

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: PD. Dr. habil. Esteban Mejía

Ihr Name: Phung Phan Huyen Quyen

(E-Mail: q.phung@outlook.com)

Thesis title: Phenazines as Organic Photoredox Catalysts for Photoreduction and Photooxidation.

Deutsche Zusammenfassung

Diese Dissertation befasst sich mit der Entwicklung und Untersuchung der photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften von 5,10-Dihydrophenazin-Derivaten, die Heterocyclen als Substituenten tragen. Diese Derivate wurden anschließend als homogene organische Photoredox-Katalysatoren für die dehalogenativen Arylhalogenide und radikalische Zyklisierungsreaktionen unter Bestrahlung eingesetzt. Neben ihren neutralen Formen erregten auch ihre radikalischen Kationen Aufmerksamkeit für die Verwendung als Photokatalysatoren unter sichtbarer Lichtbestrahlung. Der Einsatz des angeregten Zustands radikalischer Kationen als potentes Photooxidationsmittel für die oxidative Csp³-H-Cyanisierung tertiärer Amine wurde untersucht. Darüber hinaus wurde der Reaktionsmechanismus mit Hilfe der EPR-Spektroskopie für weitere Analysen aufgeklärt.

Andererseits war die Verwendung von 5,10-Dihydrophenazin als heterogener Photoredox-Katalysator ein weiterer Schwerpunkt unserer Forschung. Wir heterogenisierten 5,10-Dihydrophenazin mit zwei verschiedenen Vernetzern über eine Friedel-Crafts-Reaktion und charakterisierten die resultierenden Materialien anschließend mit verschiedenen Methoden. Darüber hinaus wurde das poröse organische Polymer, das 5,10-Dihydrophenazin in seiner Matrix enthält, für die oxidative Csp³-H-Funktionalisierung von tertiären Aminen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht eingesetzt. Dieses Material zeigte seine Wirksamkeit bei photochemischen Reaktionen mit verschiedenen Prä-Nukleophilen wie Nitromethan, Trimethylsilylcyanid und Dimethylmalonat.

Englisch Zusammenfassung

This dissertation is focused on the development and investigation of photophysical and electrochemical properties of 5,10-dihydrophenazine derivatives bearing heterocyclic as substituents. These derivatives were subsequently employed as homogeneous organic photoredox catalysts for the dehalogenative aryl halides and radical cyclization reactions under irradiation. In addition to their neutral forms, their radical cations also attracted attention for the utilization as photocatalysts under visible light irradiation. The employment of the excited state of radical cations as a potent photooxidant for the oxidative Csp³-H cyanation of tertiary amines was investigated. Furthermore, the reaction mechanism was elucidated using EPR spectroscopy for further analysis. On the other hand, the utilization of 5,10-dihydrophenazine as a heterogeneous photoredox catalyst was another focus of our research. We heterogenized 5,10-dihydrophenazine with two different cross-linkers via a Friedel-Crafts reaction, and subsequently characterized the resulting materials using various methods. Moreover, the porous organic polymer incorporating 5,10-dihydrophenazine within its matrix was applied in oxidative Csp³-H functionalization of tertiary amines upon visible light irradiation. This material demonstrated its efficacy in photochemical reactions with various pre-nucleophiles such as nitromethane, trimethylsilyl cyanide, and dimethyl malonate.