



In situ Überwachung photokatalytischer Prozesse mit polymeren Kohlenstoffnitrid-Dünnschichtfilmen

Bastian Dauth, Paolo Giusto, Burkhard König, und Ruth M. Gschwind*

Abstract: Polymere Kohlenstoffnitridmaterialien sind aufgrund ihrer Anregung mit sichtbarem Licht zunehmend in den Mittelpunkt der heterogenen Photokatalyse gerückt. In dieser Arbeit berichten wir über die Verwendung von Kohlenstoffnitrid beschichteten NMR-Röhrchen in Kombination mit in situ Beleuchtung, die zur detaillierten Aufklärung photokatalytischer Reaktionsprozesse beitragen. Zunächst verwenden wir die mit Kohlenstoffnitrid beschichteten *Crimp-Vials* als Photoreaktoren für die photokatalytische Fluorierung unaktivierter C(sp³)-H Bindungen mit sichtbarem Licht, die jeweils mäßige bis ausgezeichnete Ausbeuten liefern und über mehrere Zyklen wiederverwendet werden können. Zudem wurden Kohlenstoffnitrid-beschichtete NMR-Röhrchen als Photoreaktor verwendet, indem sie mit einer optischen Glasfaser gekoppelt und direkt im Inneren des Spektrometers bestrahlt werden. Diese Methode ermöglicht es, Reaktionen mittels in situ NMR-Spektroskopie zu detektieren und reaktive Intermediate nachzuweisen, die in konventionellen Analysemethoden schwer nachzuweisen sind. Dieses Konzept bietet erhebliche Vorteile für die Untersuchung komplexer photokatalytischer Mechanismen und erspart den Einsatz zusätzlicher Analysemethoden für den Nachweis reaktiver Intermediate.

Die heterogene Photokatalyse hat in den letzten Jahren zunehmend an Aufmerksamkeit in einer Vielzahl wertvoller, lichtinduzierter organischen Reaktionen gewonnen.^[1] Trotz zahlreicher synthetischer Anwendungen wie Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Heteroatom-Kupplungen,^[2] Zyklisierungen,^[3] Reduktionen,^[4] und Oxidationen,^[5] bleibt die Entwicklung und das Verständnis heterogener Reaktionsprozesse eine anspruchsvolle Aufgabe. Im Allgemeinen werden die meisten heterogenen photokatalytischen Reaktionen durch ex situ Probeentnahme und anschließender Analyse mit verschiedenen spektroskopischen Methoden wie HPLC, GC-MS, FTIR usw. untersucht.^[6] Dennoch sind diese Methoden bei Reaktionen mit heterogenen Photoka-

talysatoren hinsichtlich der Detektion reaktiver intermediärer Spezies begrenzt und erfordern zusätzliche präparative Verfahren, bevor detaillierte mechanistische Studien durchgeführt werden können. Um diese Herausforderungen zu bewältigen, berichteten Mills und O'Rourke über die erste NMR-Online-Überwachung eines heterogenen photokatalytischen Systems, bei dem das NMR-Röhrchen sowohl als Reaktionsgefäß als auch als analytisches Werkzeug verwendet wurde.^[7,8] Dabei wurde die Oberfläche des NMR-Röhrchens mit einer Sol-Gel-Paste aus TiO₂-Nanopartikel als Photokatalysator beschichtet, um die simultane Bestrahlung und Anregung des TiO₂-Films direkt im Inneren des NMR-Spektrometers zu gewährleisten. Erstmals wurde die photokatalytische Oxidation von Toluol im NMR-Spektrometer detektiert, indem ein mit Halbleiter beschichtetes NMR-Röhrchen für die Untersuchung des Reaktionsprozesses verwendet wurde. In den folgenden Jahren wurde das innovative Design durch die Verwendung einer optischen Glasfaser verbessert, die den beschichteten Photokatalysator von innen (in situ) beleuchtet und aktiviert.^[9] Trotz der umfangreichen Anwendung in verschiedenen mechanistischen Studien sind TiO₂ und mit TiO₂-dotierte Photokatalysatoren derzeit die einzigen verfügbaren beschichteten heterogenen Photokatalysatoren.^[10] Allerdings macht es die große Bandlücke von TiO₂ unmöglich, photoinduzierte Reaktionen mit sichtbarem Licht zu detektieren.^[11] Bisher fehlen photoinduzierte, wiederverwendbare heterogene Systeme, die für NMR-spektroskopische Untersuchungen mit sichtbarem Licht eingesetzt werden können. Allgemein ist bekannt, dass im Vergleich zu UV-Licht die meisten Bindungen in organischen Molekülen direkt gespalten werden. Um das zu verhindern, werden durch sichtbares Licht vermittelte Photokatalysatoren eingesetzt, die energiearmes Licht absorbieren, um stabile und langlebige photoangeregte Zustände zu erzeugen, die effiziente und selektive chemische Transformationen unter milden Bedingungen ermöglichen.^[12] Polymere Kohlenstoffnitride (pCN) sind kovalente Halbleiter, die in den letzten Jahren aufgrund ihrer photokatalytischen Aktivität im sichtbaren Wellenlängenbereich viel Aufmerksamkeit erregt haben. Nach dem erfolgreichen Einsatz als organischer Photokatalysator bei der Wasser-

[*] B. Dauth, Prof. B. König, Prof. R. M. Gschwind
Institut für Organische Chemie, Universität von Regensburg,
Regensburg 93053, Deutschland
E-mail: ruth.gschwind@chemie.uni-regensburg.de
Dr. P. Giusto
Institut für Kolloidchemie, Max-Planck-Institut für Kolloid- und
Grenzflächenforschung, Potsdam 14476, Deutschland

© 2024 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

stoffherstellung,^[13] wurden die Anwendungsbereiche des Katalysators erheblich ausgebaut, und weitere wichtige Reaktionen wie die selektive Monoxidoxidation^[14] sowie die Halogenoxidation konnten erschlossen werden.^[15] Zudem entwickelten Giusto, Antonietti et al. in den letzten Jahren ein innovatives Verfahren, bei dem mit Hilfe von chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) äußerst homogene polymere Kohlenstoffnitrid-Dünnschichten (pCN) auf großflächige und formunabhängige Gefäße aufgetragen werden können.^[16,17] Bei dieser Synthesemethode erfolgt die quantitative Sublimation, gefolgt von einer anschließenden Polymerisation des Vorläufers in der Gasphase bei Temperaturen von 550 °C, wodurch sich der polymere Katalysator an der gewünschten Oberfläche ablagert.^[16] Der erzeugte pCN-Film zeichnet sich durch bemerkenswerte Eigenschaften aus, darunter hervorragende mechanische, optische, elektronische, oberflächenaktive und photokatalytische Merkmale.^[18] Diese einzigartigen Eigenschaften ermöglichen ein breites Spektrum an Anwendungsgebieten für pCN-Filme, darunter die Optoelektronik,^[19] die Membrantrennung^[20] und die Photokatalyse.^[17]

Um heterogene Photokatalyseprozesse mit sichtbarem Licht mittels NMR-Spektroskopie zu detektieren, präsentieren wir eine innovative Methode, bei der nanometerdicke pCN-Filme auf NMR-Röhrchen aufgetragen werden. Diese Technik ermöglicht sowohl die gleichzeitige in situ Beleuchtung des Photokatalysators als auch die Anregung mit sichtbarem Licht zur Online-Überwachung der Reaktion innerhalb des NMR-Spektrometers. Dabei wurde zunächst geprüft, ob eine in situ Anregung des pCN-Films innerhalb des NMR-Spektrometers möglich ist. Die Testreaktion umfasst die klassische photokatalytische Oxidation von Benzylalkohol. Darüber hinaus wurde die vielseitige Anwendungsmöglichkeit von pCN-Filmen in der organischen Synthese demonstriert, bei der pCN-Filme als Photokatalysator für die C(sp³)-H Fluorierung von benzyllischen Substraten mit moderaten bis ausgezeichneten Ausbeuten verwendet wurden. Letztlich konnten wir die Reaktion mit Hilfe der mit pCN-beschichteten NMR-Röhrchen in Kombination mit der in situ Beleuchtungsapparatur NMR-spektroskopisch detektieren, wodurch wir mechanistische Einblicke in die photokatalytische C(sp³)-H Fluorierung gewinnen konnten.

Zuerst überprüften wir die in situ Beleuchtung und mögliche Anregung des pCN-Katalysators in Kombination mit unserem NMR-Setup für die zuvor genannte Testreaktion (siehe Abb. 1a). Zu diesem Zweck wurden herkömmliche NMR-Röhrchen durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD) mit dem pCN-Katalysator beschichtet, wodurch ein homogener pCN-Film auf der Innenseite des Röhrchens aufgetragen wird (siehe Hintergrundinformationen 1.4.).^[16,21] Da die katalytische Aktivität signifikant von der Schichtdicke des pCN-Films beeinflusst wird, wurden bevorzugt Schichtdicken von etwa 111 nm aufgetragen, da in dieser Größenordnung erhöhte Ausbeuten und Reaktionsraten bei photokatalytischen Oxidationsreaktionen festgestellt wurden.^[16] Der aufgetragene pCN-Film ist aufgrund seiner charakteristischen gelblichen Farbe und der bei Umgebungslicht auftretende Dünnschichtinterferenz mit bloßem Auge zu erkennen (siehe Abb. 1b). Für die simultane

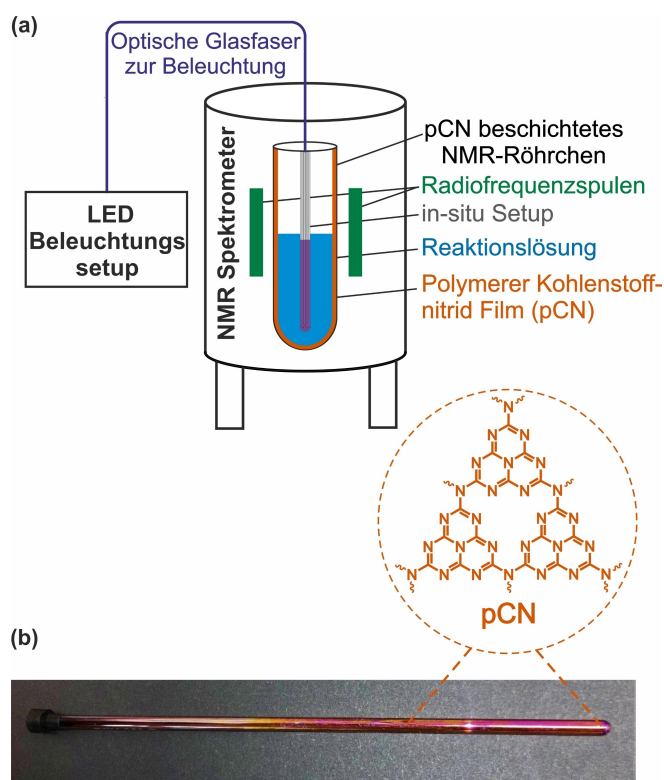


Abbildung 1. (a) Schematische Darstellung des pCN-beschichteten NMR-Röhrchens in Kombination mit der in situ Beleuchtungseinheit. (b) Fotografie des aufgetragenen pCN-Films auf dem NMR-Röhrchen. Die Strukturformel des pCN-Katalysators ist dargestellt.

in situ Beleuchtung und Anregung des beschichteten pCN-Films verwendeten wir unseren selbstentwickelten LED-Glasfaseraufbau, der von der Arbeitsgruppe Gschwind entwickelt wurde (siehe Hintergrundinformationen Abschnitt 2.1).^[22] Dieses Setup gewährleistet eine maximale und gleichmäßige Bestrahlung des pCN-Photokatalysators an den Innenwänden des NMR-Röhrchens. Um die Anwendungsmöglichkeiten des neuen Setups zu demonstrieren, wird die klassische photokatalytische Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd als Standardreaktion demonstriert (siehe Abb. 2a).^[7] Ein Wellenlängenmaximum von 405 nm wurde in Übereinstimmung mit der optischen Bandlücke des Materials (2.88 eV) in unserem LED-Glasfasersystem verwendet.^[23] Es ist zu beachten, dass die Reaktanden in der Reaktionslösung ausschließlich durch Konvektion mit der Katalysatorenoberfläche in Kontakt kommen, da im Inneren des NMR-Spektrometers nicht gerührt werden kann. Daher wird eine Reaktionstemperatur von 40 °C präferiert. Als Lösungsmittel wird deuteriertes Acetonitril (CD₃CN) verwendet, da es ausgezeichneten Eigenschaften zur Sauerstoffbindung aufweist und unter den angegebenen Reaktionsbedingungen chemisch stabil bleibt.^[24]

Vor Beginn der Reaktion wurde CD₃CN mit Sauerstoff gesättigt. Nach 5 Std. in situ Bestrahlung konnte das Produkt in den ¹H NMR -Spektren anhand der charakteristischen chemischen Verschiebungen, der Integrale und der Signalmuster identifiziert werden (siehe Abb. 2b). Dabei konnten

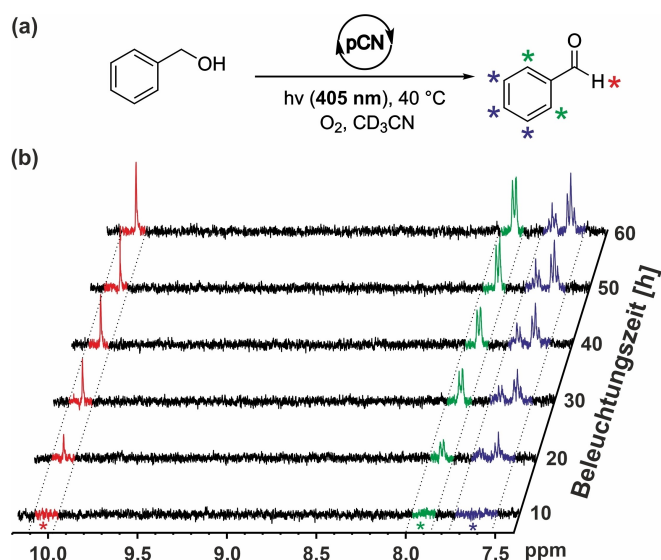


Abbildung 2. Nachweis für die Anregung von pCN-Dünnschichtfilmen in Kombination mit in situ Bestrahlung innerhalb des NMR-Spektrometers. (a) Reaktionsbedingungen für die heterogene photokatalytische Oxidation von Benzylalkohol. (b) Detektierte ^1H NMR-Spektren der photokatalysierten Oxidation von Benzylalkohol in pCN-beschichteten NMR-Röhrchen in Kombination während der in situ Beleuchtung.

keine weiteren Nebenprodukte in den Spektren nachgewiesen werden (siehe Hintergrundinformationen Abb. S8). Diese Kontrollreaktion zeigt, dass die in situ Beleuchtung den pCN-Photokatalysators anregt, wodurch die Bildung des gewünschten Produkts ermöglicht wird. Kontrollexperimente in Abwesenheit des pCN-Films bestätigen, dass der Reaktionsprozess ausschließlich photokatalytisch verläuft (siehe Hintergrundinformationen Abschnitt 2.2). Dadurch können sowohl photochemische Oxidationen als auch thermische Effekte, die durch die Erwärmung des Setups entstehen, als mögliche treibende Kräfte ausgeschlossen werden. Darüber hinaus wurde bestätigt, dass das Vorhandensein des pCN-Films den Shim-Prozess der NMR-Messung nicht beeinträchtigt und eine ausgezeichnete Empfindlichkeit und Auflösung der Spektren gewährleistet (siehe Hintergrundinformationen Abb. S7). Dies ist auf die hohe Homogenität, die geringe Filmdicke und die gute Haftung des pCN-Films an den Wänden innerhalb des NMR-Röhrchens zurückzuführen.^[17] Es ist zu berücksichtigen, dass sowohl die von der Glasfaseroptik erzeugte in situ Lichtintensität als auch die fehlende Konvektion innerhalb des NMR-Spektrometers zu einer geringeren photokatalytischen Effizienz im Vergleich zu stärkeren LED-Lichtquellen (ex situ) führen.^[6] Motiviert von dem erfolgreichen Experiment möchten wir das große Potential von pCN aufgrund seiner außergewöhnlichen Eigenschaften weiterhin für eine Vielzahl möglicher Photoreaktionen demonstrieren. Die Möglichkeit, pCN als homogene Dünnschicht zu produzieren, eröffnet eine Vielzahl neuer und zukunftsorientierte Anwendungsmöglichkeiten mit hoher Effizienz. Um die synthetische Relevanz von pCN-Filmen als Photoinitiator und Photoredox-Katalysator über die Oxidation von Benzylalkoholen^[17] zu verdeutlichen und die Anwendungsmöglichkeiten des pCN-beschichteten

NMR-Setups für mechanistische Studien zu demonstrieren, berichten wir über die direkte Fluorierung von unaktivierten $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ Bindungen unter Verwendung von recycelbaren pCN-beschichteten *Crimp-Vials* als Reaktionsgefäße. Fluorierte Verbindungen finden aufgrund ihrer verbesserten Bio-verfügbarkeit und metabolischen Stabilität vielfältige Anwendungen in Agrochemikalien,^[25] klinischen Radiotraceren,^[26] und Arzneimitteln.^[27] Die in der Literatur beschriebene Radikalchemie zeigt, dass die Funktionalisierung von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ -Bindungen und somit die selektive Abstraktion von Wasserstoffradikalen durch die Bildung elektrophiler oder nukleophiler Radikale ermöglicht wird.^[28] Die Erzeugung elektrophiler Radikale zur selektiven Fluorierung von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ -Bindungen für homogene photokatalytische und photosensibilisierende Systeme wurde ausführlich von Wu, Chen, Lectka, Barham und Tan beschrieben.^[29–32,33] Jedoch bieten heterogene Photokatalysatoren im Gegensatz zu homogenen Systemen erhebliche Vorteile, da sie eine Wiederverwendung und quantitative Rückgewinnung nach jedem Reaktionszyklus ermöglichen. Zudem haftet der pCN-Film als heterogenes Material fest an den Wänden des Photoreaktorgefäßes, so dass keine zusätzlichen Schritte zur Trennung und Aufarbeitung der Reaktionslösung erforderlich sind. Bemerkenswerterweise wurde bisher noch kein heterogener Dünnschichtfilmkatalysator für die direkte $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ Fluorierung verwendet.^[34] Wir stellten die Hypothese auf, dass Kohlenstoffnitrid-Filme ($\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$)^[17] in der Lage sind, SelectFluor® (ein herkömmliches organisches Fluorierungsreagenz in der organischen Synthese) durch einen induzierten Elektronentransfer zu reduzieren. Dieser Elektronentransfer erzeugt reaktive elektrophile N-Radikalkationen, die in der Lage sind, dem Substrat selektiv ein Wasserstoffatom zu abstrahieren.^[29–32] Um diese Hypothese zu bestätigen, verwenden wir die zuvor erwähnte CVD-Methode (siehe Hintergrundinformationen Abschnitt 1.4), um Standard *Crimp-Vials* mit pCN zu beschichten und diese als wiederverwendbare Photoreaktoren einzusetzen (siehe Abb. 3c).^[17] Um potentielle mechanische Schäden an den dünnen pCN-Filmwänden durch den Magnetrührer zu verhindern und gleichzeitig die Konvektion der Reaktanten in der Reaktionslösung zu gewährleisten, kombinieren wir die pCN-beschichteten *Crimp-Vials* mit einem Wippschüttler (100 rpm/min) (siehe Hintergrundinformationen Abschnitt 1.3). Dabei wurde Ethylbenzol als Modells substrat für die photokatalytische $\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}$ Fluorierung in Kombination mit SelectFluor® als Fluorierungsreagenz getestet. Um die Bildung von Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) durch pCN in seinem aktiven Triplet-Zustand zu verhindern, wurde die Reaktion unter anaeroben Bedingungen und mit entgasten MeCN durchgeführt.^[17] Die in der Literatur festgelegten Standardbedingungen für die Monofluorierung mit 2.0 eq. SelectFluor® wurden adaptiert. Unter den beschriebenen Bedingungen konnten wir das Produkt **2a** nach 24 Std. Bestrahlung im pCN-beschichteten *Crimp-Vial* mit einer Ausbeute von 80 % isolieren. Kontrollexperimente haben gezeigt, dass sowohl pCN als Photokatalysator als auch Licht erforderlich sind, um das fluorierte Produkt **2a** zu synthetisieren (siehe Hintergrundinformationen Abschnitt 2.3). Die gemessenen UV/Vis Spektren von Ethylbenzol und SelectFluor® zeigen

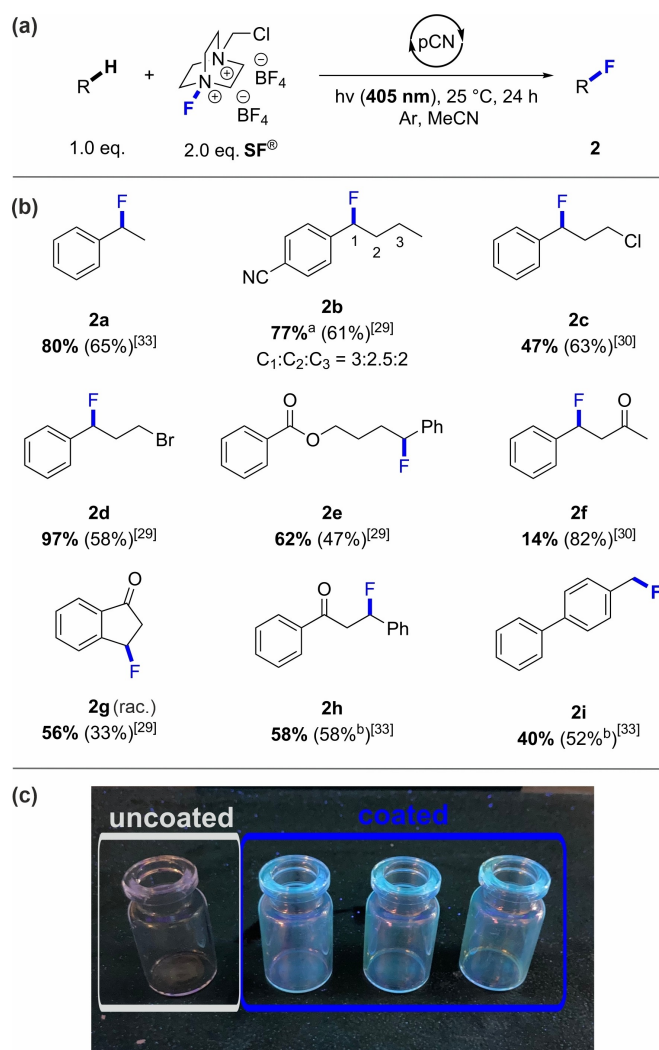


Abbildung 3. Vergleich der Produktausbeuten bei Verwendung von pCN-Filmen als Photokatalysator mit den in der Literatur bekannten Ausbeuten. (a) Die Reaktionsbedingungen für die pCN-photokatalysierte Synthese. (b) Zusammenfassung der getesteten Substrate in den pCN-Crimp-Vials. Die NMR-Ausbeuten wurden mittels ^{19}F NMR unter Verwendung von Trifluortoluol als interner Standard ermittelt. Sofern nicht ausdrücklich angegeben, beziehen sich die gegebenen Ausbeuten auf das monofluorierte Regioisomer. Die in der Literatur bekannten ^{19}F NMR-Ausbeuten sind in Klammern angegeben. ^a Die gegebene Ausbeute entspricht der kombinierten Ausbeute der gebildeten Regioisomere. ^b Die Ausbeute entspricht der angegebenen isolierten Ausbeute. (c) Fotografie der pCN-beschichteten Crimp-Vials unter UV-Licht.

Absorptionen im Wellenlängenbereich unter 280 nm und stützen damit die Ergebnisse der Testreaktionen (siehe Hintergrundinformationen Abb. S13). Anschließend wiederholten wir die Modellreaktion viermal unter identischen Bedingungen mit demselben pCN-beschichtete Crimp-Vial, um die Wiederverwendbarkeit und Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Nach jedem Reaktionszyklus wurde das pCN-beschichtete Reaktionsgefäß mehrfach mit MeCN gespült und anschließend bei 80 °C getrocknet. Die NMR-Ausbeuten für das fluoriierte Produkt **2a** betrugen 80 % und 78 % in den Reaktionszyklen 1 und 4 nach jeweils 24 Std.

Bestrahlung (siehe Hintergrundinformationen Abschnitt 1.5). Das beweist, dass die pCN-beschichteten Reaktionsgefäße mehrfach wiederverwendet werden können, ohne den nanometerdünnen Film zu beschädigen und dadurch die Aktivität des Photokatalysators abnimmt. Weiterhin wurde das Potential unseres pCN-Setups für C(sp³)-H Fluorierungen untersucht, indem weitere benzyli-sche Substrate getestet wurden. Sowohl elektronenarme als auch elektronenreiche Substrate, die Halogene (**2c–d**), Carbonsäureester (**2e**), Ketone (**2f–h**) oder Benzylgruppen (**2i**) enthalten, führten zu moderaten bis exzellenten monofluorierten Produkten mit hoher Selektivität (siehe Abb. 3b). Zusammengefasst gewährleistet die Methode den Transport der Reaktanten an die Fest-Flüssig-Grenzfläche für photokatalytische Redoxprozesse, wodurch letztlich das gewünschte Produkt gebildet wird. Darüber hinaus ermöglicht es die Wiederverwendung der Photoreaktoren für mindestens vier katalytische Reaktionszyklen, ohne signifikante Aktivitätsverluste.

Um weitere Einblicke in den Reaktionsmechanismus der photokatalytischen C(sp³)-H Fluorierung zu gewinnen, verwendeten wir die mit pCN-beschichteten NMR Röhren für die in situ Reaktionsüberwachung im Inneren des NMR-Spektrometers. Wir bereitserwähnt, stellen wir die Hypothese auf, dass die Lichtanregung des pCN-Photokatalysator ($E_{\text{CB}} = -1.32 \text{ V vs SHE}$, $E_{\text{VB}} = +1.56 \text{ V vs SHE}$)^[16] SelectFluor[®] (**I**, $E_{\text{red}} = +0.57 \text{ V vs SHE}$)^[35] durch einen Elektronentransfer (SET) reduziert. Dieser Transfer führt zur Bildung eines aktiver N-Amidylradikale (**II**) und freien Fluoridanionen (siehe Abb. 4a).^[36] Ein anschließender intermolekularer Wasserstoffatomtransfer (HAT) zwischen dem aktiven N-Amidylradikal (**II**) und dem Substrat (**III**) führt zur Generierung eines Phenylradikals (**V**). Der folgende Rückelekttronentransfer führt zur Bildung eines Phenylcarbeniumions (**V**, $E_{\text{ox}} < 0.97 \text{ V vs SHE}$)^[37] wodurch der pCN-Photokatalysator in seinen Grundzustand regeneriert wird. Die Bildung der C(sp³)-F Bindung (**VII**) erfolgt schließlich durch die nukleophile Fluorierung des Carbeniumions (**VI**) mit dem freien Fluoridanion. Zusätzlich ist anzumerken, dass die elektrophile Fluorierung, an der die radikalischen Intermediate (**V**) und (**I**) beteiligt sind, zur weiteren Bildung des gewünschten Produkts (**VII**) führen kann.

Ethylbenzol wurde als Modells substrat für den Nachweis und die Verifizierung des vorgeschlagenen Mechanismus verwendet. Die Online-Reaktionsüberwachung mit ^1H - und ^{19}F NMR -Spektren wurde bei 40 °C durchgeführt, um ausreichende Konvektion der Reaktanten in den mit pCN beschichteten NMR-Röhren zu gewährleisten. Kontroll-experimente ohne den pCN-Film bestätigen einen rein photokatalytischen Reaktionsmechanismus bei 40 °C (siehe Hintergrundinformationen Abschnitt 2.3). Die ^1H - und ^{19}F NMR -Spektren wurden in periodischen Abständen von 5 Minuten aufgezeichnet, um den Fortschritt der Reaktion während der in situ Bestrahlung zu detektieren. Jedes charakteristische Signal wurde basierend auf seiner spezifischen chemischen Verschiebung und der Signalaufspaltung dem jeweiligen Molekül zugeordnet (siehe Hintergrundinformationen Abschnitt 2.4). Mit Beginn der Bestrahlung nimmt die Konzentration von SelectFluor[®] (**I**) kontinuierlich ab,

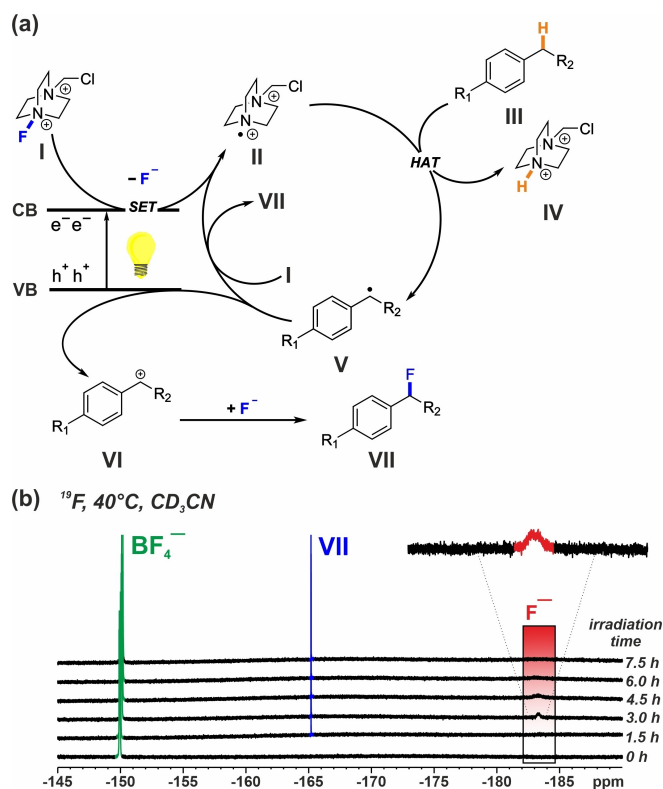


Abbildung 4. (a) Abbildung des vorgeschlagenen Mechanismus für die C(sp³)–H Fluorierung mit pCN als heterogener Photokatalysator. (b) Nachweis von freien Fluoridanionen (F[–]) in den detektierten ¹⁹F{¹H} Spektren bei –183.4 ppm während der in situ Bestrahlung in Kombination mit einem pCN-beschichteten NMR-Röhrchen.

was zur reziproken Bildung von H-TEDA(BF₄)₂ (IV) führt.^[38] Charakteristische Signale in den ¹H-Spektren bestätigen die Bildung des fluorierten Produkts **2a** (VII) im chemischen Verschiebungsbereich von 5.7 und 1.6 ppm. Überraschenderweise wurde während der ¹⁹F NMR Detektion ein neues, verbreitertes Signal im chemischen Verschiebungsbereich von –183.4 ppm nachgewiesen (siehe Abb. 4b). Der Vergleich des chemischen Verschiebungsbereichs und des Signalprofils mit der Literatur bestätigt die Generierung von Fluoridanionen während der Reaktion in den gemessenen in situ Experimenten.^[39] Baxter et al. konnten wässrige Fluoridanionen während thermisch radikalischer Fluorierungen mittels NMR-Spektroskopie nachweisen.^[36,40] Soweit uns bekannt ist, wurden Fluoridanionen in heterogenen photokatalytischen Reaktionen bislang noch nicht mithilfe von in situ NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Dieses Experiment bestätigt die Reduktion von SelectFluor® (I) durch den Elektronentransfer (SET) über den vorliegenden pCN-Photokatalysator. Der in den ¹⁹F-Spektren beobachtete intermediäre Charakter der freien Fluoridanionen und das Fehlen der Ausfällung als Salz unterstützen die Annahme, dass die Produktbildung über einen nukleophilen Fluorierungsweg erfolgt.^[41] Ein paralleler Radikalweg kann auf Grundlage der experimentellen Daten jedoch nicht ausgeschlossen werden. Weitere Licht-ein-aus Experimente konnten ein stark verbreitertes Signal in den ¹H-Spektren nach-

weisen, das während dem Ausschalten der Lichtquelle an Intensität verliert (siehe Hintergrundinformationen Abschnitt 2.4). Diese Signale deuten auf die Anwesenheit von radikalischen Intermediaten in der Reaktionslösung hin. Aufgrund der Verbreiterung sowie der kurzen Lebensdauer der Signale können die paramagnetischen Radikalspezies (II) und (V) nicht eindeutig den jeweiligen Signalen zugeordnet werden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die in situ NMR-Experimente den Nachweis der meisten der in Abbildung 4a vorgeschlagenen molekularen Spezies ermöglichen, die mit Hilfe konventioneller Nachweismethoden nicht nachweisbar sind. Zusammenfassend konnten wir die in situ Beleuchtung von photokatalytischen Oxidationen und C(sp³)–H Fluorierungen in Kombination mit pCN-beschichteten NMR-Röhrchen demonstrieren. Diese Technik ermöglicht die simultane und zeitaufgelöste NMR-Überwachung von pCN-katalysierten Reaktionsprozessen mit sichtbarem Licht. Darüber hinaus wurden Standard *Crimp-Vials* mit pCN-Dünnschichtfilmen mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) beschichtet und in Kombination mit einer Schüttelplattform zur Herstellung wiederverwendbarer Photoreaktoren verwendet. Diese Photoreaktoren kamen bei heterogenen C(sp³)–H Fluorierungen verschiedener benzyli-scher Substrate zum Einsatz und erzielten dabei moderate bis hervorragende Ausbeuten von bis zu 97 %. Weitere zeitaufgelöste NMR-Experimente in Kombination mit pCN-beschichteten NMR-Röhrchen ermöglichten weitreichende Einblicke in die mechanistischen Prozesse der photokatalysierten Reaktion. Wir sind davon überzeugt, dass die beschriebenen Methoden die Quantifizierung und das Verständnis grundlegender mechanistischer Aspekte heterogener photokatalytischer Reaktionen ermöglichen und damit den Einsatz von Kohlenstoffnitrid-Dünnschichtfilmen in der organischen Chemie fördern.

Danksagung

R. M. G. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung. R. M. G., B. K. und B. D. sind Mitglieder des DFG TRR 325 'Assembly Controlled Chemical Photocatalysis' (444632635). P. G. möchte dem Max-Planck-Institut und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG, SPP 2370) für die finanzielle Unterstützung danken. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar.

Stichwörter: Polymere Kohlenstoffnitride · Heterogene Photokatalyse · NMR Spektroskopie · NMR mechanistische Untersuchungen · Fluorierungen

- [1] a) J. Chen, J. Cen, X. Xu, X. Li, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 349; b) S. Gisbertz, B. Pieber, *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 456; c) H. Wang, X. Li, X. Zhao, C. Li, X. Song, P. Zhang, P. Huo, *Chin. J. Catal.* **2022**, *43*, 178; d) D. Deng, K. S. Novoselov, Q. Fu, N. Zheng, Z. Tian, X. Bao, *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 218; e) D. Schultz, L.-C. Campeau, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 661.
- [2] I. Ghosh, J. Khamrai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti, B. König, *Science* **2019**, *365*, 360–366.
- [3] H. Wang, R. E. Partsch, Y. Li, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5222–5225.
- [4] V. P. Indrakanti, J. D. Kubicki, H. H. Schobert, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 745.
- [5] M. Zhang, C. Chen, W. Ma, J. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9730.
- [6] P. Nitschke, N. Lokesh, R. M. Gschwind, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2019**, *114–115*, 86.
- [7] A. Mills, C. O'Rourke, *J. Photochem. Photobiol. A* **2012**, *233*, 34.
- [8] A. Mills, C. O'Rourke, *Catal. Today* **2014**, *230*, 256.
- [9] A. Mills, C. O'Rourke, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 10342.
- [10] a) X. L. Wang, W. Liu, Y.-Y. Yu, Y. Song, W. Q. Fang, D. Wei, X.-Q. Gong, Y.-F. Yao, H. G. Yang, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11918; b) A. Mills, C. O'Rourke, *J. Photochem. Photobiol. A* **2013**, *268*, 7; c) M. P. Croxall, R. T. Lawrence, R. Ghosh Biswas, R. Soong, A. J. Simpson, M. C. Goh, *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15*, 3653.
- [11] W.-J. Ong, L.-L. Tan, Y. H. Ng, S.-T. Yong, S.-P. Chai, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7159.
- [12] P. Li, J. A. Terrett, J. R. Zbieg, *ACS Med. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2120.
- [13] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nature Materials* **2009**, *8*, 76.
- [14] K. Eid, M. H. Sliem, M. Al-Ejji, A. M. Abdullah, M. Harfouche, R. S. Varma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 40749.
- [15] Y. Markushyna, C. Teutloff, B. Kurpil, D. Cruz, I. Lauermaann, Y. Zhao, M. Antonietti, A. Savateev, *Appl. Catal. B* **2019**, *248*, 211.
- [16] P. Giusto, D. Cruz, T. Heil, H. Arazoe, P. Lova, T. Aida, D. Comoretto, M. Patrini, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1908140.
- [17] S. Mazzanti, G. Manfredi, A. J. Barker, M. Antonietti, A. Savateev, P. Giusto, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11109.
- [18] a) A. Savateev, M. Antonietti, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9790; b) B. D. Frank, M. Antonietti, P. Giusto, L. Zeininger, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 24476.
- [19] a) B. Kumru, M. Antonietti, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *283*, 102229; b) D. Cruz, J. Garcia Cerrillo, B. Kumru, N. Li, J. Dario Perea, B. V. K. J. Schmidt, I. Lauermaann, C. J. Brabec, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12322.
- [20] C. Jia, L. Yang, Y. Zhang, X. Zhang, K. Xiao, J. Xu, J. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 53571.
- [21] P. Giusto, B. Kumru, J. Zhang, R. Rothe, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 7284.
- [22] C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle, R. M. Gschwind, *J. Magn. Reson.* **2013**, *232*, 39.
- [23] a) C. Merschjann, T. Tyborski, S. Orthmann, F. Yang, K. Schwarzburg, M. Lublow, M.-C. Lux-Steiner, T. Schedel-Niedrig, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*; b) P. Giusto, B. Kumru, D. Cruz, M. Antonietti, *Adv. Opt. Mater.* **2022**, *10*.
- [24] a) D. Dvoranová, Z. Barbieriková, V. Brezová, *Molecules* **2014**, *19*, 17279; b) S. Horstmann, A. Grybat, R. Kato, *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 1015–1018.
- [25] T. Fujiwara, D. O'Hagan, *J. Fluorine Chem.* **2014**, *167*, 16.
- [26] S. Preshlock, M. Tredwell, V. Gouverneur, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 719.
- [27] a) T. Cernak, K. D. Dykstra, S. Tyagarajan, P. Vachal, S. W. Krska, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 546; b) D. E. Yerien, S. Bonesi, A. Postigo, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 8398.
- [28] J. M. Tedder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 401.
- [29] S. Yakubov, W. J. Stockerl, X. Tian, A. Shahin, M. J. P. Mandigma, R. M. Gschwind, J. P. Barham, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 14041.
- [30] J.-B. Xia, C. Zhu, C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 17494.
- [31] C. W. Kee, K. F. Chin, M. W. Wong, C.-H. Tan, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8211.
- [32] S. Bloom, J. L. Knippel, T. Lectka, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1175–1178.
- [33] a) S. Bloom, M. McCann, T. Lectka, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 6338–6341; b) M. Xiang, Z.-K. Xin, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3009.
- [34] a) D. E. Rosenfeld, Z. Gengeliczki, B. J. Smith, T. D. P. Stack, M. D. Fayer, *Science* **2011**, *334*, 634; b) W. Shi, L. Zeng, L. Cao, Y. Huang, C. Wang, W. Lin, *Nano Res.* **2021**, *14*, 473; c) M. Baar, S. Blechert, *Chemistry* **2015**, *21*, 526.
- [35] S. Stavber, M. Zupan, *Acta Chim. Slov.* **2005**, *52*, 13–26.
- [36] A. M. Hua, D. N. Mai, R. Martinez, R. D. Baxter, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2949.
- [37] D. D. M. Wayner, D. J. McPhee, D. Griller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 132–137.
- [38] S. Yakubov, B. Dauth, W. J. Stockerl, W. Da Silva, R. M. Gschwind, J. P. Barham, *ChemSusChem* **2024**, e202401057.
- [39] K. O. Christie, W. W. Wilson, *J. Fluorine Chem.* **1990**, *46*, 339–342.
- [40] A. M. Hua, S. L. Bidwell, S. I. Baker, H. P. Hratchian, R. D. Baxter, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3322.
- [41] I. N.-M. Leibler, M. A. Tekle-Smith, A. G. Doyle, *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 6950.

Manuskript erhalten: 10. Juli 2024

Akzeptierte Fassung online: 7. Oktober 2024

Endgültige Fassung online: 9. November 2024