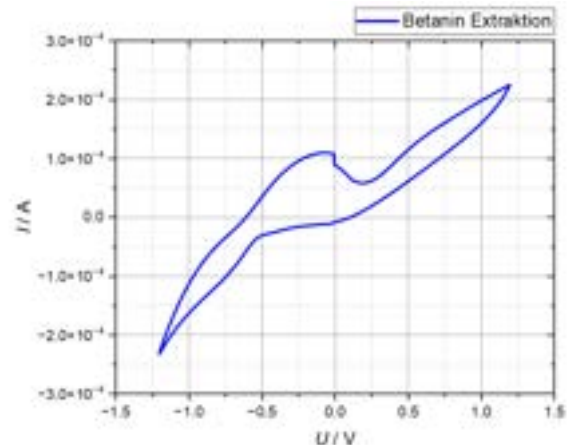
(b) Abdampfen des Lösungsmittels

Abb. 15: Probenaufbereitung nach Extraktion

instabil ist. Dieses ist nur bis -30°C stabil.^[2] Danach zerfällt es thermisch, bzw. wird leicht oxidiert und lagert sogar mit Licht um.^[3] Betanin hydrolysiert beim Erhitzen zu Betalaminsäure und 6-Hydroindol-2-carbonsäure-5-O-glykosid.^[4] Auch bei der Veränderung des pH-Werts zerfällt das Betanin. Somit ist dieses aufgrund seiner Instabilität ungeeignet für die Photoredoxkatalyse. Trotzdem wurden Fluoreszenz- und Absorptionsmessungen, sowie Cyclovoltammetrie durchgeführt. Die Schnittpunkte der normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren liegen beim gekauften Betanin bei $568,75\text{ nm}$, siehe Abbildung 16a. Bei der Methanol-Wasser-Gemisch-Extraktion liegen sie bei $533,91\text{ nm}$, siehe Abbildung 16b. Bei dem Extrakt der Soxhletextraktion gibt es keinen Schnittpunkt.



(a) Gekauftes Betanin



(b) Extrahiertes Betanin

Abb. 16: Cyclovoltammetrie von Betanin

Bei der Durchführung der Cyclovoltammetrie sowohl beim extrahierten als auch beim gekauften Betanin konnten keine Redoxpotentiale festgestellt werden, siehe Abbildung 16. Aus diesem Grund wurde hier

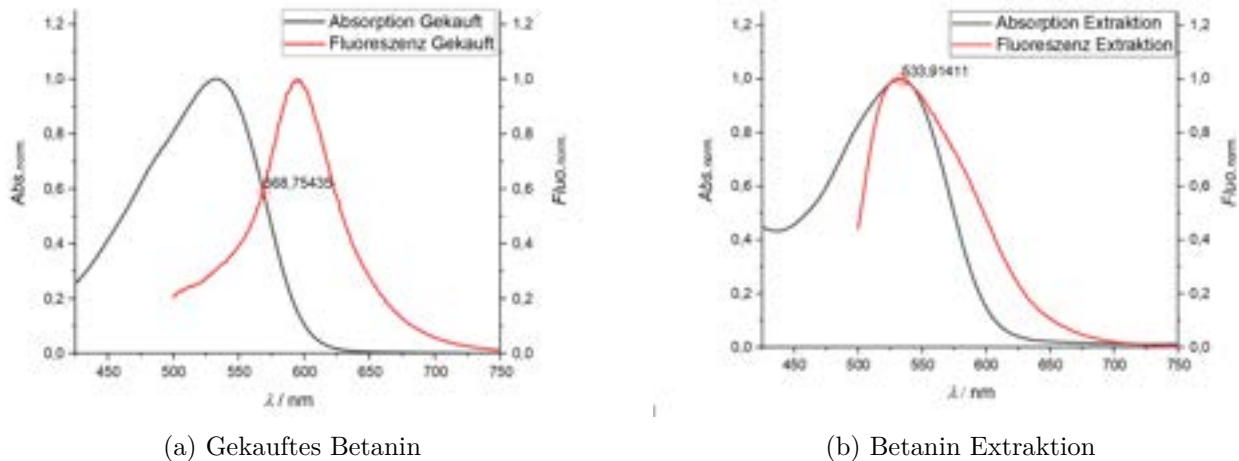
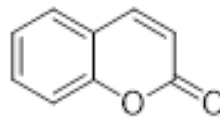


Abb. 17: Fluoreszenz- und Absorptionsmessung von Betanin

nicht weitergearbeitet, da das Vorhandensein von reversiblen Redoxpotentialen eine der Voraussetzungen eines Photoredoxkatalysators ist, siehe Abschnitt 2.2. Somit musste ein neuer möglicher Katalysator gefunden werden.

4.2 Coumarin

Die Strukturformel von Coumarin ist in Abbildung 18 dargestellt.



Coumarin

Abb. 18: Strukturformel von Coumarin

Coumarin wurde vom Institut bereitgestellt. Coumarin findet sich in süßem Klee, Tonkabohnen, bestimmten Zimtsorten und Erdbeeren. Es wird außerdem als Duftstoff in Parfums, Seifen und Körpercremes verwendet und kommt auch in Kautabak und anderen Tabakprodukten vor.^[5]

Der Schnittpunkt der normierten Absorptions- und Fluoreszenzspektren liegt beim Coumarin bei 362,09 nm, siehe Abbildung 19. Bei der Durchführung der Cyclovoltammetrie sind zwar Potentiale bei 0,2 V und bei 2,2 V erkennbar, diese sind allerdings irreversibel. Ein reversibles Potential erkennt man daran, dass die anodischen und kathodischen Peaks symmetrisch und spiegelbildlich zueinander verlaufen, sowie die Peakströme ungefähr gleich groß sind. Bei irreversiblen Potentialen liegt das nicht vor. Ein Beispiel für einen Photoredoxkatalysator mit einem reversiblen Potential ist Athrachinon, siehe Abbildung 23a. Aus diesem Grund ist auch Coumarin nicht als Katalysator geeignet, siehe

Abbildung 20.

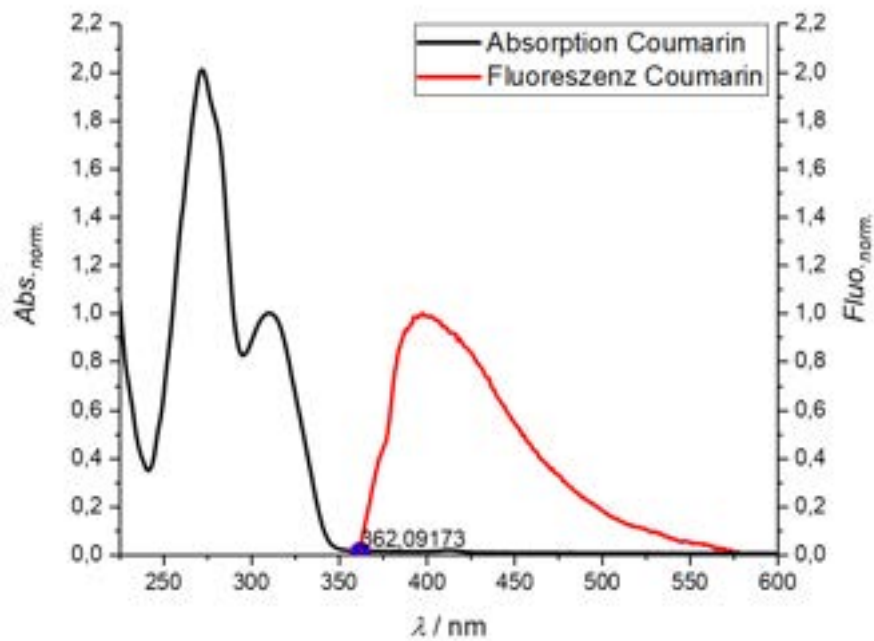


Abb. 19: Fluoreszenz und Absorption Coumarin

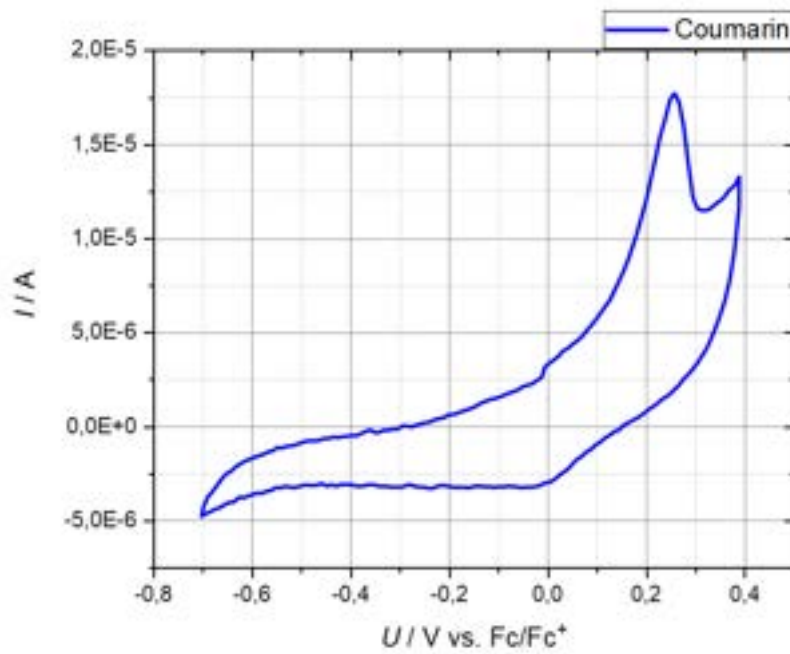
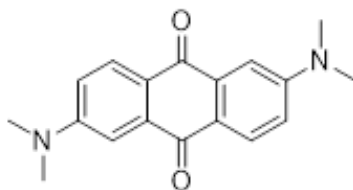


Abb. 20: Cyclovoltammetrie von Coumarin

4.3 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)anthrachinon

Die Strukturformel von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)anthrachinon ist in Abbildung 21 dargestellt.



2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)anthrachinon

Abb. 21: Strukturformel 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)anthrachinon

2,6-Dimethylaminoanthrachinon wurde vom Institut bereitgestellt. Es ist in Pflanzen wie Rhabarber, Sennesblättern, Faulbaumrinde und Aloe zu finden, die oft wegen ihrer abführenden Eigenschaften genutzt werden. Darüber hinaus kommt Anthrachinon auch in Flechten vor, wo es zur Farbgebung und zum Schutz vor UV-Strahlung beiträgt. Ebenso findet man es in bestimmten Insekten und filamentösen Pilzen, wo es als Abwehrmechanismus gegen Fressfeinde dient.^[6]

4.3.1 Synthese von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)anthrachinon

Vor der Verwendung des Stoffes für die Katalyse musste dieser zunächst zu 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)-anthrachinon synthetisiert werden.

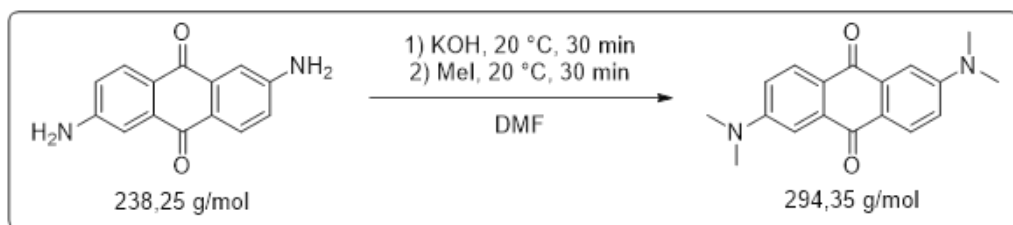


Abb. 22: Synthese 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)anthrachinon

Für die Synthese von 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)anthrachinon wurden 1,00 Äq (Äquivalentkonzentration) 2,6-Bis(dimethylamino)anthrachinon unter Schutzgasatmosphäre zusammen mit 10,0 Äq fein gemörsertem KOH in DMF suspendiert und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 10,0 Äq MeI zugegeben und weitere 15 min gerührt. Nach der Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Eis gegeben und das Produkt mit CH₂Cl₂ (DCM) extrahiert. Das Rohprodukt wurde über Säulenchromatographie (Silica, Hexan/EtOAc (15:1)) aufgereinigt. Das Produkt ist ein gelber Feststoff.

Die Cyclovoltammetrie ergab, dass die Reduktionspotentiale des Katalysators bei ungefähr $-1,9$ V

und $-1,7\text{ V}$ liegen, siehe Abbildung 23a. Das negative Potential bedeutet, dass der Katalysator die Fähigkeit hat, einen anderen Stoff zu oxidieren und dabei selbst reduziert zu werden. Das Potential war allerdings nicht sonderlich hoch, weshalb für die Katalyse ein leicht zu oxidierender Stoff gewählt werden musste. Aus diesem Grund haben wir uns für Diazoniumsalze entschieden.

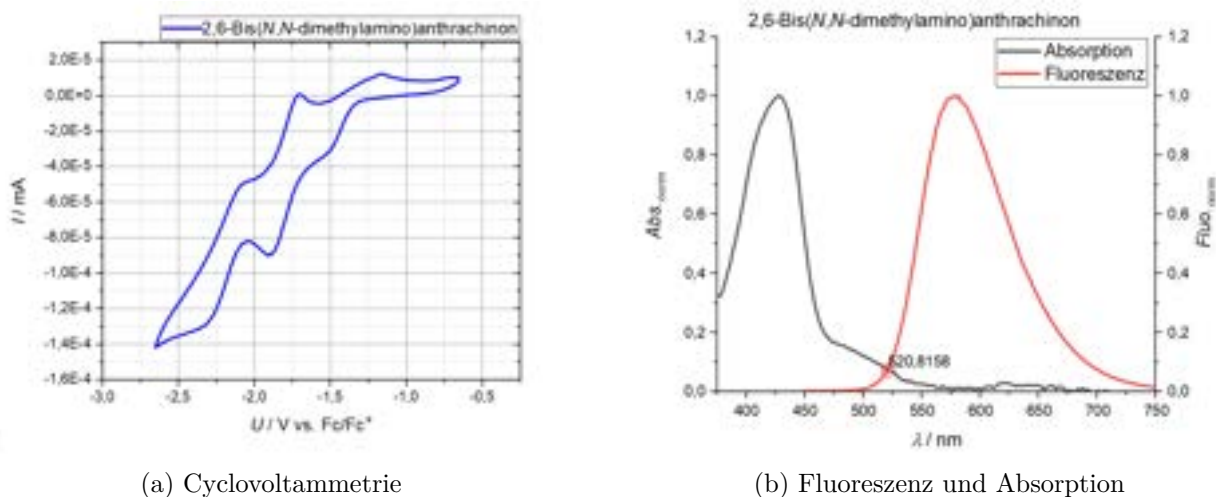


Abb. 23: Cyclicvoltammetrie (links) und Fluoreszenz/Absorption (rechts) von Anthrachinon

4.3.2 Durchführung der Photoredoxkatalyse mit dem Anthrachinonderivat

1. **Synthese des Kupferkatalysators.** Zunächst werden 2,35 g CuSO_4 Pentahydrat und 8,24 g NaCl in 7,50 ml Wasser gelöst. Anschließend werden 0,59 g Na_2SO_3 in 2 ml Wasser gelöst und zu der ersten Lösung hinzugegeben. Dabei fällt ein weißer Niederschlag aus. Die überstehende wässrige Phase wird abdekantiert und der Niederschlag mehrfach mit kaltem Wasser gewaschen. Danach wird der Rückstand in 3,8 ml konzentrierter Salzsäure gelöst.
2. **Diazotierung.** 0,715 ml Chlorbenzol werden unter Kühlung mit einem Eisbad in 3 ml halbkonzentrierter Salzsäure gelöst. Dann werden 0,49 g NaNO_2 in 2 ml Wasser gelöst und langsam zu der ersten Lösung zugegeben. Anschließend wird die zuvor hergestellte Cu-Katalysatorlösung langsam zugetropft. Dabei ist darauf zu achten, dass die Temperatur 5°C nicht überschreiten darf. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde gerührt, dann neutralisiert und die Reaktionslösung mit DCM extrahiert. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Diazoniumsalz direkt weiter umgesetzt.

In einem Schlenk-Rohr werden Diazoniumsalz und Katalysator vorgelegt. Anschließend wird 1 ml trockenes MeCN zugegeben und die Reaktionslösung 4-mal mittels *Freeze-Pump-Thaw* entgast, siehe Abschnitt 3.1.5. Die Proben werden abschließend 65 Stunden bei 25°C und bei 450 nm belichtet.

Die durchgeführte Katalyse erwies sich jedoch als nicht erfolgreich. Mögliche Gründe hierfür

könnten die Instabilität des Diazoniumsalzes, eine unzureichende Übereinstimmung des Redoxpotentials mit dem des Katalysators oder eine fehlgeschlagene Synthese des Diazoniumsalzes sein.

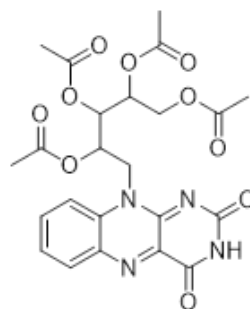


Abb. 24: Synthese von Diazoniumsalzen

Reactants		Products		
Name	Benzendi- azoniumsalz	2,6-Bis(Dimethyl- amino)antrachin- on	Name	Benzol
Formula	$C_6H_5N_2^+ Cl^-$	$C_{14}H_{20}N_2O_2$	Formula	C_6H_6
Molar Weight	140,57 g/mol	294,35 g/mol	Molar Weight	78,11 g/mol
Limiting?	Yes	No	Equivalents	1,00
Equivalents	1,00	10,00%	Expected Mass	15,62 mg
Sample Mass	28,11 mg	5,89 mg	Expected Moles	0,20 mmol
Density			Purity	
Volume			Product Mass	
Reactant Moles	0,20 mmol	20,00 μ mol	Product Moles	

4.4 Riboflavin

Die Strukturformel von Riboflavin Tetraacetat ist in Abbildung 25 dargestellt.

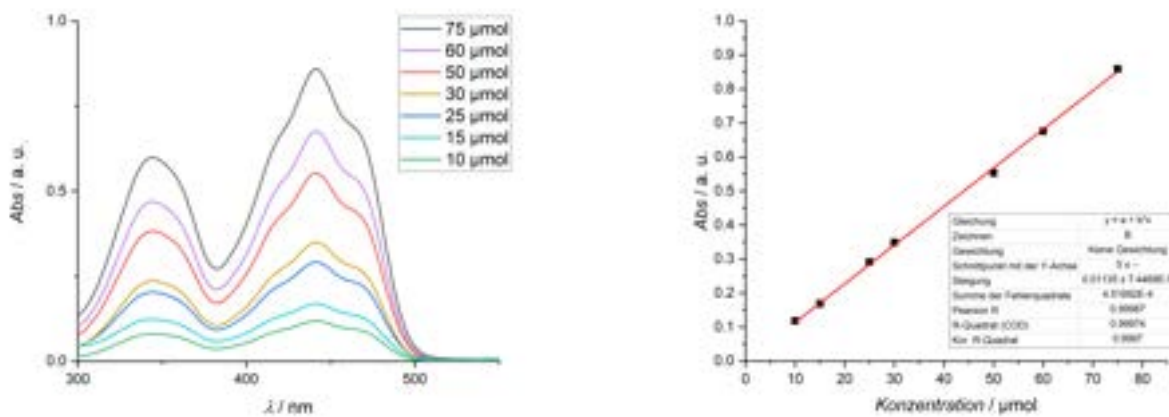


Riboflavin Tetraacetat

Abb. 25: Strukturformel Riboflavin Tetraacetat

Riboflavin wurde vom Institut bereitgestellt. Riboflavin, auch bekannt als Vitamin B2, liegt in der Nahrung hauptsächlich als Flavinmononukleotid (FMN) oder Flavinadenindinukleotid (FAD) gebunden

an Proteine vor, die als Flavoproteine bezeichnet werden. Riboflavin kommt natürlich in einer Vielzahl von Lebensmitteln vor, wobei sowohl tierische als auch pflanzliche Produkte reiche Quellen darstellen. Tierische Quellen wie Innereien, Geflügel, Fisch, Eier und Milchprodukte sind besonders reich an Riboflavin. Pflanzliche Quellen wie grünes Gemüse, Getreide und Getreideprodukte tragen ebenfalls erheblich zur Aufnahme bei. Oft werden Getreideprodukte wie Brot und Cerealien mit Riboflavin angereichert.^[7] Riboflavin Tetraacetat ist in der Literatur bereits als Photoredoxkatalysator bekannt und erfüllt die Voraussetzungen eines Katalysators^{[8],[9]} Das Photoredoxpotential liegt bei 1,67 V vs. SCE.^[10] Um die Anregungswellen für die Katalyse zu bestimmen, wurde die Absorption gemessen, wodurch der Extinktionskoeffizient mit $\epsilon = 11350 \frac{1}{\text{mol}\cdot\text{cm}}$ ermittelt werden konnte, siehe Abbildung 25.



(a) Absorptionsspektrum bei unterschiedlichen Konzentrationen

(b) Bestimmung des Extinktionskoeffizienten

Abb. 26: Absorptionsspektrum und Extinktionskoeffizienten von Riboflavin

Es wurden drei Katalysen der Stoffe α -Methylstyrol, 1-Methylhex-1-en und Piperidin durchgeführt, siehe Abbildung 27. Dafür wurde zunächst Acetonitril als Lösungsmittel verwendet und die Lösung 24 Stunden bei 450 nm belichtet. Um die Ausbeute der Produkte zu bestimmen, wurde der Responsefaktor bestimmt, siehe Tabelle 2.

Bei der Katalyse mit Piperidin ist zwar das Edukt zum Großteil umgesetzt worden, jedoch nicht selektiv zu einem Produkt. Das Produkt ist wahrscheinlich zu instabil und ist somit weiter zerfallen. Aus diesem Grund ist es schwer, einzelne Produkte zu identifizieren. Es ist zu vermuten, dass mehrere unterschiedlichen Methoxylierungen, Oxidationen und anschließende Hydrolyse der Oxidationsprodukte stattgefunden haben. Bei der Katalyse mit α -Methylstyrol und 1-Methylhex-1-en konnten allerdings nur Spuren bis gar keine Produkte identifiziert werden. Bei der Wiederholung der Katalysen mit Methanol statt Acetonitril als Lösungsmittel und einer anschließenden einstündigen Auswertung durch NMR, siehe Abschnitt 3.2.5, konnte Acetophenon in einer Ausbeute von 54 % erhalten werden. Bei 1-Methylhex-1-en gab es lediglich eine minimale Optimierung der Produktausbeute von 0,3 % zu 1 %. Auch bei der Katalyse mit Piperidin konnten wieder nur Spuren des Produktes festgestellt werden.

Tabelle 2: Bestimmung des Responsefaktors

	Hex 1	Hex 2	Hex 3	Hex 4	Pip 1	Pip 2	Pip 3	Pip 4
cA ($\mu\text{mol/ml}$)	4.99	9.98	14.98	19.97	5.04	10.99	15.13	20.17
iA	321.40	673.70	1075.70	1300.50	239.10	508.10	762.60	1020.60
cIs ($\mu\text{mol/ml}$)	8.77	8.77	8.77	8.77	8.77	8.77	8.77	8.77
iIs	999.60	969.10	967.80	958.20	986.40	985.00	972.60	972.20
Rf	1.7696	1.6369	1.5368	1.6777	2.3709	2.4293	2.2003	2.1908
M	1.6553				2.2978			

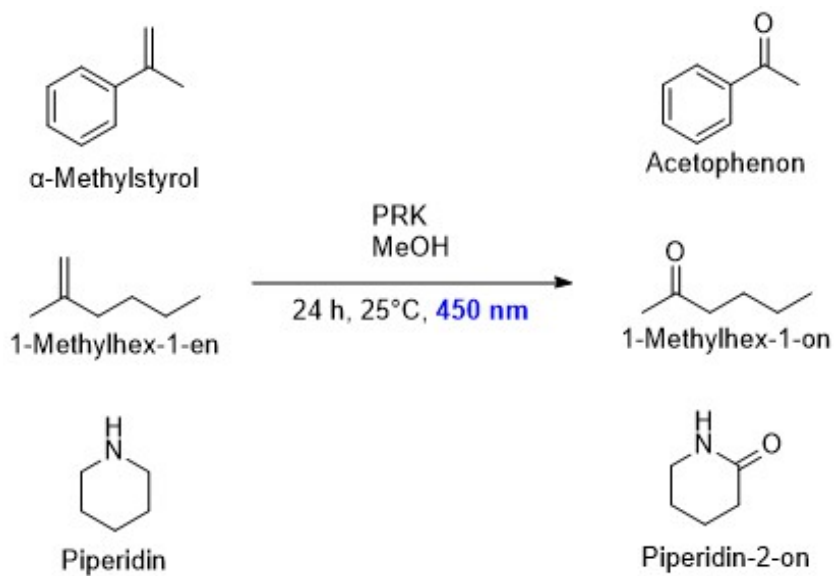


Abb. 27: Katalysen mit Riboflavin Tetraacetat

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Suche nach einem natürlichen Photoredoxkatalysator wurde zunächst Betanin analysiert. Dieses wurde einerseits mit einem Methanol-Wasser-Gemisch und einer Soxhletapparatur extrahiert. Eine NMR-Analyse der Extraktionsprodukte zeigte jedoch, dass sich Betanin aufgrund seiner thermischen Instabilität in verschiedene, nicht genau identifizierte, Zerfallsprodukte zersetzt hatte. Auch das kommerziell erworbene Betanin entsprach nicht der Literatur, was auf eine Instabilität bei Raumtemperatur hinweist und es somit als Photoredoxkatalysator ungeeignet macht. Zudem wiesen die Zerfallsprodukte von Betanin kein reversibles Redoxpotential auf, weshalb die Untersuchungen der Zerfallsprodukte nicht weiterverfolgt wurden. Zukünftige Untersuchungen könnten jedoch die genauen Zerfallsprodukte identifizieren.

Als nächster potenzieller Katalysator wurde Coumarin analysiert. Die durchgeführte cyclovoltammetrische Messung ergab jedoch, dass auch bei Coumarin kein reversibles Redoxpotential vorhanden ist, weshalb es ebenfalls als Katalysator verworfen wurde.

Im Anschluss wurde 2,6-Bis(*N,N*-dimethylamino)anthrachinon synthetisiert und analysiert. Die Cyclovoltammetrie ergab ein reversibles Reduktionspotential, jedoch war dieses nicht besonders hoch. In diesem Zusammenhang schien die Katalyse von Phenyldiazoniumsalzen geeignet, da diese ein Redoxpotential von etwa 0,6 V vs. SCE aufweisen. Die durchgeführte Katalyse erwies sich jedoch als nicht erfolgreich. Mögliche Gründe hierfür könnten die Instabilität des Diazoniumsalzes, eine unzureichende Übereinstimmung des Redoxpotentials mit dem des Katalysators oder eine fehlgeschlagene Synthese des Diazoniumsalzes sein.

Als letzter potenzieller Katalysator wurde Riboflavin Tetraacetat untersucht. Obwohl Riboflavin bereits in der Literatur bekannt ist, wurde es in den für dieses Projekt relevanten Katalysen bisher nicht verwendet. Es wurden drei Katalysen mit den Verbindungen α -Methylstyrol, 1-Methylhex-1-en und Piperidin durchgeführt. Bei der Katalyse mit Piperidin wurde das Edukt zwar größtenteils umgesetzt, jedoch nicht selektiv zu einem bestimmten Produkt. Wahrscheinlich war das Produkt zu instabil und zerfiel weiter, was die Identifizierung einzelner Produkte erschwerte. Es wird vermutet, dass mehrere unterschiedliche Methoxylierungen, Oxidationen und anschließende Hydrolysen der Oxidationsprodukte stattgefunden haben. Zukünftige Arbeiten könnten darauf abzielen, ein stabileres Lactam wie Caprolactam herzustellen, das stabiler als Piperidin-2-on ist. Bei der Katalyse mit α -Methylstyrol und 1-Methylhex-1-en konnten nur geringe Mengen oder gar keine Produkte identifiziert werden. Nach Wiederholung der Katalysen, bei denen Acetonitril durch Methanol als Lösungsmittel ersetzt wurde, konnte die Synthese von Acetophenon auf 54 % optimiert werden. Bei 1-Methylhex-1-en wurde lediglich eine geringe Steigerung der Produktausbeute von 0,3 % auf 1 % erzielt. Auch bei der Katalyse mit Piperidin wurden erneut nur Spuren des Produkts festgestellt.

Zukünftige Optimierungen könnten darauf abzielen, die quantitative Ausbeute dieser Katalysen weiter zu erhöhen. Diese Optimierung kann durch verschiedene Ansätze erfolgen. Ein zentraler Ansatzpunkt

ist die Anpassung der Reaktionsbedingungen. Hierzu zählen die Variation der Temperatur, der Druck und die Konzentration der Reaktanten. Auch die Wahl des Lösungsmittels spielt eine entscheidende Rolle, da sie die Reaktivität maßgeblich beeinflussen kann. Darüber hinaus kann die Struktur des Katalysators modifiziert werden, um dessen Aktivität und Stabilität zu verbessern.

Danksagung

Wir möchten uns an dieser Stelle bei allen bedanken, die uns bei diesem Projekt unterstützt und es ermöglicht haben.

Unser Dank gilt Madeleine Giraud und Mathis Mitha für die Gestaltung und Betreuung des Projekts. Sie haben uns in zahlreichen Treffen geduldig durch theoretische Fragestellungen begleitet und uns während der intensiven Laborarbeit unterstützt.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Prof. Dr. Wagenknecht, ohne dessen Unterstützung die Realisierung dieses Projekts nicht möglich gewesen wäre.

Auch Herrn Knecht danken wir für seine Unterstützung während der gesamten Kooperationsphase und bei der Verfassung der Dokumentation. Ebenso möchten wir allen Kursleitern des Hector-Seminars für die prägenden Jahre danken.

Zum Schluss wollen wir uns auch bei dem Ehepaar Josephine und Dr. Hans-Werner Hector bedanken. Ohne ihre Förderung hätten wir nicht die Möglichkeit gehabt, diese wertvollen Erfahrungen zu sammeln. Ihre Unterstützung wissenschaftlich interessierter Jugendlicher durch das Hector-Seminar schätzen wir sehr.

Literatur

- [1] R.A. Harmer. Occurrence, chemistry and application of betanin. *Food Chemistry*, 5(1):81–90, 1980.
- [2] Davi Vieira Teixeira da Silva, Diego dos Santos Baião, Fabrício de Oliveira Silva, Genilton Alves, Daniel Perrone, Eduardo Mere Del Aguila, and Vania M. Flosi Paschoalin. Betanin, a natural food additive: Stability, bioavailability, antioxidant and preservative ability assessments. *Molecules*, 24(3), 2019.
- [3] Sajed Amjadi, Marjan Ghorbani, Hamed Hamishehkar, and Leila Roufegarinejad. Improvement in the stability of betanin by liposomal nanocarriers: Its application in gummy candy as a food model. *Food Chemistry*, 256:156–162, 2018.
- [4] Steven J Schwartz and Joachim H von Elbe. Identification of betanin degradation products. *Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*, 176(6):448–453, 1983.
- [5] W. Eggleston. Coumarins. In Philip Wexler, editor, *Encyclopedia of Toxicology (Fourth Edition)*, pages 293–297. Academic Press, Oxford, fourth edition edition, 2024.
- [6] Laurent Dufossé. Anthraquinones, the dr jekyll and mr hyde of the food pigment family. *Food Research International*, 65:132–136, 2014. Advances and new trends in natural pigments in foods: chemistry, biochemistry, technology and health.
- [7] John T Pinto and Janos Zemleni. Riboflavin. *Advances in nutrition*, 7(5):973–975, 2016.
- [8] Guo Tang, Zhiyu Gong, Wenjun Han, and Xiaoling Sun. Visible light mediated aerobic photocatalytic activation of ch bond by riboflavin tetraacetate and n-hydroxysuccinimide. *Tetrahedron Letters*, 59(7):658–662, 2018.
- [9] Yunfei Song, Xinhao Wang, Lin Wang, Zhuang Dong, Shulin Fan, Pilin Huang, Jianguo Zeng, and Pi Cheng. Visible-light promoted allylation of n-substituted tetrahydroisoquinoline using riboflavin tetra-acetate as photocatalyst. *Tetrahedron Letters*, 78:153286, 2021.
- [10] Bernd Mühlendorf and Robert Wolf. Visible-light-driven aerobic photooxidation of aldehydes to methyl esters catalyzed by riboflavin tetraacetate. *ChemCatChem*, 9(6):920–923, 2017.

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichern wir, dass diese Arbeit unter Beratung durch Madeleine Giraud, Mathis Mitha und unserem Kursleiter Herrn Thomas Knecht selbstständig verfasst wurde und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden.

Chiara Asfour

Charlotte Clauß