

## Photoredoxkatalyse

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201603789  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201603789

## Konstruktionsprinzip niedermolekularer organischer Halbleiter für metallfreie Photokatalyse mit sichtbarem Licht

Lei Wang, Wei Huang, Run Li, Dominik Gehrig, Paul W. M. Blom, Katharina Landfester und Kai A. I. Zhang\*

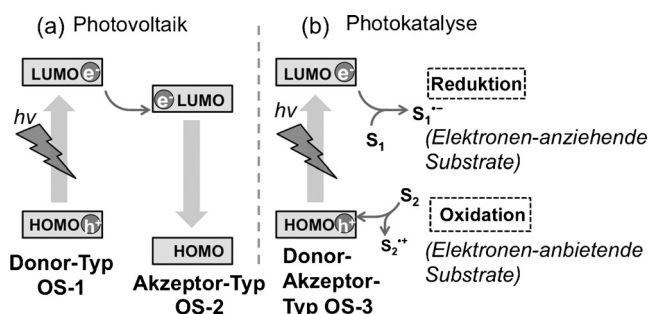
**Abstract:** Hier berichten wir über das strukturelle Konstruktionsprinzip niedermolekularer organischer Halbleiter als metallfreie, rein organische Photokatalysatoren, die bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht aktiv sind. Dafür wurden zwei Serien von Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-basierten niedermolekularen und organischen Halbleitern synthetisiert, um entscheidende Anforderungen zu erfüllen wie: 1) Absorption im sichtbaren Bereich, 2) ausreichendes Photoredoxpotential und 3) lange Lebensdauer der photogenerierten Exzitonen. Die photokatalytische Aktivität wurde anhand der intermolekularen C-H-Funktionalisierung von elektronenreichen Heteroarenen mit Malonaten demonstriert. Eine mechanistische Studie über den lichtinduzierten Elektronentransfer zwischen dem organischen Photokatalysator, Substrat und Opferreagenz wurde beschrieben. Mit ihrem einstellbaren Absorptionsbereich und ihrer definierten energetischen Bandstruktur stellen die niedermolekularen organischen Halbleiter eine neue Klasse von metallfreien Photokatalysatoren für organische Reaktionen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht dar.

Photokatalysatoren, die im sichtbaren Bereich absorbieren, haben in den letzten Jahren als nachhaltige Hilfsmittel für chemische Synthesen unter milden und umweltfreundlichen Bedingungen viel Aufsehen erregt.<sup>[1]</sup> Neben weit entwickelten Organometallkomplexen wie [Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub> und fac-[Ir(ppy)<sub>3</sub>]<sup>[2]</sup> oder kürzlich beschriebenen Systemen mit häufigeren Metallen wie z. B. Kupfer-haltigen Photokatalysatoren,<sup>[3]</sup> haben auch rein organische Farbstoffe als eine metallfreie Variante für verschiedene Reaktionen Anwendung gefunden.<sup>[4]</sup> Einige Nachteile von solchen molekularen Katalysatoren wie z. B. die solvolytische Zersetzung im Reaktionsmedium und der Photobleichungseffekt, welche Langzeitanwendungen und die Katalysatorrückgewinnung erschweren, dürfen jedoch nicht vernachlässigt werden. Der Mangel an systematischen Studien über einstellbare Bandstrukturen bleibt weiterhin eine große Herausforderung. Es ist daher wichtig, eine neue Klasse von metallfreien, rein organischen Photokatalysatoren mit leicht gestaltbaren Oxidations- und

Reduktionspotentialen für chemische Reaktionen zu entwickeln.

Niedermolekulare organische Halbleiter (NOH) werden aufgrund ihrer einzigartigen optischen und elektronischen Eigenschaften, die auf ihre auf sichtbares Licht reagierende  $\pi$ -konjugierte Grundstruktur zurückzuführen sind, in einer Vielzahl von photoelektronischen Anwendungen verwendet, z. B. in organischen Leuchtdioden (OLEDs), organischen Solarzellen (OSZs) und organischen Dünnschicht-Feldeffekttransistoren (OFTs).<sup>[5]</sup> Die treibende Kraft der organischen Solarzellen ist der Elektron/Loch-Transfer an der Donor-Akzeptor(D-A)-Grenzfläche, gefolgt von der lichtinduzierten Ladungstrennung. Eine interessante Frage ist, ob der durch Licht ausgelöste Elektrontransferprozess als Funktionsprinzip der organischen Photovoltaik (OPV) auf ein photokatalytisches System für chemische Reaktionen übertragen werden kann. Vor kurzem wurden makromolekulare Systeme auf der Basis halbleitender Polymere, die auf einer ähnlichen Funktionsweise beruhen, als metallfreie heterogene Photokatalysatoren für organische Reaktionen<sup>[6]</sup> oder lichtinduzierte Wasserstoffentwicklung eingesetzt.<sup>[7]</sup> Im Vergleich dazu sind nur wenige Beispiele für die NOHs als homogene Photokatalysatoren, die unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht aktiv waren, bekannt.<sup>[8]</sup> Ein tieferes Verständnis für die Gestaltung dieser neuen Klasse von niedermolekularen organischen Materialien ist wünschenswert.

Wie in Abbildung 1a gezeigt, findet der lichtinduzierte Elektronentransfer vom Elektronendonator auf den getrennten Akzeptor im organischen Halbleiter (OH) statt. Bei der Übertragung des gleichen Prozesses auf den photokatalytischen Prozess können die Komponenten des photogenerierten Elektron-Loch-Paars des OH jeweils als reduktive und oxidative Spezies fungieren, die mit einem Elektronen-aufnehmenden bzw. - anbietenden Substrat reagieren, und den



**Abbildung 1.** Funktionsprinzip von lichtinduziertem Elektronentransfer in (a) einem Photovoltaikgerät und (b) einem photokatalytischen System auf Basis von organischen Halbleitern (OH). S: Substrat.

[\*] L. Wang, W. Huang, R. Li, Dr. D. Gehrig, Prof. P. W. M. Blom, Prof. K. Landfester, Dr. K. A. I. Zhang  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
55128 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: kai.zhang@mpip-mainz.mpg.de

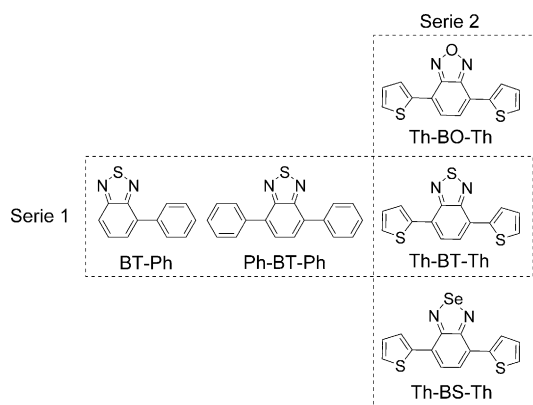
Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201603789> zu finden.

Photoredoxzyklus abschließen. Für beide Anwendungen können die Bandenergien des OH-Materials durch den Einsatz von verschiedenen Bausteinen gesteuert werden.<sup>[9]</sup>

Um eine hohe Effizienz in den OPVs zu erreichen, spielen die verbesserte Ladungstrennung und lange Lebensdauer der Exzitonen eine wichtige Rolle. Dies kann durch eine morphologische Kontrolle der A- und D-Materialien im festen Zustand erreicht werden.<sup>[10]</sup> Für den photokatalytischen Prozess, der normalerweise in der flüssigen Phase stattfindet, könnte der gleiche Effekt durch die Kombination der D- und A-Materialien in einem einzelnen Molekül realisiert werden.

Hier berichten wir über das strukturelle Konstruktionsprinzip niedermolekularer organischer Halbleiter (NOH) auf Basis von Elektronendonoren und -akzeptoren als metallfreie, rein organische Photokatalysatoren mit einstellbaren Absorptionsbereichen und definierten Bandenergien für Anwendungen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Die photokatalytische Aktivität wurde anhand der intermolekularen C-H-Funktionalisierung von elektronenreichen Heteroarenen mit Malonaten demonstriert. Durch die mechanistischen Studien konnte beobachtet werden, dass der lichtinduzierte Elektronentransfer zwischen dem NOH, Substrat und Opferreagenz eine wichtige Rolle bei der Verbesserung der photokatalytischen Effizienz der NOHs spielte. Darüber hinaus ergab die zeitaufauflösende Photolumineszenzspektroskopie Fluoreszenzlebensdauern von ca. 12 bis 16 ns für die konstruierten NOHs, die auf langlebige photogenerierte Exzitonen hindeuten.

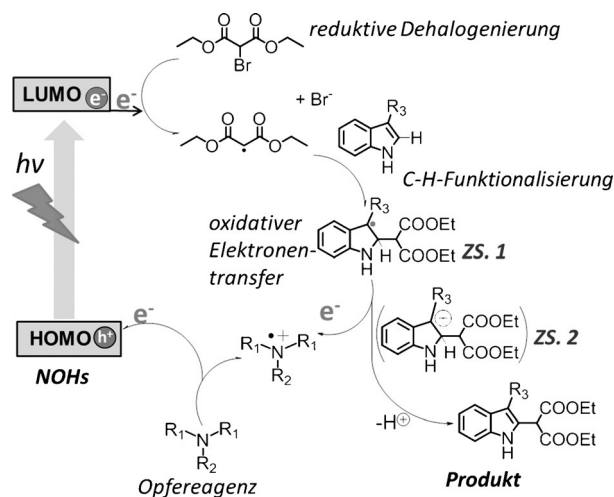
Zwei Serien niedermolekularer organischer Halbleiter (NOH) auf Basis von Elektronendonoren und -akzeptoren wurden konstruiert, um die entscheidenden Anforderungen als möglicherweise ideale organische molekulare Photokatalysatoren zu erfüllen: 1) Absorption im sichtbaren Bereich, 2) ausreichend licht-erzeugtes Redoxpotential und 3) lange Lebensdauer der photogenerierten Exzitonen. Die Strukturen der NOHs sind in Schema 1 angezeigt. In Serie 1 dient die gleiche Benzothiadiazol(BT)-Einheit als konstanter Elektronenakzeptor für verschiedene D-A-Variationen mit Elektronendonoren wie Phenyl (BT-Ph), zwei Phenylringe (Ph-BT-Ph) und zwei Thiopheneinheiten (Th-BT-Th). In Serie 2 wird Thiophen als konstanter Elektronendonor mit verschiedenen elektronenanziehenden Benzochalkogenadiazolen kombiniert, z. B. Benzooxadiazol (Th-BO-Th), Benzothiadiazol (Th-BT-Th) und Benzoselenadiazol (Th-BS-Th).



**Schema 1.** Strukturen der beiden NOH-Serien.

Details zur Synthese und Charakterisierung der NOHs sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

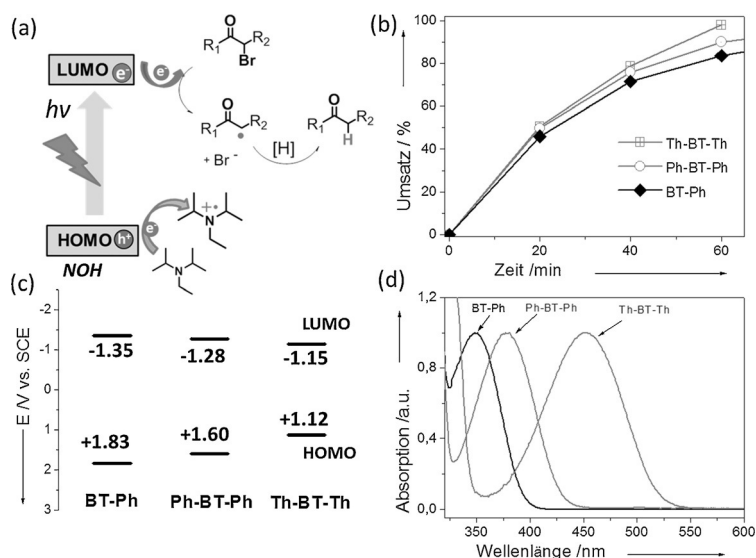
Die intermolekulare C-H-Funktionalisierung von elektronenreichen Heteroarenen mit Malonaten wurde untersucht, um die photokatalytische Aktivität der NOHs zu untersuchen. Der Reaktionsmechanismus kann in zwei Halbzuklen aufgeteilt werden.<sup>[11]</sup> Wie in Abbildung 2 dargestellt, wird in der ersten Halbreaktion das Malonatradikal gebildet,



**Abbildung 2.** Reaktionsmechanismus der intermolekularen C-H-Funktionalisierung von elektronenreichen Heteroarenen durch Diethylbrommalonat. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>: Aryl oder Alkyl; ZS: Zwischenstufen.

indem das photogenerierte Elektron vom Photokatalysator auf das Halogenmalonat übertragen wird. Dieses Malonatradikal reagiert dann mit dem Heteroarom zu der radikalischen Zwischenstufe 1. Die zweite Halbreaktion beginnt mit der Oxidation des Opferreagenz, in der Regel ein Amin, durch das photogenerierte Loch im höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO). Dies führt zur Bildung des Aminradikalkations und zur Übertragung des extrahierten Elektrons auf das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) des Katalysators. Der Reaktionszyklus wird geschlossen durch den Elektronentransfer von der radikalischen Zwischenstufe 1 auf das oxidierte Aminradikal und die Bildung der kationischen Zwischenstufe 2, die unter Protonenabgabe zum Endprodukt reagiert.

Um den Elektronentransfer vom Photokatalysator auf das Halogenid gezielt zu untersuchen, wurde zuerst die lichtinduzierte Dehalogenierung von Halogenketonen betrachtet. Dabei wurden Photokatalysatoren der Serie 1 und Diisopropylethylamin (DIPEA) als elektronen anbietendes Opferreagenz (Abbildung 3a und Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen) eingesetzt. Unter Bestrahlung mit einer Haushaltsenergiesparlampe (23 W) wurde die höchste Reaktionsgeschwindigkeit (Abbildung 3b) und die vollständige Umwandlung innerhalb einer Stunde mit einer niedrigen Katalysatorkonzentration (1 Mol%) durch Th-BT-Th erreicht, gefolgt von Ph-BT-Ph und BT-Ph. Um den in Abbildung 3a dargestellten Elektronentransfer zu bestätigen, wurden Fluoreszenzlöschungsexperimente mit Photokatalysatoren der Serie 1 durchgeführt (Abbildung S1–S3). Es



**Abbildung 3.** (a) Reaktionsmechanismus der lichtinduzierten Dehalogenierung von Halogenketonen. (b) Debromierungsrate von  $\alpha$ -Bromacetophenon als Modells substrat unter Einsatz von als Photokatalysatoren der Serie 1. (c) HOMO- und LUMO-Energien und (d) UV/Vis-Absorptionsspektren der NOHs in Serie 1.  $R_1, R_2$ : H, Aryl, Carboxylat.

zeigte sich, dass die Fluoreszenz der NOHs durch Zugabe von DIPEA allmählich gelöscht wurde, während die Zugabe von Diethylbrommalonester die Fluoreszenz nicht beeinflussen konnte. Ein weiteres Kontrollexperiment zeigte, dass ohne DIPEA kein Produkt erhalten wurde (Nr. 2, Tabelle S1). Somit kann für die NOH-basierten Systeme das angeregte Elektron ohne den Einsatz des elektronen anbietenden Opferreagenz nicht auf Diethylbrommalonester übertragen werden. Das Elektron sollte demnach vom Opferreagenz stammen und aus diesem durch das photogenerierte Loch oxidativ extrahiert werden. Ähnliche lichtinduzierte Elektronentransfermechanismen wurden für polymerbasierte Systeme als Photokatalysatoren nachgewiesen.<sup>[6a,b,e,12]</sup>

Wie in Abbildung 3c gezeigt, konnten die Redoxpotentiale der NOHs aus den HOMO- und LUMO-Energien bestimmt werden. Ph-BT weist zwar das höchste Oxidations- und Reduktionspotential ( $-1.35$  V und  $+1.83$  V gegen SCE) auf, erzielte jedoch nicht die höchste Reaktionsgeschwindigkeit innerhalb der Serie 1. Dies könnte durch die Tatsache erklärt werden, dass die Redoxpotentiale von allen drei Katalysatoren generell ausreichend für die Oxidation von DIPEA ( $+0.52$  V gegen SCE) und die Reduktion von  $\alpha$ -Bromacetophenon ( $-0.99$  V gegen SCE) waren. Die höchste katalytische Aktivität von Th-BT-Th wurde hier eher durch seinen breiteren Absorptionsbereich im sichtbaren Bereich bis zu  $550$  nm verursacht, während Ph-BT und Ph-BT-Ph hauptsächlich im UV und blauen Bereich absorbieren (Abbildung 3d). Die Resultate zeigten dass die spezifische D-A-Struktur von Th-BT-Th vorteilhafter für die Konstruktion von Photokatalysatoren für Anwendungen mit sichtbarem Licht war.

Zur Vervollständigung des Reaktionszyklus der photokatalytischen intermolekularen C-H-Funktionalisierung wurde dann die Umsetzung von 3-Methylindol mit Diethyl-

brommalonat in Gegenwart von als Photokatalysatoren der Serie 2 untersucht (Abbildung S4). Eine blaue LED-Lampe ( $460$  nm,  $1.2$  W cm $^{-2}$ ) wurde als Lichtquelle verwendet. Im Unterschied zur Dehalogenierung wurde hier Triphenylamin anstelle von DIPEA eingesetzt, um die Protonabstraktion durch das Diethylmalonatrakidradikal zu vermeiden und dadurch die Ausbeute zu erhöhen.<sup>[11]</sup> Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Alle drei NOHs konnten die Reaktionen mit hohem Umsatz und Ausbeute katalysieren. Darunter stach Th-BT-Th wieder als der effizienteste Photokatalysator innerhalb Serie 2 für die Modellreaktion (Nr. 2) hervor. Die überlegene katalytische Effizienz von Th-BT-Th entsprach auch seinem Redoxpotential, um sowohl die Reduktion von Diethylbrommalonat ( $E_{red.} = -1.0$  V gegen SCE) als auch die Oxidation von Triphenylamin ( $E_{oxi.} = +0.89$  V gegen SCE) in Gang zu bringen. Th-BO-Th ( $E_{oxi.} = +1.24$  V gegen SCE) und Th-BS-Th ( $E_{oxi.} = +1.02$  V gegen SCE) haben zwar hohe Oxidationspotentiale, doch ihre Reduktionspotentiale erscheinen mit  $-1.06$  V und  $-1.08$  V (gegen SCE) unzureichend, um Diethylbrommalonat zu reduzieren. Dies weist darauf hin, dass der reduktive

**Tabelle 1:** Photokatalytische C-H-Funktionalisierung von elektronenreichen Heteroarenen durch Diethylbrommalonat mit NOHs als Katalysatoren.<sup>[a]</sup>

		<chem>R1-C(=O)-CH(R2)-Br + Br-C(=O)-CH2-C(=O)-OEt</chem> $\xrightarrow[\text{N}(\text{Ph})_3]{\text{NOH, DMF, RT, } h\nu}$				
Nr.	Kat.	Substrat	Produkt	Zeit [h]	Ums. [%] <sup>[b]</sup>	Ausb. [%] <sup>[c]</sup>
1	Th-BO-Th			15	> 99	82
2	Th-BT-Th			0.75	> 99	86
3	Th-BS-Th			14	> 99	85
4	Th-BT-Th			2	> 99	78
5	Th-BT-Th			2	> 99	87
6	Th-BT-Th			1	> 99	90
7	Ph-BT			6	0	–
8	Ph-BT-Ph			6	20	5

[a] Reaktionsbedingung: 1 Äquiv. (0.38 mmol) Heteroarene, 2 Äquiv. Diethylbrommalonat, 2 Äquiv. 4-Methoxy-N,N-diphenylanilin, 1 Mol-% Photokatalysator in 2.5 mL DMF, blaue LED ( $\lambda = 460$  nm). [b] Umsatz bestimmt durch GC-MS. [c] Ausbeute an chromatographisch isoliertem Produkt.

Halbzyklus geschwindigkeitsbestimmend sein könnte. Die HOMO- und LUMO-Energien der NOHs und die Reduktions- und Oxidationspotentiale der Substrate und des Opferreagenz sind in Abbildung 4a gezeigt. Darüber hinaus konnte durch den Einsatz von BT-Ph und Ph-BT-Ph als Ka-

dukt erhalten werden. Anscheinend war das Oxidationspotential von Th-BT-Th nicht ausreichend, um 4-Nitro-*N,N*-diphenylanilin zu oxidieren, sodass die Übertragung des Elektrons von dem Amin auf das HOMO des Katalysators unmöglich war (Abbildung 4a).

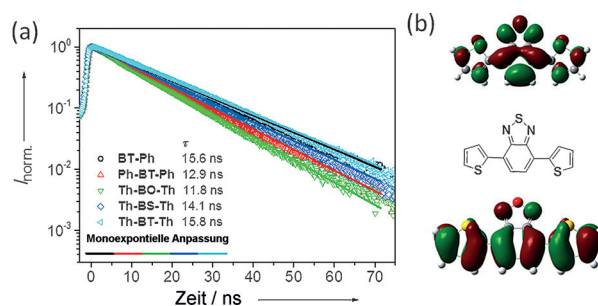
Weiterhin wurden die beiden Triphenylaminderivate 4-Methyl-*N,N*-diphenylanilin ( $E_{\text{oxi}} = +0.82$  V gegen SCE) und 4-Methoxy-*N,N*-diphenylanilin ( $E_{\text{oxi}} = 0.74$  V gegen SCE) eingesetzt, um den Elektronentransfer von der radikalischen Zwischenstufe auf das oxidierte Amin zu manipulieren. Wie in Abbildung 4b dargestellt, waren die Reaktionen mit 90 min und 360 min Dauer langsamer als beim Einsatz von Triphenylamin ( $E_{\text{oxi}} = +0.89$  V gegen SCE) mit 45 min. Ähnliche Beobachtungen konnten auch mit Th-BO-Th oder Th-BS-Th als Photokatalysator oder mit verschiedenen Substraten beobachtet werden (Abbildung S5 und S6). Die Resultate zeigten, dass der in Abbildung 2 dargestellte Elektronentransfer die Hauptelektronentransferroute sein sollte. Andere Möglichkeiten für einen direkten Elektronentransfer von der radikalischen Zwischenstufe oder eventuell von Indol auf das Loch sollten eher eine untergeordnete Rolle innerhalb des Katalysezyklus spielen. Für die Oxidation der radikalischen Zwischenstufe 1 zur oxidierten kationischen Zwischenstufe 2 wurde ein Potential von  $-0.34$  V gegen SCE berechnet (Abbildung S12), was das Radikalkation von Triphenylamin zum stärksten Oxidationsmittel mit einem theoretischen Überpotential von  $1.23$  V machen könnte.

Zeitaufösende Photolumineszenzspektroskopie ergab Fluoreszenzlebensdauern von ca. 12 bis 16 ns für alle NOHs, die auf langlebige photogenerierte Exzitonen für beide Serien hindeuten (Abbildung 5a). Darüber hinaus konnten zwei Tendenzen beobachtet werden: 1) Serie 2 mit breiten Ab-

**Abbildung 4.** (a) HOMO- und LUMO-Energien der Serie 2 und Redoxpotentiale von Substraten und Opferreagenz. (b) Vergleich der Reaktionsdauer mit verschiedenen Triphenylamin-haltigen Opferreagenzien unter Einsatz von Th-BT-Th als Katalysator.

talsator entweder keine oder eine sehr geringe Ausbeute des Produkts erhalten werden (Nr. 7 und 8). Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Absorption des Katalysators im sichtbaren Bereich essentiell ist. Es lohnt sich zu erwähnen, dass die katalytische Effizienz von Th-BT-Th für die gleichen Photoredoxreaktionen vergleichbar ist mit derjenigen etablierter Übergangsmetall-Photokatalysatoren wie  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ .<sup>[13]</sup>

Um weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus zu erhalten und den genauen Elektronentransferweg im Katalysezyklus zu bestimmen, wurde die Rolle des Opferreagenz untersucht. In der Literatur wurde berichtet, dass die Opferreagenzien durch Basen ersetzt werden könnten, um die als Nebenprodukt entstandenen Wasserstoffhalogenide zu neutralisieren.<sup>[14]</sup> Jedoch führte der Einsatz von  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{CsCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{KHCO}_3$  als Base für unser System zu keinem Umsatz von 3-Methylindol. Damit wurde bestätigt, dass das eingesetzte Amin nicht nur als Base, sondern sehr wahrscheinlich auch als Elektronenvermittler fungiert. Das Elektron wurde hier von der radikalischen Zwischenstufe 1, die nach der C-H-Funktionalisierung von 3-Methylindol mit dem Malonesterradikal entstand, auf das photogenerierte Loch des Photokatalysators zurückübertragen (Abbildung 2). Um diese Vermutung zu überprüfen, wurden 4-Nitro-*N,N*-diphenylanilin mit einem Oxidationspotential von  $+1.15$  V (gegen SCE) als Opferreagenz eingesetzt. Mit Th-BT-Th ( $E_{\text{oxi}} = +1.2$  V gegen SCE) als Photokatalysator konnte kein Pro-



**Abbildung 5.** (a) Fluoreszenzabklingkurven der NOHs. (b) HOMO (unten) und LUMO (oben) von Th-BT-Th (berechnet auf dem B3LYP/6-31G\*-Niveau).

sorptionen im sichtbaren Bereich erzielte höhere Reaktions-effizienz als Serie 1 mit Absorptionen vor allem im UV-Bereich; 2) Th-BT-Th mit der längsten Fluoreszenzlebensdauer von 15,8 ns zeigte die höchste Effizienz bei der photokatalytischen Reaktion (Abbildung S13). Rechnungen unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie (DFT) auf dem B3LYP/6-31G\*-Niveau ergaben, dass die Elektronendichten für das HOMO und LUMO von Th-BT-Th hauptsächlich auf den Elektronen-anbietenden Thiopheneinheiten bzw. auf der Elektronen-anziehenden Benzothiadiazoleinheit lokalisiert sind (Abbildung 5b). Das zeigt deutlich, dass die D-A-Mo-

leküle längere Exzitonlebensdauern aufweisen könnten. Im Vergleich dazu haben Oligomere nur auf Basis von Elektronendonoreinheiten wie Thiophen in der Regel viel kürzere Fluoreszenzlebensdauer ( $< 1$  ns).<sup>[15]</sup> Diese Beobachtungen bestätigten weiterhin, dass alle drei Parameter – Absorptionsbereich, geeignete Bandenergien und lange Lebensdauer der Exzitonen – für effiziente katalytische Reaktionen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht für die NOHs verbindlich sind.

Niedermolekulare organische Halbleiter (NOH) auf D-A-Basis wurden als eine neue Klasse von metallfreien, rein organischen photokatalytischen Systemen mit einstellbarem Absorptionsbereich, definierten und ausreichenden energetischen Bandstrukturen und langer Exzitonlebensdauer entwickelt. Die photokatalytische Aktivität konnte durch die Kombination von Elektronendonator und -akzeptor in der Molekülstruktur kontrolliert werden. Anhand der intermolekularen C-H-Funktionalisierung von elektronenreichen Heteroarenen mit Malonaten als Modellreaktion konnte das Konstruktionsprinzip der NOHs demonstriert werden. Bezüglich ihrer katalytischen Effizienz waren die NOHs vergleichbar mit aktuellen Übergangsmetallkomplexen wie  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ . Darüber hinaus zeigte der mechanistische Einblick in den lichtinduzierten Elektronentransfer zwischen dem organischen Photokatalysator, Substrat und Opferreagenz, dass nicht nur das genau eingestellte Redoxpotential des Photokatalysators, sondern auch das Oxidationspotential der Amin-basierten Opferreagenz die katalytische Effizienz steigern konnte. Mit ihrem definierten Absorptionsbereich, steuerbaren Redoxpotential und langlebigen photogenerierten Exzitonen könnten sich die NOHs als eine vielversprechende Klasse von metallfreien Photokatalysatoren für organische Reaktionen unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht anbieten.

## Danksagung

Wir danken der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung. L.W., W.H. und R.L. danken dem China Scholarship Council (CSC) für Promotionsstipendien.

**Stichwörter:** C-H-Funktionalisierung · Metallfreie Katalysatoren · Niedermolekulare organische Halbleiter · Photokatalyse · Sichtbares Licht

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9783–9787  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 9935–9940

- [1] a) D. Ravelli, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 97–113; b) K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9785–9789; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9969–9974; c) J. Xuan, W. J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6828–6838; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6934–6944; d) J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102–113; e) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363; f) D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, *322*, 77–80; g) J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756.

- [2] a) S. Ventre, F. R. Petronijevic, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5654–5657; b) J. D. Cuthbertson, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2015**, *519*, 74–77; c) E. L. Tyson, M. S. Ament, T. P. Yoon, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2046–2050; d) L. R. Espelt, I. S. McPherson, E. M. Wiensch, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2452–2455; e) J. D. Nguyen, E. M. D'Amato, J. M. R. Narayanam, C. R. J. Stephenson, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 854–859; f) C. J. Yao, Q. Sun, N. Rastogi, B. König, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 2935–2938; g) E. Brachet, T. Ghosh, I. Ghosh, B. König, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 987–992; h) R. Brimiouille, D. Lenhart, M. M. Maturi, T. Bach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3872–3890; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 3944–3963.
- [3] a) Q. M. Kainz, C. D. Matier, A. Bartoszewicz, S. L. Zultanski, J. C. Peters, G. C. Fu, *Science* **2016**, *351*, 681–684; b) S. Paria, O. Reiser, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 2477–2483.
- [4] a) S. P. Pitre, C. D. McTiernan, H. Ismaili, J. C. Scaiano, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2530–2535; b) M. Neumann, S. Fuldner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 951–954; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 981–985; c) K. Ohkubo, K. Mizushima, R. Iwata, K. Souma, N. Suzuki, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 601–603; d) S. P. Pitre, C. D. McTiernan, H. Ismaili, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13286–13289; e) K. Ohkubo, T. Kobayashi, S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8652–8655; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8811–8814; f) D. P. Hari, P. Schroll, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2958–2961; g) D. J. Wilger, N. J. Gesmundo, D. A. Nicewicz, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 3160–3165.
- [5] a) Y. Lin, Y. Li, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4245–4272; b) A. Mishra, P. Bäuerle, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2020–2067; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2060–2109.
- [6] a) F. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16299–16301; b) F. Su, S. C. Mathew, L. Möhlmann, M. Antonietti, X. Wang, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 657–660; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 683–686; c) X. Wang, S. Blechert, M. Antonietti, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1596–1606; d) F. Vilela, K. Zhang, M. Antonietti, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7819–7832; e) K. Zhang, D. Kopetzki, P. H. Seeberger, M. Antonietti, F. Vilela, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1432–1436; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 1472–1476; f) N. Kang, J. H. Park, K. C. Ko, J. Chun, E. Kim, H. W. Shin, S. M. Lee, H. J. Kim, T. K. Ahn, J. Y. Lee, S. U. Son, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6228–6232; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 6348–6352; g) K. Zhang, Z. Vobecka, K. Tauer, M. Antonietti, F. Vilela, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11158–11160; h) S. Ghasimi, S. Prescher, Z. J. Wang, K. Landfester, J. Yuan, K. A. I. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14549–14553; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14757–14761; i) M. Baar, S. Blechert, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 526–530.
- [7] a) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80; b) J. Zhang, G. Zhang, X. Chen, S. Lin, L. Möhlmann, G. Dolega, G. Lipner, M. Antonietti, S. Blechert, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3183–3187; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3237–3241; c) Y. Wang, X. Wang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 68; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 70; d) R. S. Sprick, J.-X. Jiang, B. Bonillo, S. Ren, T. Ratvijitvech, P. Guiglion, M. A. Zwijnenburg, D. J. Adams, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3265–3270; e) Y. Zheng, L. Lin, B. Wang, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12868–12884; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13060–13077; f) R. S. Sprick, B. Bonillo, R. Clowes, P. Guiglion, N. J. Brownbill, B. J. Slater, F. Blanc, M. A. Zwijnenburg, D. J. Adams, A. I. Cooper, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1792–1796; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1824–1828.
- [8] a) I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725–728; b) C. D. McTiernan, S. P. Pitre, J. C. Scaiano, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4034–4039.

- [9] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926–952.
- [10] J.-L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 17–19.
- [11] L. Furst, B. S. Matsuura, J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3104–3107.
- [12] a) Z. J. Wang, S. Ghasimi, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 6265–6270; b) R. Li, Z. J. Wang, L. Wang, B. C. Ma, S. Ghasimi, H. Lu, K. Landfester, K. A. I. Zhang, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1113–1121.
- [13] Siehe Lit. [11].
- [14] D. A. Nagib, D. W. C. MacMillan, *Nature* **2011**, *480*, 224–228.
- [15] M. Belletete, L. Mazerolle, N. Desrosiers, M. Leclerc, G. Durocher, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8587–8597.

Eingegangen am 19. April 2016  
Online veröffentlicht am 5. Juli 2016