



MASTERARBEIT

„Ein Lichtblick für die Zukunft: Die einzigartigen Facetten
von Kupfer in der Photochemie“

SEBASTIAN ENGL

Elitestudiengang Advanced Synthesis and Catalysis

Universität Regensburg, Dezember 2018

Ein Lichtblick für die Zukunft: Die einzigartigen Facetten von Kupfer in der Photochemie

Sebastian Engl ist ein Absolvent im Chemie Elitestudiengang „Advanced Synthesis and Catalysis“ an der Universität in Regensburg. Dort hat sich der Chemiker im Rahmen seiner Masterarbeit mit den einzigartigen Reaktionseigenschaften von Kupferkatalysatoren im aufstrebenden Feld der Photochemie beschäftigt, in welchem er in seiner folgenden Doktorarbeit weiter forscht.

Kupfer und Photochemie – Eine Win-Win-Situation

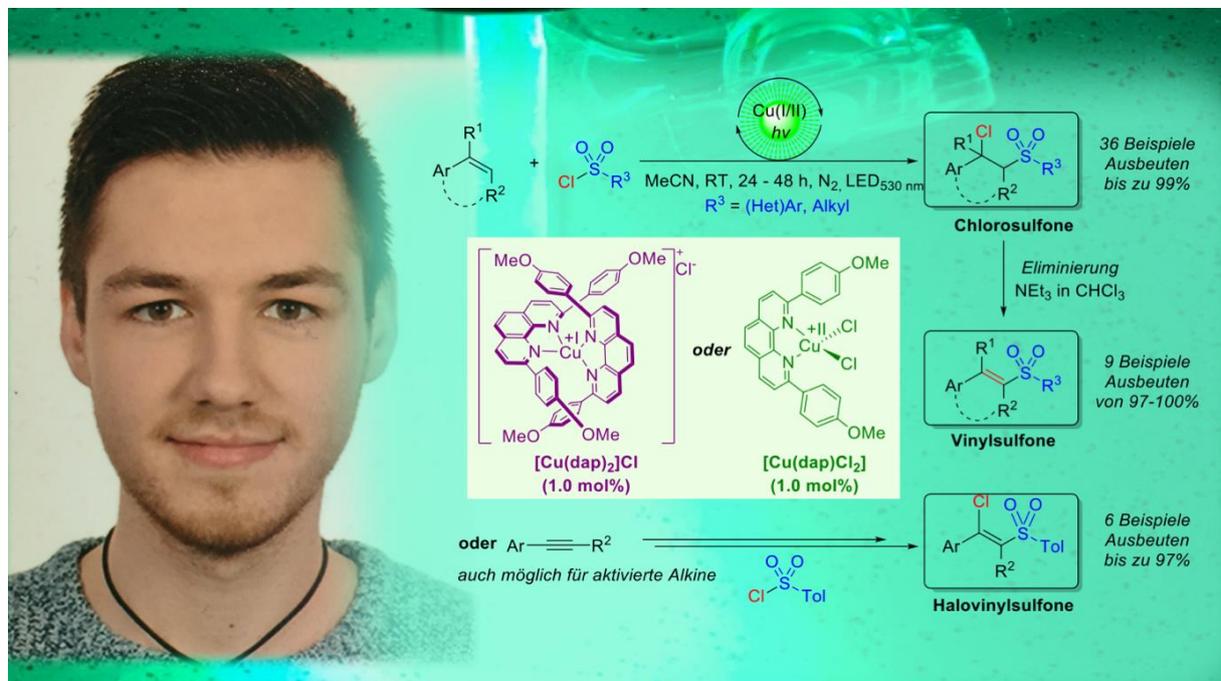
Angetrieben durch den Raubbau von fossilen Brennstoffen, ist die Diskussion über die Notwendigkeit von erneuerbaren Energiequellen fest in der modernen Gesellschaft angekommen. In diesem Zusammenhang wurde das enorme Potential von Sonnenlicht als nachhaltige, sichere und kostengünstige Energiequelle bereits erkannt. So würde der jährliche Energiebedarf der Erde komplett innerhalb einer Stunde Sonnenbestrahlung gedeckt werden. Die Umwandlung von Sonnenlicht in elektrisch nutzbare Energie ist dabei bereits in der Verwendung von Photovoltaikanlagen verwirklicht, doch auch in der Chemie ist der Einsatz von Lichtenergie – umgesetzt durch kostengünstige und solarbetriebene LEDs – ein interessantes Konzept. So ermöglicht Licht als kostenloses Reagenz ohne Abfallprodukte mit Hilfe von Photokatalysatoren eine Vielzahl neuer und umweltfreundlicher Reaktionsmöglichkeiten. Die derzeit am weitesten verbreiteten Photokatalysatoren stellen Ruthenium und Iridium Komplexe dar, die in der Lage sind Lichtenergie in chemisch nutzbare Redox-Energie umzuwandeln. Die hohen Kosten der entsprechenden Metalle kombiniert mit deren begrenzter Verfügbarkeit, führen jedoch dazu, dass die viel ökonomischeren und reichhaltigeren Kupferkomplexe immer mehr ins Augenmerk nachhaltiger Photochemie rücken. Neben den ökonomischen Vorteilen bieten diese Kupferkomplexe auch hohe Reduktionspotentiale und sind oft in der Lage unter gegebenen Bedingungen strukturelle Umlagerungen und Liganden-Austausch einzugehen. Dieser Aspekt ermöglicht es Kupferkatalysatoren einzigartige Reaktionswege einzuschlagen, weswegen sie nicht nur aus ökonomischer Sicht ins Zentrum moderner Photochemie rücken.

Sebastian Engl befasste sich in seiner Masterarbeit mit diesen einzigartigen Reaktionswegen von Kupfer Photokatalysatoren und entwickelte ein Verfahren um Alkene mit kostengünstigen Sulfonylchloriden in einem Schritt zu Difunktionalisieren.

Kupferkatalysierte, lichtinduzierte Chlorosulfonylierung

Sulfonylchloride, im industriellen Maßstab erzeugt und in einer großen Vielzahl kommerziell erhältlich, stellen kostengünstige und umweltfreundliche Radikalvorläuferverbindungen für die photochemische Erzeugung von Schwefelradikalen dar. In seiner Masterarbeit entwickelte Sebastian Engl ein Verfahren, um aus dieser Substanzklasse praktikabel und anwendungsfreundlich eine große Substratbreite von aktivierten Alkenen und Alkinen in ihre entsprechenden α -Chlorosulfonyl- bzw. Halovinylsulfon-Produkte zu überführen. Das dabei vorgestellte Verfahren ist höchst atomökonomisch und konnte leicht für die Synthese von Multigrammmengen skaliert werden. Die erhaltenen Produkte stellen wichtige Vorläuferverbindungen für die quantitative und einstufige Synthese von Vinylsulfonen dar, die höchste Bedeutung in verschiedenen Bereichen der Organischen sowie Medizinischen Chemie aufweisen. Neben der Ausarbeitung einer großen Anwendungsbreite, konnte der besondere Charakter, sowie die Effizienz der untersuchten

Kupferkatalysatoren im Vergleich zu etablierten Ruthenium- und Iridium Katalysatoren gezeigt werden. Auch zahlreiche mechanistische Studien wurden in der Masterarbeit durchgeführt, und bestätigten die einzigartigen Reaktionswege von Kupfer über sogenannte „Inner-Sphären Mechanismen“. Im Rahmen dieses Projekts, konnte auch erstmals der neue Kupfer(II) Komplex $[\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2]$ für die photochemische ATRA Reaktion eingeführt werden, der ähnlich effizient wie der etablierte $[\text{Cu}(\text{dap})_2]\text{Cl}$ agiert, jedoch nur ein Äquivalent an dap-Liganden benötigt.



Durch sichtbares Licht induzierte, kupferkatalysierte Chlorosulfonylierung von aktivierten Alkenen sowie aktivierten Alkinen.
 Rechte: Copyright Sebastian Engl und Oliver Reiser

Mehr zum Elitestudiengang Advanced Synthesis and Catalysis:

<https://www.syncat.eu/>

Weitere Informationen:

Mehr zur kupferkatalysierten Chlorosulfonylierung:
Hossain, A.; Engl, S.; Lutsker, E.; Reiser, O. Visible-Light-Mediated Regioselective Chlorosulfonylation of Alkenes and Alkynes: Introducing the Cu(II) complex $[\text{Cu}(\text{dap})\text{Cl}_2]$ to photochemical ATRA reactions, ACS Catalysis, 2018. doi: 10.1021/acscatal.8b04188.