Angewandte Chemie www.angewandte.org

Photokatalyse Hot Paper

Zitierweise: Angew. Chem. Int. Ed. **2023**, 62, e202301815 Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202301815 Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202301815

Einblicke in die Rolle von Graphitkohlenstoffnitrid als Photobase beim protonengekoppelten Elektronentransfer bei der (sp³)C–H-Oxygenierung von Oxazolidinonen

Alexey Galushchinskiy⁺, Yajun Zou⁺, Jokotadeola Odutola, Pavle Nikačević, Jian-Wen Shi, Nikolai Tkachenko, Núria López, Pau Farràs, und Oleksandr Savateev^{*}

Abstract: Graphitisches Kohlenstoffnitrid (g-CN) ist ein übergangsmetallfreier Halbleiter, der eine Vielzahl von photokatalytischen Reaktionen unterstützt. Obwohl oft ein photoinduzierter Elektronentransfer als Mechanismus postuliert wird, ist der protonengekoppelte Elektronentransfer (PCET) der bevorzugte Weg für Substrate mit X–H-Bindungen. Bei der Anregung einer (sp²)N-reichen Struktur von g-CN mit sichtbarem Licht verhält sie sich wie eine Photobase – es kommt zu einem reduktivem Quenching, begleitet von der Abstraktion eines Protons aus einem Substrat. Die Ergebnisse der Modellierung ermöglichten es uns, aktive Stellen für PCET zu identifizieren – die "dreieckigen Taschen" an den Kantenfacetten von g-CN. Excited-State-PCET vom Substrat zu g-CN wurde eingesetzt um die *endo*-(sp³)C–H-Bindung in Oxazolidin-2-onen selektiv zu spalten, gefolgt vom Einfangen des Radikals mit O₂. Diese Reaktion ergibt 1,3-Oxazolidin-2,4-Dionen. Die Messung des scheinbaren p K_a -Wertes und die Modellierung deuten darauf hin, dass der angeregte g-CN-Zustand X–H-Bindungen spalten kann, die durch eine freie Bindungsdissoziations-energie (BDFE) von ≈ 100 kcal mol⁻¹ gekennzeichnet sind.

Einleitung

Oxidation und Reduktion organischer Moleküle, die auf Einzelelektronentransfer (Englisch: Single Electron Transfer, SET) basieren, können durch den Einsatz angeregter Zustände von organischen Molekülen,^[1] Übergangsmetallkomplexen^[2] und Halbleitern,^[3] die zusammenfassend als "Photokatalysatoren" bezeichnet werden, ermöglicht werden. SET-Reaktionen sind energetisch anspruchsvoll, da sie geladene radikalische Zwischenzustände liefern – Kationen und Anionen^[1] – und erfordern, dass der angeregte Zustand des Photokatalysators ausreichend oxidativ und/oder reduktiv ist. Redoxreaktionen werden einfacher, wenn sie mit einem Protonentransfer gekoppelt sind – protonengekoppelter Elektronentransfer (PCET, Abbildung 1a).^[4] Anders als die durch SET gebildeten radikalischen Ionen sind die Produkte von PCET elektrisch neutrale Radikale. Die Eigenschaften des PCET-Prozesses macht ihn stärker von thermodynamischen Faktoren und dem kinetischen Verhalten eines Protons abhängig, einschließlich der Säure-Base-Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Katalysator und Tunneleffekten, als von der reinen Elektrochemie, um die Energiebarrieren für die Übergangszustände zu senken.^[5,6] Tatsächlich ist die Aktivierungsenergie ausreichend niedrig, um effiziente enzymkatalysierte biochemische Redoxprozesse bei niedrigen Temperaturen zu ermöglichen.^[7,8]

In den letzten zehn Jahren hat die einfache und selektive Modifizierung von X–H-Stellen in organischen Molekülen mittels photoredoxkatalysiertem PCET große Aufmerksam-

[*] A. Galushchinskiy, ⁺ Dr. Y. Zou, ⁺ Dr. O. Savateev Department of Colloid Chemistry, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces	 P. Nikačević Universitat Rovila i Virgili (URV) Carrer de l'Escorxador, s/n, 43003 Tarragona (Spanien) Dr. P. Farràs School of Biological and Chemical Sciences, Ryan Institute, University of Galway Galway H91 CF50 (Irland) [⁺] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen. © 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley- VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Be- dingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ur- sprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.
Am Mühlenberg 1, 14476 Potsdam (Deutschland) E-mail: oleksandr.savatieiev@mpikg.mpg.de	
Dr. Y. Zou, ⁺ Dr. JW. Shi State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment,	
Center of Nanomaterials for Renewable Energy, School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University	
Xi'an, 710049 (China)	
J. Odutola, Prof. N. Tkachenko Photonic compounds and Nanomaterials, Chemistry and Advanced material group, Tampere University (Finnland)	
P. Nikačević, Prof. N. López Institut Català d'Investigació Química (ICIQ-CERCA), The Barcelo- na Institute of Science and Technology (BIST) Avda. Països Catalans, 16, 43007 Tarragona (Spanien)	

Angew. Chem. 2023, 135, e202301815 (1 of 11)



Forschungsartikel



Abbildung 1. Konzept dieses Artikels. A) Zwischenprodukte und Merkmale des oxidativen SET- und PCET-Katalysewegs. B) Beispiele für die biologische Aktivität von Oxazolidindion-haltigen Molekülen. C) Bildung von 1,3-Oxazolidin-2,4-dionen, die in der Literatur und in dieser Arbeit beschrieben werden.

keit auf sich gezogen.^[9-11] Durch die Kombination eines ausreichend oxidativ angeregten Zustands eines molekularen Sensibilisators, wie z. B. eines Ir-Polypyridin-Komplexes mit einer Brønsted-Base, ist es möglich, relativ starke N–Hund O–H-Bindungen in Amiden und Phenolen zu spalten, um Alkoxy- bzw. Amidylradikale durch oxidativen Multisite-PCET zu erzeugen.^[12,13] In Wasser liefert ein Basen/ Oxidationsmittel-Paar die erforderliche Energiemenge für die homolytische X–H-Bindungsspaltung in einem Substrat, die freie Energie der formalen Bindungsdissoziation (FBDFE, kcalmol⁻¹), die durch den pK_a -Wert derer mit der Brønsted-Base konjugierten Säure und das Reduktionspotential des angeregten Zustands des Sensibilisators definiert ist ($E*_{red}$, V vs. NHE):^[4]

$$FBDFE = 1.37 \text{pKa} + 23.06 E_{\text{red}}^* + 57.6 \tag{1}$$

Andererseits wirken angeregte organische Farbstoffe, wie Eosin Y,^[14] aufgrund der vorhandenen funktionellen Gruppen, die Säure-Base-Wechselwirkungen mit einem Substratmolekül eingehen können, selbst, ohne Zugabe einer Hilfsbase, als Wasserstoffatom-Transfermittel (HAT). Darüber hinaus sind anorganische Halbleiter und Oxocluster in der Lage, bei Anregung mit Licht einen PCET einzugehen.^[15,16] Die Struktur des auf Heptazin basierenden graphitischen Kohlenstoffnitrids (g-CN) ist reich an pyridinartigen Stickstoffzentren.^[17] Daher ermöglicht der angeregte Zustand den PCET von Protonendonoren.^[18-20] Es wurde postuliert, dass graphitische Kohlenstoffnitrid- (g-CN-) Materialien eine Reihe von Reaktionen über PCET entweder explizit oder implizit vermitteln können,^[21,22] auch in Kombination mit organischen Basen. Als Beispiel für die Umwandlung organischer Moleküle erzeugt cyanamidmodifiziertes Kohlenstoffnitrid, mit Tributylmethylammoniumdibutylphosphat als Base, ein N-zentriertes Radikal aus Carbamat, das eine intramolekulare Giese-Addition an eine Allyleinheit eingeht.^[23] Mesoporöses g-CN (im Folgenden bezeichnet als mpg-CN) erzeugt in Kombination mit Brº ein Alkylradikal aus N,N-Dialkylformamid und ermöglicht die anschließende C-C-Kreuzkupplung mit Arylhalogeniden.^[24]

Angew. Chem. 2023, 135, e202301815 (2 of 11)

In Kombination mit *N*-Hydroxyphthalimid (NHPI) wird g-CN zur Oxygenierung von allylischen C–H-Bindungen verwendet.^[25] Unsere eigenen Ergebnisse deuten stark darauf hin, dass ionisches Kohlenstoffnitrid, Kaliumpoly(heptazinimid) (K-PHI), in der Lage ist, Elektronen und Protonen von Aminen zu abstrahieren und sie als getrennte Ladungen im Material zu speichern.^[26,27] Das photogeladene K-PHI wird dann im reduktiven PCET verwendet, um die hohe Stabilität von ansonsten nicht reduzierbaren Arylhalogeniden zu überwinden und Ar–H-Verbindungen zu erzeugen.^[27]

Obwohl der pK_a von protoniertem mpg-CN nicht berichtet wurde, erwarten wir in Anbetracht seiner stickstoffreichen Struktur, dem Valenzbandpotenzial ($E_{\rm VB}$) von +1.45 V gegen NHE und der Gleichung (1), dass sein angeregter Zustand in der Lage ist, C-H-Bindungen zu spalten, sogar solche mit moderater und relativ hoher BDFE. Insbesondere kann mpg-CN N-Alkylamide, bei denen die C–H BDFE \approx 89–94 kcalmol⁻¹ beträgt,^[24] zu ihren entsprechenden Imiden oxidieren. Beispiele für solche wertvollen Imide sind 1,3-Oxazolidin-2,4-Dione (Abbildung 1b, siehe Diskussion in SI). Trotz der großen Nachfrage ist die Synthese von 1,3-Oxazolidin-2,4-Dionen nach wie vor schwierig und umständlich (Abbildung 1c). Während die Bildung von 5-Yliden-substituierten Derivaten durch basenkatalysierte Zyklisierung von Propargylamiden mit Kohlendioxid erreicht wird,^[28] erfordern reguläre Oxazolidindione in der Regel die Zyklisierung von Carbonat-Synthonen, wie Iso(thio)cyanaten und α-Hydroxycarboxylaten,^[29] die weniger leicht verfügbar sind. Ein einfacheres Verfahren wäre die Oxidation von 1,3-Oxazolidin-2-onen, die entweder im Handel erhältlich sind oder beguem aus den entsprechenden vicinalen Aminoalkoholen hergestellt werden können, oder durch Reaktion zwischen Oxiranen und Isocyanaten.^[30] Dieser Weg ist jedoch nicht so einfach zu beschreiten, da Oxazolidinone recht stabil gegenüber Oxidation sind. Ein Spitzenpotenzial $E_p > 1.67-2.72$ V gegen SCE wurde berichtet,^[31] was die Notwendigkeit des Einsatzes starker Oxidationsmittel bedeutet. In der Tat gibt es nur zwei Veröffentlichungen über die erfolgreiche Oxidation von Oxazolidinonen an der 4-Position des Rings. Gramain et al. berichteten 1982 über die photokatalytische Reaktion von Oxazolidin-2-on 1a mit Sauerstoff unter Bestrahlung mit einer Quecksilberhochdrucklampe und unter Verwendung von Benzophenon als Katalysator über einen Zeitraum von 68 Stunden bei Raumtemperatur.^[32] Im Jahr 2005 gelang Gao et al. die elektrolytische Teilfluorierung von N-substituierten Oxazolidinonen, wobei nicht-Acylsubstituenten instabile 4-Fluorderivate ergaben, die dann hydrolysiert und weiter zu Dionen oxidiert wurden.^[31] Diese Methoden erfordern ziemlich harsche Bedingungen, wie starke UV-Bestrahlung oder ätzende, saure Fluoridlösungen.

Wir haben hier die Synthese von 1,3-Oxazolidin-2,4-Dionen aus den entsprechenden Oxazolidinonen gewählt, um den PCET mit mpg-CN bei Anregung der Bandlücke zu untersuchen. Aufgrund der Doppelfunktion als Organobase und Sensibilisator spaltet der angeregte Zustand von mpg-CN eine endozyklische C–H-Bindung in β -Position selektiv zum Amid-Stickstoff, gefolgt vom Einfangen des intermediären C-zentrierten Radikals mit O₂. Experimentelle Daten sowie DFT-Simulationen zeigen, dass die Kombination aus dem basischen Charakter der mpg-CN-Oberfläche und dem Potential des Valenzbandes die Spaltung von X–H-Bindungen mit $\approx 100 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ ermöglicht.}$

Ergebnisse und Diskussion

Die Verbindung **1b** besitzt *endo-* und *exo-*CH₂ -Gruppen. Daher ist sie eine geeignete Plattform für die Untersuchung der Selektivität der Oxygenierung. Sekundäre Amide werden in der Regel leichter oxidiert als tertiäre Amide, da die Möglichkeit der Protonenabstraktion oder ihrer Wanderung zum Sauerstoff besteht.^[33] Einige synthetische Verfahren basieren auf dem Mechanismus der *N*-Acyliminbildung während der Oxidation.^[34] Daher stellt die Oxidation tertiärer Amide einerseits eine synthetische Herausforderung dar; andererseits besteht das Ziel der Forschung darin, ein synthetisches Verfahren zu entwickeln, das sowohl für *N*-substituierte als auch für unsubstituierte Substrate geeignet ist.

In der ersten Screening-Runde wurde eine Reihe von heterogenen Kohlenstoffnitrid-Photokatalysatoren getestet, die in unserem Labor hergestellt wurden: mpg-CN,^[33] Kalium-Poly(heptazinimid) (K-PHI)^[36] und Natriumpoly(heptazinimid) (Na-PHI).^[37] Die Reaktion wurde in Acetonitril unter Sauerstoffatmosphäre und Blaulichtbestrahlung (465 ± 10 nm) durchgeführt. Die höchste Ausbeute an Oxazolidindion **2b** (25.5 % durch qNMR mit unvollständiger Umwandlung von **1b**) wurde mit dem mpg-CN-Photokatalysator erzielt (Tabelle 1). Mpg-CN produziert auch nach drei Wiederverwendungszyklen noch **2b** (siehe Hintergrundinformationen für Details).

K-PHI und Na-PHI ergaben 2b mit geringerer Ausbeute, was wahrscheinlich auf die mäßige Oberfläche von einigen zehn m² g⁻¹ zurückzuführen ist.^[37,38] Molekulare Sensibilisatoren, wie Riboflavintetraacetat, Rhodamin B und Eosin Y, lieferten 2b, jedoch mit wesentlich geringeren Ausbeuten, was durch das Vorhandensein von Carbonylund/oder Carboxylgruppen in ihrer Struktur erklärt werden könnte, was einen PCET aus 1b in Abwesenheit einer externen Base ermöglichen. In der Tat wurde der angeregte Zustand von Eosin Y als direkter HAT-Wirkstoff identifiziert.^[14] Obwohl früher berichtet wurde, dass Benzophenon 1a oxidiert, wahrscheinlich aufgrund der Wechselwirkung des NH-Amids mit der C=O-Gruppe des Photokatalysators, gelang es nicht, 1b damit umzuwandeln.^[32] Ir- und Ru-Komplexe im angeregten Zustand sind leistungsstarke SET-Agenzien, aber in Ermangelung einer exogenen Base, die in der Lage ist, sich am Multisite-PCET zu beteiligen, gelang es auch ihnen nicht 2b herzustellen.^[5] CdS und WO₃ lieferten kein 2b in nennenswerter Menge, was wahrscheinlich darauf zurückzuführen ist, dass nicht genügend basische Stellen auf der Oberfläche vorhanden sind, die am PCET teilnehmen können. In Tabelle 1, wo die Ausbeute an 2b gering ist, liegt auch die Umwandlung von 1b nahe bei Null. Die unter Ar durchgeführten Kontrollversuche bestätigten, dass der Sauerstoff hauptsächlich aus der Luft übertragen wird. In Abwesenheit von mpg-CN und bei einer Bestrah-

 $\mbox{\it Tabelle 1:}$ Screening nach optimalen Reaktionsbedingungen für die Oxazolidinon-Oxidation^{[a]}



[a] Reaktionsbedingungen: 0.05 mmol **1b**, O₂ (1 bar), 2 mL Lösungsmittel (0.025 M), LED-Bestrahlung, Katalysator: 5 mg (für heterogen, 100 g mol⁻¹), 5 mol.% (für homogen); die Ausbeuten wurden durch quantitative ¹H NMR unter Verwendung von 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard ermittelt. [b] die Katalysatoren wurden unter Verwendung einer optimalen Lichtquelle hinsichtlich ihrer Absorptionsmaxima untersucht (siehe Hintergrundinformationen); als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. RFTA – Riboflavin-Tetraacetat. [c] mpg-CN wurde als Katalysator mit Acetonitril als Lösungsmittel verwendet. [d] mpg-CN wurde als Katalysator unter weißer LED-Bestrahlung verwendet. [e] blaue LED (465 nm). [f] UV-LED (365 nm). Photonenflüsse der LED-Quellen: UV-LED (365 nm) 0.2 µmolcm⁻²s⁻¹; lila LED (410 nm) 0.4 µmolcm⁻²s⁻¹; blaue LED (465 nm) 0.8 µmolcm⁻²s⁻¹; grüne LED (535 nm) 0.4 µmolcm⁻²s⁻¹; rote LED (625 nm) 1.6 µmolcm⁻²s⁻¹.

lung mit 465 nm verlief die Reaktion nicht. Die Bestrahlung mit 365 nm in Abwesenheit von mpg-CN jedoch ergab 2b mit 10% Ausbeute (photochemischer Prozess). Die Bestrahlung mit einer weißen LED erhöhte die Ausbeute von 2b nach 24 Stunden Bestrahlungszeit auf 55.5%, was auf den wesentlichen Beitrag von 450-nm-Photonen im LED-Emissionsspektrum zurückzuführen ist (Abbildung S28). Mpg-CN produzierte 2b mit einer Ausbeute von 70%, wenn es bei 365 nm angeregt wurde. Wenn man davon ausgeht, dass 10% der Ausbeute auf die photochemische Umwandlung von 1b (ohne mpg-CN) zurückzuführen sind, stellen die verbleibenden 60% den photokatalytischen Teil der Ausbeute dar, der nahe an den 56%, die bei der Anregung von mpg-CN mit einer weißen LED erzielt wurden, liegt. Im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln (siehe SI) ist Acetonitril aufgrund der Polarität, der chemischen Stabilität und des Fehlens von reaktiven C-H-Bindungen das am besten geeigneten Lösungsmittel für die Oxygenierung von Oxazolidinon 1b unter weißer LED-Bestrahlung.

Unter den festgelegten Reaktionsbedingungen, mit mpg-CN als Katalysator und Acetonitril als Lösungsmittel, wurde der Batch-Versuch auf 1.25 mmol eines Substrats hochska-

Angewandte ıemie liert und die Reaktion mit einer Reihe von Oxazolidinonen 1a-o durchgeführt (Abbildung 2). Aufgrund der geringen Kosten für UV-Photonen kann die Oxygenierung von Naryl-substituierten Oxazolidinonen, wie 1e,f, im Prinzip ohne mpg-CN durchgeführt werden.^[39] Unser Ziel war es jedoch, i) ein allgemeines Protokoll zu erstellen, das für eine Vielzahl von Substraten anwendbar ist, d.h. solche mit aromatischen Gruppen als Chromophore und solche ohne Chromophore, und ii) die Rolle von mpg-CN als Photobase zu untersuchen. Daher haben wir uns für eine weiße LED ohne Beitrag von UV-Photonen entschieden, um eine direkte Anregung der Substrate zu vermeiden. Die Ergebnisse zeigten eine nahezu quantitative Ausbeute für das unsubstituierte Oxazolidinon 1a und mäßige bis gute Ausbeuten für die N-substituierten Derivate 1b-k, mit wenigen Ausnahmen. Elektronenreiche Gruppen, wie das 4-Methoxyphenyl-Fragment in 1h, zeigten das typische Verhalten der 4-Methoxyphenyl (PMP)-Schutzgruppe, wenn sie an eine Amin- oder Amidfunktionalität gebunden ist^[40] - sie wird unter den photokatalytischen Bedingungen leicht abgespalten. Das Produkt der Oxygenierung von 1h ist ein Oxazolidindion 2a, während nur eine geringe Menge des Zielprodukts 2h beobachtet wurde. Die Substrate 1i und 1j, die Ound N-Benzylfragmente tragen, lieferten wiederum die entsprechenden benzoylsubstituierten Oxazolidindione (2ia bzw. 2ja) als Hauptprodukte mit minimaler bis gar keiner Ausbeute des Zielprodukts der reinen Ringoxygenierung, wie 2ic. Zusätzlich wurde ein weiteres Oxidationsprodukt 2jc beobachtet und Benzoesäure, das Produkt der Benzoylspaltung, wurde isoliert. Bei den 5,5-dimethylierten Substraten 11-n sank die Ausbeute, im Vergleich zu den Derivaten ohne Substituenten in der 5-Position, erheblich. Die Selektivität des Prozesses ist aufgrund der konkurrierenden Oxygenierung von endo- und exo-CH2-Gruppen in 1m ebenfalls geringer. Zuvor wurde berichtet, dass das Bre-Radikal Wasserstoff in zyklischen Amiden sowohl von der endo- als auch von der exo-CH₂ -Gruppe abstrahiert, wobei die erstere bevorzugt wird.^[24] In unserer Arbeit abstrahiert mpg-CN in allen Fällen, mit Ausnahme von 1m, selektiv ein Wasserstoffatom von der exo-CH2 -Gruppe. Wenn das Substrat jedoch eine benzylische CH2-Gruppe besitzt, wird der PCET an dieser Stelle leicht möglich, wie die Oxygenierung von 1i und 1j zeigt. Die Einführung eines sperrigen und elektronendonierenden Phenylsubstituenten in die 5-Position (Verbindung 10) verringerte die Selektivität, indem sie Nebenreaktionen der Ringzersetzung förderte. In diesem Fall wurde Benzoesäure als Hauptprodukt erhalten.

Von den nicht-photokatalytischen Oxidationsverfahren (Abbildung 3, siehe Hintergrundinformationen für Verfahren und Referenzen) lieferte nur das katalytische $RuO_4/NaIO_4$ -Verfahren eine angemessene Menge an 2k in vergleichbarem Maßstab, wobei es unserem photokatalytischen Ansatz sowohl in Bezug auf die Ausbeute als auch auf die Einfachheit der Synthese unterlegen ist – Rutheniumtetroxid ist bekanntlich ein stark toxisches Reagenz, das mit einer Reihe von funktionellen Gruppen inkompatibel ist.^[41]

Die Ergebnisse, die das Bedingungsscreening und die Scope-Studien lieferten, gaben erste Hinweise auf den genauen Reaktionsmechanismus. Es gibt drei mögliche

^{© 2023} Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

GDCh

Forschungsartikel



Abbildung 2. Oxazolidinone **1** a–o, die für die Oxidation im Maßstab 1:1 verwendet wurden. Reaktionsbedingungen: **1** (1.25 mmol), O₂ (1 bar), Acetonitril (50 mL), mpg-CN (125 mg), weiße LED (4×50 W Module), 20 °C. Die Reaktion wurde bis zum vollständigen Verbrauch des Ausgangsmaterials durchgeführt (24–72 h, überwacht durch ¹H NMR). Die Prozentwerte geben die isolierten Ausbeuten an, sofern nicht anders angegeben. [a] "N.D." bedeutet, dass keine Daten für Nebenprodukte vorliegen (entweder wurde ihre Bildung mit ¹H NMR nicht beobachtet oder das Reaktionsgemisch war zu komplex, um Nebenkomponenten zu unterscheiden). [b] quantitative ¹H NMR -Ausbeuten unter Verwendung von 1,3,5-Trimethoxybenzol als internen Standard. [c] **1** (0.05 mmol), UV-LED (365 nm). [d] **1** (0.05 mmol), UV-LED (365 nm) ohne mpg-CN.



Abbildung 3. Vergleich der isolierten Ausbeute von **2k** bei verschiedenen Oxidationsverfahren.

Wege (Abbildung 4): 1) Reaktion eines Substrats mit Singulett-Sauerstoff, 2) direkte Oxidation eines Substrats über photoinduzierten Elektronentransfer (PET) oder 3) Erzeugung eines C-zentrierten Radikals über PCET. In unserem Fall enthält das katalytische System keinen externen Elektronendonor, der das photoinduzierte Loch quenchen und somit die Sauerstoffreduktion zum Superoxidradikal fördern könnte. Daher ist die einzige Möglichkeit zur Sauerstoffaktivierung die Bildung von Singulett-Sauerstoff über den Energietransfer (EnT) vom Katalysator. Tatsächlich wurde über die Sensibilisierung von ${}^{1}O_{2}$ durch K-PHI und mpg-CN berichtet.^[42]

Das Screening anderer bekannter effizienter Singulett-Sauerstoff erzeugender Katalysatoren, wie Methylenblau, Eosin Y und Rhodamin B,^[43] ergab jedoch nur minimale Mengen des Ziel-Oxazolidindions, was als Beweis dafür dient, dass dieser Weg von der weiteren Untersuchung ausgeschlossen ist. Außerdem wurde die Reaktion unter einem Sauerstoffdruck von 1 bis 4 bar durchgeführt (Abbildung 5a). Wir beobachteten einen vernachlässigbaren Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Produktausbeute,



Abbildung 4. Vereinfachte Wege der möglichen Oxazolidinon-Oxidationsmechanismen. Weitere Schritte bezüglich der Interaktion mit Sauerstoff sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Angew. Chem. 2023, 135, e202301815 (6 of 11)

Angewandte Chemie

was ein weiterer Hinweis gegen die Beteiligung aktiver Sauerstoffspezies am Reaktionsmechanismus ist. Nichtsdestotrotz könnte ¹O₂ für Nebenreaktionen im System verantwortlich sein, da der Umsatz von 1b bei höherem Sauerstoffdruck steigt (Abbildung 5a). Ein weiterer Hinweis auf eine direkte Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Katalysator ist das Verhalten von 5-substituierten Oxazolidinonen, wie 11-m, in der Reaktion. Die Verteilung und Ausbeute der Produkte, die besonders deutlich für 1m zu sehen ist, deutet auf das Vorhandensein einer gewissen sterischen Hinderung hin, die die Reaktionseffizienz verringert. Dieser Faktor sollte vernachlässigbar sein, wenn ein kleines Molekül wie 1O2, das Substrat angreifen würde. Um die Beteiligung von PET zu beweisen oder zu widerlegen, wurden zyklische Voltammetrie-Experimente für die Substrate 1b, 1d, 1e und 1h durchgeführt, um ihre Oxidationspotenziale zu bewerten (Abbildung 5b, S5). Es wurde eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen dem Oxidationspotenzial von 1d, +1.58 V gegen SCE (bei halbem Peak), und dem zuvor berichteten Potenzial von +1.67 V gegen SCE (Peak)^[31] gefunden. Insgesamt zeigen die vier Verbindungen höhere Oxidationspotenziale ($\geq +1.26$ V gegen SCE) als das Potenzial des photogenerierten Lochs in mpg-CN (+1.20 V gegen SCE),^[35] was eindeutig darauf hinweist, dass der PET von Oxazolidinonen zu mpg-CN thermodynamisch schwierig ist. Diese Tatsache schließt den zweiten Weg aus und macht den PCET zum wahrscheinlichsten Mechanismus der Reaktion.

Auch die photokatalytische Oxidation von Oxazolidinon **1a** sowie einiger Lactame und Hydantoine unter Verwendung von Benzophenon unter UV-Licht soll über den Transfer von Protonen und Elektronen erfolgen (Abbildung 1c).^[32,44] Die hier bestimmten scheinbaren Quantenausbeuten (Apparent Quantum Yield, AQY) für die Oxidation von **1b**, von 0.026 % bei 465 nm und 0.065 % bei 365 nm, schließt einen Kettenmechanismus mit freien Radikalen aus. Die höhere AQY bei Bestrahlung der Reaktionsmischung mit UV-Licht erklärt sich durch den höheren Extinktionskoeffizienten von mpg-CN bei dieser Wellenlänge.

Aus den Messungen der zeitaufgelösten Photolumineszenz (time resolved photoluminescence, tr-PL) schließen wir, dass die meisten angeregten Zustände von mpg-CN zwar schnell abklingen, ein kleiner Teil jedoch mehr als 400 µs nach der Anregung überlebt (Abbildung 5c). In den tr-PL-Spektren wird ein Fluoreszenzpeak bei \approx 472 nm beobachtet (Abbildung 5d). Der Phosphoreszenzpeak mit geringerer Intensität bei \approx 540 nm wurde durch Gating der Emission von 40-100 µs mit der gepulsten Xenonlampe gemessen. Die Singulett-Triplett-Energielücke (ΔE_{ST}), die als Differenz zwischen der stationären Fluoreszenz und dem tr-PL-Maxima in Abbildung 5d bestimmt wurde, beträgt 0.33 eV, was mit der für K-PHI berichteten Energielücke übereinstimmt.^[42,45] Das relativ niedrige $\Delta E_{\rm ST}$ deutet darauf hin, dass der angeregte Triplett-Zustand eine mit dem Singulett vergleichbare Energie hat, und in Kombination mit der Lebensdauer, die den us-Bereich überschreitet, schließen wir, dass er für die Spaltung der C-H-Bindung in Oxazolidinonen von Vorteil ist. Die Anwesenheit des Substrats 1b und/oder O₂ quencht weder den Singulett- noch

Forschungsartikel



Abbildung 5. Untersuchung des photokatalytischen Oxidationsmechanismus von Oxazolidinonen. A) Ausbeute von **2b** und Umwandlung von **1b** in der photokatalytischen Reaktion bei unterschiedlichem Sauerstoffdruck. Fehlerbalken stellen Mittelwerte \pm std (n=3) dar. B) mpg-CN-Valenzbandpotenzial und Halbspitzen-Oxidationspotenziale von **1b**, **1d**, **1e** und **1h** in Bezug auf SCE. Das orangefarbene Gradientenband zeigt die obere Grenze des Potenzialbereichs an, in dem der Übergang von einem Substrat zum angeregten Zustand von mpg-CN thermodynamisch möglich ist. C) Tr-PL-Zerfall von mpg-CN und der IRF. D) Fluoreszenzspektren im stationären Zustand (Magenta) und tr-PL-Spektren (Orange) von mpg-CN, wobei letztere durch Gating der Emission von 40–100 µs mit der gepulsten Xenonlampe gemessen wurden. E) Vorübergehende Absorptionsspektren von mpg-CN in MeCN unter N₂. Spektren um 800 nm sind aufgrund der Grundschwingung des Lasers abgeschnitten. F) Transienter Zerfall von mpg-CN in MeCN unter N₂. Die erste Pikosekunde ist linear skaliert, während der Rest eine logarithmische Skala aufweist.

den Triplett-angeregten Zustand von mpg-CN (Ergänzende Diskussion 1). Die unter anaeroben Bedingungen aufgenommenen transienten Absorptionsspektren von mpg-CN in MeCN sind in Abbildung 5e dargestellt. Einige Pikosekunden nach der Anregung gab es ein starkes negatives Signal zwischen 500-750 nm, das dem Ausbleichen des Grundzustands zugeschrieben werden kann, und ein positives Signal zwischen 850-1280 nm, das dem photoerzeugten angeregten Zustand von mpg-CN zugeschrieben werden kann. Der Kreuzungspunkt lag bei ≈ 800 nm. Bei einer Verzögerung von mehr als 2 ns nahm die Intensität des positiven Signals schneller ab als die des negativen Signals und der Kreuzungspunkt ist auf \approx 1200 nm rot verschoben. Auf der Nanosekunden-Zeitskala ist das Verhalten des angeregten Zustands von mpg-CN ähnlich wie das von K-PHI,^[42] wie die Spuren bei 605, 960 und 1170 nm zeigen (Abbildung 5f). Ähnlich wie bei der tr-PL-Studie zeigte die TAS keine Unterschiede in den elektronischen Signaturen und der Dynamik der angeregten Zustände von mpg-CN, sowohl Singulett als auch Triplett, bei Anwesenheit oder Abwesenheit von O_2 und **1b** (ergänzende Diskussion 1).

Wir erklären diese Beobachtungen durch die geringe AQY der untersuchten Reaktion (0.065%) und die Empfindlichkeit der Instrumente, die nicht hoch genug ist, um diese geringe Abschwächung der angeregten mpg-CN-Zustände zu erkennen.

Das Reaktionsprofil der **1b**-Oxidation durch mpg-CN wurde mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) rationa-

lisiert, die im Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) implementiert ist.^[46] Das Kohlenstoffnitrid wurde als eine sechs Heptazinschichten breite 2D-Oberfläche mit NH-, NH₂- und OH-Gruppen an den Terminierungsstellen modelliert,^[24] und das Reaktionsenergieprofil wurde auf der PBE-Ebene ermittelt (Abbildung 6).^[47]

Alle modellierten Strukturen wurden in die ioChem-BD-Datenbank hochgeladen.^[48] Wenn mpg-CN durch Licht angeregt wird, überschreiten die Elektronen aus dem Valenzband die Bandlücke und treten in das Leitungsband ein. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Studie zur paramagnetischen Elektronenresonanzspektroskopie sind Loch und Elektron durch vier Heptazin-Einheiten getrennt.^[49] Der berechnete Lückenwert von 2.6 eV (erhalten mit dem Hybridfunktional HSE06)^[50] stimmt mit dem experimentellen Wert von 2.7 eV überein und erklärt die Tatsache, dass die Reaktion bei Verwendung quasi-monochromatischer Lichtquellen am effizientesten unter UV- und blauen LEDs abläuft (Tabelle 1). Der Density-of-States (DOS) Plot bestätigt auch unsere CV-Ergebnisse und zeigt, dass das höchstbesetzte Molekülorbital (HOMO) von Oxazolidinon 1b deutlich niedriger ist als das Valenzband von mpg-CN, was auf die Unmöglichkeit von PET hinweist, wenn er nicht mit Protonentransfer gekoppelt ist. Bei der Oxidation des Oxazolidinons 1b werden ein Elektron und ein Proton auf das Kohlenstoffnitridgerüst (PCET) übertragen. Dies führt zur Bildung des Oxazolidinon 1b-Radikals, Int1, sowie des hydrierten Kohlenstoffnitrid-Radikals [mpg-CN+H][•]. Ob

 $\textcircled{\sc c}$ 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

Forschungsartikel



Abbildung 6. DFT-Ergebnisse. A) Vorgeschlagener Mechanismus für die Oxidation von Oxazolidinon **1b** an mpg-CN mit potenziellen Energiedifferenzen der jeweiligen Zwischenprodukte. Das für die DFT-Berechnungen verwendete mpg-CN + H-Modell ist im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Das Modell enthält NH-, NH₂- und OH-Gruppen an den Oberflächenabschlüssen, was mit den experimentellen Daten übereinstimmt.^[24] b) DOS für mpg-CN (orange) und Oxazolidinon **1b** (lila). Die DFT-Energieskala entspricht den Energien, die direkt aus den VASP-Ausgangsdateien gewonnen wurden. Die Übereinstimmung zwischen den beiden Systemen wurde durch Angleichung der Energien der Sauerstoff-2s-Elektronen zwischen diesen Systemen bestätigt (nicht in der Abbildung dargestellt).

das Radikal [mpg-CN+H]• im angeregten Zustand oder direkt im Grundzustand gebildet wird, hat kaum Auswirkungen auf die Reaktionsenergetik, da sein Fermi-Niveau aufgrund des im System vorhandenen zusätzlichen Elektrons nahe am Leitungsband liegt (Abbildung S11). Um die Position des zusätzlichen H-Atoms im System [mpg-CN+H]• zu bestimmen, wurde eine umfangreiche Studie der verschiedenen Symmetriepositionen durchgeführt. Wir fanden heraus, dass die relative Energie des Systems, je nach Position des Wasserstoffatoms, über 3 eV beträgt (Abbildung S7). Die niedrigste Energieposition von Int1 ($\Delta E = +1.4 \text{ eV}$) entspricht der Struktur, in der sich das Wasserstoffatom innerhalb der "Dreieckstasche" befindet und an das Stickstoffatom der Heptazineinheit gebunden ist. Im folgenden Schritt fängt das Radikal Int1 das Sauerstoffmolekül unter Bildung eines Peroxo-Radikals Int2 ein ($\Delta E = -1.3 \text{ eV}$). Ein alternativer mechanistischer Weg, bei dem das Molekül O2 stattdessen das Wasserstoffatom von [mpg-CN+H]• einfängt und das HO_2^{\bullet} bildet, liegt um +0.4 eV höher als bei Int1 (Abbildung S9). Daher ist er thermodynamisch weniger wahrscheinlich und kann verworfen werden. Das Peroxo-Radikal Int2 gewinnt das H-Atom aus [mpg-CN+H][•] zurück und bildet ein Hydroperoxid-Zwischenprodukt Int3 ($\Delta E = -1.1 \text{ eV}$), aus dem ein Wassermolekül eliminiert wird, und 2b entsteht ($\Delta E = -3.0 \text{ eV}$).

In Abwesenheit von Photoanregung wäre der H-Atom-Transfer von **1b** auf Kohlenstoffnitrid der einzige nicht spontane Schritt. Um sicherzustellen, dass die Energie dieses Schritts genau berechnet wird, simulierten wir auch den H-Atom-Transfer mit einem anderen vorgeschlagenen Modell für polymeres Kohlenstoffnitrid – melon-CN.^[51] Das melon-Modell lieferte Energien für den Transfer innerhalb von 0.3 eV unseres mpg-CN-Modells (Tabelle S3), was die Verwendung des mpg-CN-Modells validiert. Anschließend berechneten wir eine genauere elektronische Energieänderung für den H-Atom-Transfer zu mpg-CN unter Verwendung des Hybrid Funktionals HSE06. Nach Einbeziehung der Schwingungsfrequenzen der Adsorbate und der Gasphasen-

entropien haben wir für diesen Schritt eine Änderung der freien Gibbs-Energie von +1.5 eV ermittelt. Dieser Wert ist, im Vergleich zur *endo-C-H* BDFE in β -Position zum Amidstickstoff in **1b**, von 4.03 eV oder 92.9 kcalmol⁻¹ im Vakuum, deutlich kleiner. Mit anderen Worten, die an sich sehr exergonische homolytische C–H-Bindungsspaltung wird leichter, wenn das H-Atom auf mpg-CN übertragen wird.

Um den Bereich der X-H-Bindungen zu bestimmen, die im angeregten Zustand von mpg-CN homolytisch gespalten werden können, haben wir den p K_a -Wert von protoniertem mpg-CN in Wasser gemessen, dieser beträgt 6.60 ± 0.3 . Heterogenes Material enthält zahlreiche Protonierungsstellen, die sich in ihrer Basizität unterscheiden. Der erhaltene Wert sollte als "scheinbarer" oder "durchschnittlicher" pK_{a} -Wert betrachtet werden. Aufgrund der gegenseitigen Elektronenanziehungswirkung der $(sp^2)N$ -Atome muss der p K_a des nackten Heptaziniumkations nahe Null oder sogar negativ sein. Der gemessene pK_a beschreibt jedoch protoniertes mpg-CN als eine schwache Säure. Diese Diskrepanz könnte durch die gegenseitige Wirkung benachbarter Heptazin-Einheiten erklärt werden, die eine "Dreieckstasche" bilden und so ein Proton ähnlich eines Protonenschwamms stabilisieren. Unter Verwendung des erhaltenen p K_a -Wertes und E_{VB} von +1.45 V vs. NHE,^[35] nach Gleichung (1) bestimmen wir eine FBDFE von 100 ± 0.4 kcalmol⁻¹ oder 4.32 ± 0.02 eV. Mit anderen Worten, bei der Anregung der mpg-CN-Bandlücke ist es in der Lage, X-H-Bindungen mit einer BDFE <100 kcalmol⁻¹ zu spalten (Ergänzende Diskussion 4).

Bei Anregung der Bandlücke können Kohlenstoffnitride mit noch positiverem Potential des Valenzbandes, wie das in K-PHI (+2.2 V vs. NHE),^[52] und höherer Oberflächenbasizität (p K_a der konjugierten Säure >6.6), noch stärker polare X–H-Bindungen spalten. Setzt man p K_a und E_{VB} mit diesen Werten in Gleichung (1) ein, so erhält man eine FBDFE >117.4 kcalmol⁻¹, was nahe an der O–H BDFE in Wasser (123 kcalmol⁻¹) liegt,.^[4] In der Tat setzt K-PHI bei Bestrahlung O₂ aus Wasser frei, wenn der Opferelektronenakzeptor die photogenerierten Elektronen effektiv aus dem Leitungsband entfernt.^[38] In dieser Arbeit zeigt K-PHI auch eine vergleichbare und hohe Aktivität bei der Oxidation von **1b** (Tabelle 1).

Es gibt bereits viele Beispiele für photokatalytische Reaktionen, die durch g-CNs ermöglicht werden und durch Spaltung von C-H-, O-H- und N-H-Bindungen mit einer BDFE $80-123 \text{ kcal mol}^{-1}$ ablaufen von (Tabelle S4).^[22,23,38,52-54] Häufig ist eine basische Umgebung erforderlich, um die Spaltung starker X-H-Bindungen zu erleichtern.^[21,23] Allerdings führen mpg-CN, K-PHI und Na-PHI auch ohne Zugabe einer Base in gewissem Umfang zur Spaltung von OH- und NH-Bindungen in Carbonsäuren und Carbamaten. Die Kombination des basischeren Charakters der Photokatalysatoroberfläche ist aufgrund des Vorhandenseins von deprotonierten Imidanteilen und des um 0.7 V positiveren Potentials des Valenzbandes in ionischen g-CNs, im Vergleich zu kovalenten g-CN, verantwortlich für höhere Ausbeuten bei der Oxidation von Toluol zu Dibenzyldisulfid^[52] und der Minisci-Kopplung.^[22] Insgesamt unterstützen

Angew. Chem. 2023, 135, e202301815 (9 of 11)

die in Tabelle S4 zusammengefassten Ergebnisse unsere Schlussfolgerungen, dass g-CN-Materialien als Photobasen zur Vermittlung der oxidativen ES-PCET dienen. Dennoch ist eine exogene Base vorteilhaft, um die Rückübertragung eines Protons auf das intermediäre Radikal zu unterdrücken und so eine höhere Ausbeute in der gewählten Reaktion zu erzielen.

Wie aus Gleichung (1) hervorgeht, können hohe FBDFE-Werte, die für die Spaltung starker X-H-Bindungen erforderlich sind, im Prinzip durch die Kombination einer Superbase (großer pK_a) und eines starken Oxidationsmittels (stark positives E_{red}) in einem Topf, erreicht werden. In der Praxis sind die FBDFE-Werte für Basen/Oxidationsmittel-Paare auf 71–98 kcalmol⁻¹ begrenzt, da die Superbasen elektronenreich sind und einfach mit starken Oxidationsmitteln reagieren würden.[55] Abgesehen von den anhängenden NH- und NH2 -Gruppen sind die Kohlenstoffnitride frei von X-H-Bindungen, was die hohe chemische Stabilität dieser Klasse von Photokatalysatoren erklärt. Insgesamt kann die Basizität der Oberfläche, beispielsweise durch deprotonierte Cyanamid-Gruppen,[56,57] erhöht werden und die Verschiebung von $E_{\rm VB}$ zu positiveren Werten, durch den Einbau von elektronenzeihende Gruppen, sind zwei Strategien, die zur Entwicklung und Synthese von Halbleitermaterialien für die X-H-Funktionalisierung organischer Verbindungen durch PCET im angeregten Zustand eingesetzt werden können.

Zusammenfassung

Wir haben eine optimale photokatalytische Methode zur Umwandlung von Oxazolidinonen in ihre entsprechenden 2,4-Dione unter Verwendung eines kostengünstigen heterogenen mpg-CN-Photokatalysators und Sauerstoffgas als Oxidationsmittel im mmol-Batch-Maßstab entwickelt. Der heterogene organophotokatalytische Ansatz ist, im Vergleich zur homogenen Photoredox-Katalyse und zur Verwendung nicht-photokatalytischer Systeme, wie RuO₄/ NaIO₄, in Bezug auf Ausbeute und Handhabbarkeit der Reagenzien überlegen. Unter anderem die Unempfindlichkeit der Produktausbeute gegenüber dem O2-Druck, das hohe Oxidationspotenzial der Oxazolidinone (+1.26... 1.98 V vs. SCE) und zeitaufgelöste spektroskopische Daten schließen SET- und EnT-Wege eindeutig aus. DFT-Berechnungen deuten darauf hin, dass der erste Schritt der (sp³)C–H-Bindungsspaltung in Oxazolidinon über PCET energetisch bergauf verläuft. mpg-CN als Organophotokatalysator ermöglicht die Überwindung dieser Energiebarriere durch Umwandlung von elektromagnetischen Strahlung in die treibende Kraft für PCET.

Danksagung

Dieses Projekt wurde aus Mitteln des Forschungs- und Innovationsprogramms Horizon 2020 der Europäischen Union im Rahmen des Marie Skłodowska-Curie Grant Nr. 861151 Solar2Chem finanziert. Die Verantwortung für

Angewandte Chemie

das Material und die hier geäußerten Ansichten liegt allein bei den Autoren. Die EU-Kommission übernimmt keine Verantwortung für die Verwendung der dargelegten Informationen. Wir danken Olaf Niemeyer (Leiter der NMR-Anlage des MPICI), Michael Born (Elektrowerkstatt des MPICI), Cliff Janiszewski (Glasbläserei des MPICI) und Jan von Szada-Borryszkowski (mechanische Werkstatt des MPI-CI) für ihren Beitrag zu diesem Projekt. Wir danken BSC-RES für die großzügiger Bereitstellung von Rechenzeit. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Ein Patent WO/2019/081036 wurde von der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften E.V. angemeldet, in dem O.S. als Mitautor aufgeführt ist.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind auf begründete Anfrage beim Autor erhältlich. Die berechneten Strukturen können in der Datenbank ioChem-BD abgerufen werden.[48]

Stichwörter: DFT · Kohlenstoffnitrid · Oxazolidinon · PCET · Photokatalyse

- N. A. Romero, D. A. Nicewicz, Chem. Rev. 2016, 116, 10075– 10166.
- [2] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* 2013, 113, 5322–5363.
- [3] H. Kisch, Angew. Chem. Int. Ed. 2013, 52, 812–847; Angew. Chem. 2013, 125, 842–879.
- [4] J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, Chem. Rev. 2010, 110, 6961–7001.
- [5] E. C. Gentry, R. R. Knowles, Acc. Chem. Res. 2016, 49, 1546– 1556.
- [6] C. Costentin, M. Robert, J.-M. Savéant, Acc. Chem. Res. 2010, 43, 1019–1029.
- [7] R. Tyburski, T. Liu, S. D. Glover, L. Hammarstrom, J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 560–576.
- [8] J. Bonin, M. Robert, Photochem. Photobiol. 2011, 87, 1190– 1203.
- [9] L. Capaldo, D. Ravelli, Eur. J. Org. Chem. 2017, 2056–2071.
- [10] L. Capaldo, D. Ravelli, M. Fagnoni, Chem. Rev. 2022, 122, 1875–1924.
- [11] P. R. D. Murray, J. H. Cox, N. D. Chiappini, C. B. Roos, E. A. McLoughlin, B. G. Hejna, S. T. Nguyen, H. H. Ripberger, J. M. Ganley, E. Tsui, N. Y. Shin, B. Koronkiewicz, G. Qiu, R. R. Knowles, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 2017–2291.
- [12] E. Tsui, A. J. Metrano, Y. Tsuchiya, R. R. Knowles, Angew. Chem. Int. Ed. 2020, 59, 11845–11849; Angew. Chem. 2020, 132, 11943–11947.
- [13] C. B. Roos, J. Demaerel, D. E. Graff, R. R. Knowles, J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 5974–5979.
- [14] X.-Z. Fan, J.-W. Rong, H.-L. Wu, Q. Zhou, H.-P. Deng, J. D. Tan, C.-W. Xue, L.-Z. Wu, H.-R. Tao, J. Wu, Angew. Chem.

Angew. Chem. 2023, 135, e202301815 (10 of 11)

Int. Ed. 2018, 57, 8514–8518; Angew. Chem. 2018, 130, 8650–8654.

- [15] C. Chen, T. Shi, W. Chang, J. Zhao, ChemCatChem 2015, 7, 724–731.
- [16] G. Laudadio, Y. Deng, K. v. d. Wal, D. Ravelli, M. Nuño, M. Fagnoni, D. Guthrie, Y. Sun, T. Noël, *Science* **2020**, *369*, 92–96.
- [17] A. Savateev, I. Ghosh, B. König, M. Antonietti, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 15936–15947; Angew. Chem. 2018, 130, 16164–16176.
- [18] E. J. Rabe, K. L. Corp, X. Huang, J. Ehrmaier, R. G. Flores, S. L. Estes, A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. W. Schlenker, J. *Phys. Chem. C* 2019, *123*, 29580–29588.
- [19] K. L. Corp, E. J. Rabe, X. Huang, J. Ehrmaier, M. E. Kaiser, A. L. Sobolewski, W. Domcke, C. W. Schlenker, *J. Phys. Chem. C* 2020, *124*, 9151–9160.
- [20] D. Hwang, C. W. Schlenker, Chem. Commun. 2021, 57, 9330– 9353.
- [21] Q. Yang, G. Pan, J. Wei, W. Wang, Y. Tang, Y. Cai, ACS Sustainable Chem. Eng. 2021, 9, 2367–2377.
- [22] A. Vijeta, E. Reisner, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 14007–14010.
 [23] A. J. Rieth, Y. Qin, B. C. M. Martindale, D. G. Nocera, *J. Am.*
- Chem. Soc. 2021, 143, 4646–4652.
 [24] S. Das, K. Murugesan, G. J. Villegas Rodríguez, J. Kaur, J. P. Barham, A. Savateev, M. Antonietti, B. König, ACS Catal. 2021, 11, 1593–1603.
- [25] P. Zhang, Y. Wang, J. Yao, C. Wang, C. Yan, M. Antonietti, H. Li, Adv. Synth. Catal. 2011, 353, 1447–1451.
- [26] Y. Markushyna, P. Lamagni, C. Teutloff, J. Catalano, N. Lock, G. Zhang, M. Antonietti, A. Savateev, J. Mater. Chem. A 2019, 7, 24771–24775.
- [27] S. Mazzanti, C. Schritt, K. Brummelhuis, M. Antonietti, A. Savateev, *Exploration* 2021, 1, 20210063.
- [28] H. Zhou, S. Mu, B.-H. Ren, R. Zhang, X.-B. Lu, Green Chem. 2019, 21, 991–994.
- [29] a) V. A. Nair, S. M. Mustafa, M. L. Mohler, J. T. Dalton, D. D. Miller, *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 3953–3955; b) J. M. Cox, H. D. Chu, C. Yang, H. C. Shen, Z. Wu, J. Balsells, A. Crespo, P. Brown, B. Zamlynny, J. Wiltsie, J. Clemas, J. Gibson, L. Contino, J. Lisnock, G. Zhou, M. Garcia-Calvo, T. Bateman, L. Xu, X. Tong, M. Crook, P. Sinclair, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2014, 24, 1681–1684.
- [30] V. Yeh, R. Iyengar, Comprehensive Heterocyclic Chemistry III, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 487–543.
- [31] Y. Cao, K. Suzuki, T. Tajima, T. Fuchigami, *Tetrahedron* 2005, 61, 6854–6859.
- [32] J.-C. Gramain, R. Remuson, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1982, 2341–2345.
- [33] a) W. Huang, M. Wang, H. Yue, *Synthesis* 2008, 1342–1344;
 b) S. Biswas, H. S. Khanna, Q. A. Nizami, D. R. Caldwell, K. T. Cavanaugh, A. R. Howell, S. Raman, S. L. Suib, P. Nandi, *Sci. Rep.* 2018, *8*, 13649; c) J. Sperry, *Synthesis* 2011, 3569–3580.
- [34] a) K. C. Nicolaou, C. J. Mathison, Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5992–5997; Angew. Chem. 2005, 117, 6146–6151; b) W. Lu, C. Mei, Y. Hu, Synthesis 2018, 50, 2999–3005.
- [35] I. Ghosh, J. Khamrai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti, B. Konig, *Science* 2019, 365, 360–366.
- [36] A. Savateev, D. Dontsova, B. Kurpil, M. Antonietti, J. Catal. 2017, 350, 203–211.
- [37] Z. Chen, A. Savateev, S. Pronkin, V. Papaefthimiou, C. Wolff, M. G. Willinger, E. Willinger, D. Neher, M. Antonietti, D. Dontsova, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1700555.
- [38] A. Savateev, S. Pronkin, J. D. Epping, M. G. Willinger, C. Wolff, D. Neher, M. Antonietti, D. Dontsova, *ChemCatChem* 2017, 9, 167–174.
- [39] M. Sender, D. Ziegenbalg, Chem. Ing. Tech. 2017, 89, 1159– 1173.
- © 2023 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH

- [40] P. G. M. Wuts, Greene's Protective Groups in Organic Synthesis, 5th ed., Wiley, Hoboken, 2014.
- [41] V. S. Martín, J. M. Palazón, C. M. Rodríguez, C. R. Nevill, D. K. Hutchinson, *Encyclopedia of Reagents for Organic Syn*thesis, Wiley, Hoboken, 2013.
- [42] A. Savateev, N. V. Tarakina, V. Strauss, T. Hussain, K. ten Brummelhuis, J. M. Sánchez Vadillo, Y. Markushyna, S. Mazzanti, A. P. Tyutyunnik, R. Walczak, M. Oschatz, D. M. Guldi, A. Karton, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 15061–15068; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 15172–15180.
- [43] a) Y. Zhang, C. Ye, S. Li, A. Ding, G. Gu, H. Guo, *RSC Adv.* **2017**, 7, 13240–13243; b) F. Stracke, M. Heupel, E. Thiel, J. *Photochem. Photobiol. A* **1999**, *126*, 51–58.
- [44] a) J.-C. Gramain, R. Remuson, Y. Troin, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 194–195; b) J.-C. Gramain, R. Remuson, Y. Troin, Tetrahedron 1979, 35, 759–765.
- [45] A. Galushchinskiy, K. ten Brummelhuis, M. Antonietti, A. Savateev, *ChemPhotoChem* 2021, 5, 1020–1025.
- [46] a) G. Kresse, J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* 1996, 54, 11169–11186; b) G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 1999, 59, 1758–1775.
- [47] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865–3868.
- [48] P. Nikačević, 2023, DOI: 10.19061/iochem-bd-1-249.
- [49] A. Actis, M. Melchionna, G. Filippini, P. Fornasiero, M. Prato, E. Salvadori, M. Chiesa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202210640; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202210640.

- [50] a) J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 2003, 118, 8207–8215; b) J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, J. Chem. Phys. 2006, 124, 219906.
- [51] V. W. Lau, B. V. Lotsch, Adv. Energy Mater. 2022, 12, 2101078.
- [52] A. Savateev, B. Kurpil, A. Mishchenko, G. Zhang, M. Antonietti, *Chem. Sci.* 2018, 9, 3584–3591.
- [53] T. Song, B. Zhou, G.-W. Peng, Q.-B. Zhang, L.-Z. Wu, Q. Liu, Y. Wang, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 678–682.
- [54] Y. Cai, Y. Tang, L. Fan, Q. Lefebvre, H. Hou, M. Rueping, ACS Catal. 2018, 8, 9471–9476.
- [55] C. R. Waidmann, A. J. M. Miller, C.-W. A. Ng, M. L. Scheuermann, T. R. Porter, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Energy Environ. Sci.* 2012, *5*, 7771–7780.
- [56] J. Kröger, F. Podjaski, G. Savasci, I. Moudrakovski, A. Jiménez-Solano, M. W. Terban, S. Bette, V. Duppel, M. Joos, A. Senocrate, R. Dinnebier, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Adv. Mater.* 2022, *34*, 2107061.
- [57] I. F. Teixeira, N. V. Tarakina, I. F. Silva, N. López-Salas, A. Savateev, M. Antonietti, Adv. Sustainable Syst. 2022, 6, 2100429.

Manuskript erhalten: 6. Februar 2023 Akzeptierte Fassung online: 28. Februar 2023 Endgültige Fassung online: 28. März 2023