

ABSTRACT

The most important goal of current chemistry research is to provide green and sustainable routes to compounds of interest. One way of addressing this is the use of abundant and inexpensive sources of energy to drive reactions, with the prime example being visible light in photoredox catalysis. One recent promising approach is the use of heterobimetallic catalysts where two metals work in a cooperative fashion to achieve the desired transformation. However, very little is known about the exact mechanism of cooperativity. This is due to a lack of heterobimetallic compounds that can be fine-tuned to obtain very specific answers regarding for example spatial design of the catalyst in question.

In this work, [2.2]paracyclophane (PCP) is presented as a new platform on which to build distance-variable heterobimetallic complexes. PCP has been described as a “super-atom” molecule for its unique ability to hold up to 16 substituents in a precise spatial relationship to each other. By using PCP as a platform, it is shown that a range of defined heterobimetallic complexes can be designed and prepared (Figure 1.1). The methods necessary for the synthetic transformations are developed and investigated for their broader synthetic applicability.

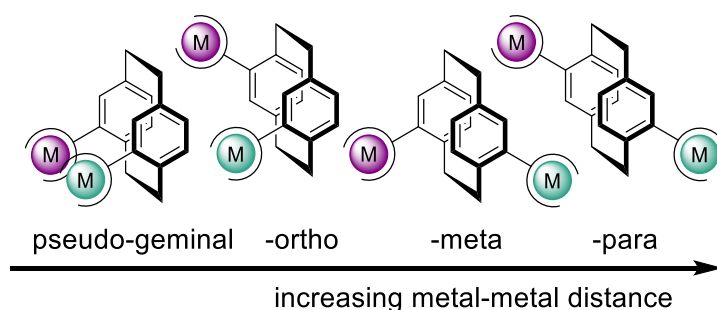


Figure 1.1. Distance modulation of two catalytic metal centers.

To demonstrate the potential of these complexes as catalysts, Au/Ru heterobimetallic complexes are evaluated regarding their performance in a dual photoredox catalytic arylyative Meyer-Schuster rearrangement reaction. This reaction provides a very convenient and sustainable access α -arylated enones, an important building blocks for pharmaceutical relevant compounds.

KURZFASSUNG

Eines der wichtigsten Ziele der modernen Chemie ist die Entdeckung grüner und nachhaltiger Syntheserouten. Eine Möglichkeit dieses Ziel zu erreichen besteht in der Verwendung günstiger und gut verfügbarer Energiequellen, um eine Reaktion voranzutreiben. Hierbei stellt sichtbares Licht ein Paradebeispiel dar. In den letzten Jahren haben sich dafür heterobimetallische Katalysatoren, in denen die beiden enthaltenen Metallatome kooperativ miteinander arbeiten, als besonders geeignet erwiesen. Jedoch ist bis jetzt sehr wenig über den exakten Mechanismus der Kooperativität bekannt. Dies liegt nicht zuletzt an der geringen Verfügbarkeit und Einstellbarkeit der bekannten Heterobimetallkomplexe, was zur Beantwortung spezifischer Fragestellungen hinsichtlich der räumlichen Anordnung der Metallatome notwendig wäre.

In dieser Arbeit wird das [2.2]Paracyclophan (PCP) als neuartige Plattform vorgestellt, auf der distanzvariable Heterobimetallkomplexe aufgebaut werden können. PCP wurde als Superatom bezeichnet, da es die einzigartige Eigenschaft besitzt bis zu 16 Substituenten in einer präzisen räumlichen Struktur zueinander zu fixieren. Mithilfe des PCP wird gezeigt, dass eine Reihe von definierten Heterobimetallkomplexen entworfen und synthetisiert werden kann. Die dazu notwendigen Methoden für die synthetischen Transformationen werden entwickelt und auf ihre generelle synthetische Anwendbarkeit hin untersucht.

Um das Potential der hergestellten Komplexe als Katalysatoren zu demonstrieren, werden die Au/Ru Heterobimetallkomplexe hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit in einer dual photoredoxkatalysierten arylierenden Meyer-Schuster-Umlagerungsreaktion getestet. Diese Reaktion bietet einen einfachen und nachhaltigen Zugang zu α -arylierten Enonen, die ein wichtiger Baustein für die Synthese von pharmazeutisch relevanten Verbindungen sind.

CONTENTS

1 INTRODUCTION	1
1.1 [2.2]PARACYCLOPHANE	1
1.1.1 Introduction	1
1.1.2 Applications of PCP	4
1.1.3 Pyridyl PCP	8
1.2 PHOTOREDOX CATALYSIS.....	11
1.2.1 Introduction	11
1.2.2 Mechanisms of Photoredox Catalysis	12
1.2.3 Dual Photoredox Catalysis.....	15
2 AIM OF THIS WORK	19
3 MAIN PART	21
3.1 STRATEGY	21
3.1.1 Roadmap towards Heterobimetallic Complexes.....	21
3.2 DIFFERENTIATION AND SYNTHESIS OF HETERODISUBSTITUTED PCPs	26
3.2.2 Conclusions.....	31
3.3 PCP TRIFLUOROBORATES IN SUZUKI CROSS-COUPLING.....	32
3.3.1 Cross-Coupling of PCP.....	32
3.3.2 Synthesis of PCP Trifluoroborates.....	41
3.3.3 Suzuki Cross-Coupling of PCP Trifluoroborates	43
3.3.4 Conclusions.....	51
3.4 PCP-PORPHYRIN CONJUGATES.....	52
3.4.1 Introduction to Porphyrins.....	52
3.4.2 Synthetic Access to Porphyrins on PCP.....	53