University of Groningen

Gold(I) Catalysis

Taschinski, Svenja

DOI:
[10.33612/diss.126022756](https://doi.org/10.33612/diss.126022756)

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2020

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):
Taschinski, S. (2020). *Gold(I) Catalysis: Mechanistic Insights, Reactivity of Intermediates and its Applications*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.
<https://doi.org/10.33612/diss.126022756>

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Gold(I) Catalysis
Mechanistic Insights,
Reactivity of Intermediates and its Applications

Dissertation

Submitted to the
Combined Faculty of Natural Science and Mathematics
Heidelberg University, Germany
for the degree of
Doctor of Natural Sciences (Dr. rer. nat)

Oral examination:

Friday 5 June 2020

Presented by

Svenja Taschinski

born on 29 February 1988
in Ludwigshafen am Rhein, Germany

This thesis is handed in both to the Heidelberg University and the University of Groningen to achieve a Double Phd Degree.

The title pages of the thesis handed in differ according to the guidelines of each university but the content of both starting from page 5 are identical.

university of
 groningen

UNIVERSITÄT
HEIDELBERG
ZUKUNFT
SEIT 1386

Gold(I) Catalysis
Mechanistic Insights,
Reactivity of Intermediates and its Applications

PhD Thesis

to obtain the degree of PhD at the
University of Groningen
on the authority of the
Rector Magnificus Prof. C. Wijmenga
and in accordance with
the decision by the College of Deans

and

submitted to the
Combined Faculty of Natural Science and Mathematics
Heidelberg University, Germany
for the degree of
Doctor of Natural Sciences (Dr. rer. nat)

Double PhD degree

This thesis will be defended in public on

Friday 5 June 2020 at 14.30 hours

by

Svenja Taschinski

born on 29 February 1988
in Ludwigshafen am Rhein, Germany

Supervisors

Prof. W.R. Browne

Prof. A.S.K. Hashmi

Co-supervisor

Dr. J.E.M.N Klein

Assessment Committee

Prof. E. Otten

Prof. M.A. Gruden-Pavlović

Prof. M. Tromp

Prof. P. Comba

Contents

Contents	5
Chapter 1 Introduction	19
1.1) Catalysis Involving Vinyl Gold(I) Complexes	20
1.2) References	27
Chapter 2 Mechanistic Investigation of the Divergence of a Light-Mediated Gold-Catalyzed Reaction	29
2.1) Introduction	30
2.2) Results and Discussion	34
2.2.1) Control Experiments	36
2.2.2) Irradiation Experiments	39
2.2.3) Stoichiometric Experiments	40
2.2.4) DFT Calculations	43
2.2.5) Substrate Scope Substituted Benzofurans	46
2.2.6) Substrate Scope Substituted Azobenzofurans	48
2.3) Conclusions	51
2.4) Author Contributions and Acknowledgements	52
2.5) References	52
Chapter 3 Reactivity of Vinyl Gold(I) Complexes	55
3.1) Introduction	56
3.2) Results and Discussion	58
3.3) Conclusions	64
3.4) Author Contributions and Acknowledgements	65
3.5) References	65

Chapter 4 Synthesis of Substituted Benzo[*b,b'*]difurans using Gold(I) Catalysis **67**

4.1)	Introduction	68
4.2)	Results and Discussion	71
4.3)	Conclusions	77
4.4)	Author Contributions and Acknowledgements	78
4.5)	References	78

Chapter 5 Azobenzofurans - Kinetics of the Thermal Relaxation Step **79**

5.1)	Introduction	80
5.2)	Results and Discussion	84
5.3)	Conclusions	94
5.4)	Author Contributions and Acknowledgements	95
5.5)	References	95

Chapter 6 Experimental Sections and Appendices **97**

6.1)	Experimental Sections, General Procedures	98
6.1.1)	GP A: Sonogashira Coupling of Alkynes	98
6.1.2)	GP B: Synthesis of Diazonium Salts	98
6.1.3)	GP C: Synthesis of Azobenzofurans	99
6.1.4)	GP D: Synthesis of Gold(I) Complexes	99
6.1.5)	GP E: Kinetic Experiments using Vinyl Gold(I) Complexes	100
6.1.6)	GP F: Synthesis of Diynes via Sonogashira Coupling	100
6.1.7)	GP G: Deprotection of Diynes	101
6.1.8)	GP H: Gold-Catalyzed Reactions of Diynes	101
6.2)	Experimental Section, Chapter 2	102
6.2.1)	Synthesis of Substrates	102
6.2.2)	Synthesis of Diazonium Salts	106
6.2.3)	Optimization of Gold-Catalyzed Reactions	109
6.2.4)	Control Experiments	111
6.2.5)	Irradiation Experiments	112
6.2.6)	Reactions of Vinyl Gold(I) Complexes	114
6.2.7)	Scope of Reaction - Substituted Benzofurans	115
6.2.8)	Scope of Reaction - Substituted Azobenzofurans	118

6.3)	Experimental Section, Chapter 3	127
6.3.1)	Synthesis of Gold(I) Complexes	127
6.3.2)	Kinetic Experiments	133
6.3.3)	Gibbs Free Energy	145
6.3.4)	Determination of Second Order Rate Constant and Gibbs Free Energy	148
6.4)	Experimental Section, Chapter 4	150
6.4.1)	Synthesis of Substrates	150
6.4.2)	Gold-Catalyzed Reactions	155
6.5)	Experimental Section, Chapter 5	158
6.5.1)	UV-VIS Absorption Spectra of Azobenzofurans	158
6.5.2)	Kinetic Experiments	160
6.5.3)	Eyring Plot in CDCl ₃	169
6.5.4)	Eyring Plot in Toluene- <i>d</i> ₈	173
6.6)	Appendix A, General Remarks	177
6.7)	Appendix B, Crystallographic Data	179
6.8)	References	193
6.9)	Appendix C, Abbreviations	195
6.10)	Acknowledgements	199

Abstract

Vinyl gold(I) complexes are key intermediates in gold catalysis and so far only a limited number of complexes have been isolated. A few systematic studies on their reactivity towards electrophiles have been conducted, but understanding if and how the choice of catalyst or the reaction conditions influence the formed intermediate is still challenging. Especially how the mechanism can be controlled by the choice of ligand or the electronic nature of the substrate seems to be guided by intuition. Chapter one summarizes briefly the preliminary work on reactivity of gold(I) compounds as intermediates in catalytic cycles and their reactivity towards electrophiles to give a short introduction to the broad field of gold(I) catalysis.

Chapter two is dealing with a mechanistic study on the gold catalyzed reaction of *o*-alkynylphenols with diazonium salts that can be controlled by light. It could be demonstrated, that the reaction can either undergo C-C-bond formation to form substituted benzofurans with N₂-extrusion (blue LED irradiation) or C-N-bond formation to substituted azobenzofurans with N₂-retention (no irradiation). Stoichiometric experiments with an isolated vinyl gold(I) complex clearly demonstrate, that both reaction types can proceed through the same intermediate but lead to different products simply by irradiation of light. Both reactions can be carried out with the same starting materials under the same reaction conditions and do *not* require inert, water free conditions or the involvement of an additional photo(redox) catalyst. These results are in contrast to previously reported ones. Irradiation experiments of the gold(I) precursor Ph₃PAuCl with base and diazonium salt show, that a potentially involved gold(III) species is not formed before coordinating to the alkyne, but an involvement after the formation of the vinyl gold(I) species cannot be ruled out. However, the hypothesis of the formation of an electron-donor-acceptor-complex (EDAC) by the vinyl gold(I) complex and the diazonium salt is supported by DFT calculations that show a low lying excitation state for the EDAC on the triplet surface. After optimizing the reaction conditions, the scope for both transformations was explored. The products could be isolated with electronically varied substituents in moderate to high yields and the structure of some azobenzofurans were characterized by single-crystal X-ray crystallography.

In Chapter three, differently substituted vinyl gold(I) complexes with respect to the benzofuran core and the ligand were isolated in good to high yields and the non-substituted Ph₃PAu- and IMesAu-complexes could be characterized by single-crystal X-ray crystallography. The OMe-substituted Ph₃PAu-complex was treated with differently substituted phenols and the reactions were monitored by ¹H NMR spectroscopy. When correlating the reaction rates with Hammett parameters of the phenols, a straight line with a positive slope is formed, demonstrating that the protodeauration is strongly dependent on the acidity of the phenol. When repeating the experiments with *p*-bromophenol as proton source and varying the substitution pattern of the benzofuran core, it turned out that the protodeauration is accelerated by electron-donating groups in

para-position. The reaction rates were correlated against their Hammett parameters for both ligands as a straight line with negative slope, respectively, that indicates the formation of a positive charge during the reaction. Both ligands studied show similar slopes within their error margins which demonstrates the negligible effect of the ligand involved in the protodeauration step in this case. The Gibbs free energy was explored by treating the *para*-F-substituted Ph₃PAu-complex with different concentrations of *p*-bromophenol.

In Chapter four, substituted diynediols as starting materials for the gold-catalyzed reaction to substituted benzodifurans were synthesized and a possible transfer of the divergent mechanism explored in Chapter two was probed. It was possible to transfer the light mediated gold-catalyzed C-C-bond formation from benzofurans to substituted benzodifurans and the reaction can be performed without additional photo(redox) catalyst and under aerobic conditions, respectively. The F-substituted diynediols were treated with different diazonium salts and the isolation of three different substituted benzodifurans was possible. Adding a photo(redox) catalyst or performing the reaction under inert conditions had no beneficial effect to the reaction. Additionally, the tetrakisfluoro-BDF (benzodifuran) could be characterized by single-crystal X-ray crystallography. The formation of a substituted bisazo-BDF could not be clearly confirmed, but the isolation of a deep orange solid indicates the desired reactivity, which needs to be further explored in future.

In Chapter five, the spectroscopic characteristics of azobenzofurans (synthesized in Chapter two) were analyzed by UV-VIS and ¹H NMR spectroscopy and these compounds were identified as molecular switches. UV-VIS measurements demonstrate that azobenzofurans can be switched by irradiation with blue LED light to a photostationary state (PSS). The photostationary distribution (PSD) for the OMe-substituted azobenzofuran at different temperatures was determined by monitoring the kinetics with ¹H NMR spectroscopy. Furthermore,

a systematic study to explore how the substituents might influence the switching ability was conducted by following the kinetics with ¹H NMR spectroscopy and the reaction rates were correlated against their Hammett parameters. It can be clearly demonstrated that the electronic nature of the benzofuran core has a negligible effect on the switching ability. The major impact results in the electronic nature of the azo moiety which can be shown when correlating the reaction rates in a Hammett plot. Electron-donating groups at the azo unit show a straight line with a negative slope and electron-withdrawing groups a straight line with a positive slope to form a so called V-shaped Hammett plot. This V-shape indicates a change in switching mechanism which will be explored in future by DFT calculations. Additionally, the enthalpy, entropy and Gibbs free energy of activation were determined.

Samenvatting

Vinyl goud(I)-complexen zijn essentiële intermediëren in goud-katalyse en er zijn tot nu toe slechts een beperkt aantal complexen geïsoleerd. Enkele systematische studies omtrent hun reactiviteit ten opzichte van elektrofielen zijn uitgevoerd, maar het is nog steeds een uitdaging om te begrijpen hoe de keuze van de katalysator of de reactieomstandigheden het gevormde intermediëren beïnvloeden. Met name het antwoord op de vraag hoe deze reactie kan worden gestuurd door aanpassingen in de structuur van de katalysator of substraat is vooralsnog grotendeels onbekend. In hoofdstuk één wordt kort ingegaan op het voorbereidende werk over de reactiviteit van goud(I)-verbindingen als tussenproducten in katalytische cycli en hun reactiviteit ten opzichte van elektrofielen om een korte inleiding te geven op het veelzijdige veld van goud(I)-katalyse.

Hoofdstuk twee beschrijft mechanistisch onderzoek naar de goud-gekatalyseerde reactie van ortho-alkynylfenolen met diazoniumzouten, die door licht kan worden beïnvloed. Er kon worden aangetoond dat de reactie ofwel, C-C-bindingsvorming kan ondergaan om gesubstitueerde benzofuranen te vormen door middel van N₂-extrusie (blauwe LED-bestraling), of C-N-bindingsvorming ondergaat aan gesubstitueerde azobenzofuranen met N₂-retentie (geen bestraling). Stoichiometrische experimenten met een geïsoleerd vinyl goud(I)-complex tonen duidelijk aan dat beide reactietypes door hetzelfde tussenproduct kunnen gaan, maar tot verschillende producten leiden, simpelweg door de bestraling met licht. Beide reacties kunnen worden uitgevoerd met dezelfde startmaterialen onder dezelfde reactieomstandigheden en vereisen *geen* inerte, watervrije omstandigheden of de betrokkenheid van een extra foto(redox)-katalysator. Deze bevindingen zijn in tegenstelling tot eerder gerapporteerde resultaten. Bestralings-experimenten van de goud(I)-precursor Ph₃PAuCl met base en diazoniumzout tonen aan dat een potentieel betrokken goud(III)-verbinding niet wordt gevormd voordat deze wordt gecoördineerd met het alkyne, maar betrokkenheid na de vorming van de vinyl goud(I)-verbinding kan niet uitgesloten worden. De hypothese van de vorming van een elektron-donor-acceptor-complex (EDAC) door het vinyl goud(I)-complex en het diazoniumzout wordt echter ondersteund door DFT-berekeningen die een laag-liggende excitatietoestand voor de EDAC op het triplet-oppervlak laten zien. Na het optimaliseren van de reactieomstandigheden werden beide reacties onderzocht, de producten konden worden geïsoleerd met verschillende substituenten in matige tot hoge opbrengsten en de structuur van sommige azobenzofuranen werd opgehelderd door eenkristalldiffractie.

In hoofdstuk drie werden verschillende gesubstitueerde vinyl goud(I)-complexen, met betrekking tot de benzofuran-kern en het ligand, met goede tot hoge opbrengsten geïsoleerd en konden de niet-gesubstitueerde Ph₃PAu- en IMesAu-complexen worden gekarakteriseerd door eenkristalldiffractie. Het OMe-gesubstitueerde Ph₃PAu-complex werd gereageerd met verschillende gesubstitueerde fenolen en de reacties werden gevolgd met

^1H NMR-spectroscopie. Bij het correleren van de reactiesnelheden met de Hammett-parameters van de fenolen, wordt een rechte lijn met een positieve helling gevonden, die aantoont dat de protodeauratie sterk afhankelijk is van de zuurgraad van het fenol. Bij het herhalen van de experimenten met *p*-broomfenol als protonenbron en het variëren van het substitutiepatroon op de benzofuran-kern, bleek dat de protodeauratie wordt versneld door elektron-donerende groepen in parapositie. De reactiesnelheden waren gecorreleerd met hun Hammett-parameters voor beide liganden door een rechte lijn met een negatieve helling, die de vorming van een positieve lading tijdens de reactie aangeeft. Beide bestudeerde liganden vertonen vergelijkbare hellingen binnen hun foutmarges, hetgeen het verwaarloosbare effect aantoont van het ligand dat betrokken is bij de protodeauratie-stap. De Gibbs vrije energie van activering werd bepaald door het *para* F-gesubstitueerde Ph_3PAu -complex te reageren met verschillende concentraties *p*-broomfenol.

In hoofdstuk vier werden gesubstitueerde diyn-diolen als uitgangsmaterialen gebruikt voor de goud-gekatalyseerde vorming van gesubstitueerde benzodifuranen, en de overeenkomsten met het in hoofdstuk twee onderzochte mechanisme werden bekeken. Het was mogelijk om de door licht gemedieerde goud-gekatalyseerde C-C-bindingvorming over te brengen van benzofuranen naar gesubstitueerde benzodifuranen, en de reactie kon worden uitgevoerd zonder extra foto(redox)-katalysator onder aerobe omstandigheden. De F-gesubstitueerde diyn-diolen werden behandeld met verschillende diazoniumzouten en de isolatie van drie verschillende gesubstitueerde benzodifuranen was mogelijk. Het toevoegen van een foto(redox)-katalysator, of het uitvoeren van de reactie onder inerte omstandigheden had geen gunstig effect op de reactie. Bovendien kon het product tetrakisfluoro-BDF (benzodifuran) worden gekarakteriseerd door eenkristalldiffractie. De vorming van een gesubstitueerde bisazo-BDF kon niet duidelijk worden bevestigd, maar de isolatie van een diep oranje vaste stof geeft de gewenste reactiviteit aan, die in de toekomst verder moet worden onderzocht.

In Hoofdstuk vijf werden de spectroscopische eigenschappen van azobenzofuranen (gesynthetiseerd in Hoofdstuk twee) geanalyseerd met UV-VIS en ^1H NMR-spectroscopie, deze verbindingen werden geïdentificeerd als moleculaire schakelaars. UV-VIS metingen tonen aan dat azobenzofuranen kunnen worden geschakeld door bestraling met blauw LED-licht naar een foto-stationaire toestand (PSS). De foto-stationaire verdeling (PSD) voor het OMe-gesubstitueerde azobenzofuran werd bepaald bij verschillende temperaturen door de kinetiek te volgen met ^1H NMR-spectroscopie. Verder werd een systematische studie uitgevoerd om te onderzoeken hoe de substituenten het schakelen beïnvloeden door de kinetiek te volgen met ^1H NMR-spectroscopie, waaruit bleek dat de reactiesnelheden waren gecorreleerd met hun

Hammett-parameters. Het kon worden aangetoond dat de elektronische eigenschappen van de benzofuran-kern een verwaarloosbaar effect heeft op de schakel-eigenschappen. De belangrijkste impact is afkomstig van de elektronische aard van het azo-substituent, wat kan worden aangetoond bij het correleren van de reactiesnelheden in een Hammett-plot. Elektronen-donerende groepen op de azo-substituent vertonen een rechte lijn met een negatieve helling en elektronen-zuigende groepen een rechte lijn met een positieve helling om een zogenaamd V-vormig Hammett-plot te vormen. Deze V-vorm geeft een verandering in schakelmechanisme aan, die in de toekomst zal worden onderzocht met behulp van DFT-berekeningen. Bovendien werden de enthalpie, entropie en Gibbs vrije energie van activering bepaald.

Zusammenfassung

Vinylgold(I)-Komplexe sind Schlüsselintermediate in der Goldkatalyse und bislang konnte nur eine limitierte Anzahl an Komplexen isoliert werden. Wenige systematische Studien in Hinblick auf deren Reaktivität gegenüber Elektrophilen wurden durchgeführt, dennoch ist es immernoch herausfordernd zu verstehen ob und wie die Wahl des Katalysators die gebildete Zwischenstufe beeinflusst. Speziell wie ein Mechanismus durch die Wahl des Liganden oder der elektronischen Natur des Substrates gesteuert werden kann wirken intuitiv. Das erste Kapitel fasst vorangehende Arbeiten an Vinylgold(I)-Verbindungen als Intermediate in Katalysezyklen und deren Reaktivität gegenüber Elektrophilen als kurze Einleitung in das mannigfaltige Feld der Gold(I)-Katalyse zusammen.

Das zweite Kapitel handelt von einer mechanistischen Studie der gold-katalysierten Reaktion von *o*-Alkinylphenolen mit Diazoniumsalzen, gesteuert durch Licht. Es wurde gezeigt, dass die Reaktion entweder unter C-C-Bindungsknüpfung zur Ausbildung von substituierten Benzofuranen unter Abspaltung von N₂ (Bestrahlung mit blauem LED-Licht) oder C-N-Bindungen unter Erhalt der N₂-Gruppe (keine Bestrahlung) führt. Stöchiometrische Experimente mit einem isolierten Vinylgold(I)-Komplex demonstrieren klar, dass beide Reaktionstypen über das gleiche Intermediat verlaufen, aber durch Bestrahlung zu unterschiedlichen Produkten führen können. Beide Reaktionen können ausgehend von den gleichen Edukten unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden und benötigen *keine* Inerten, wasserfreien Bedingungen oder die Beteiligung eines Photo(Redox)-Katalysators. Diese Ergebnisse sind konträr zu vorherigen postulierten. Bestrahlungsexperimente des Gold(I)-Präkatalysators Ph₃PAuCl mit Base und Diazoniumsalz zeigen, dass eine potentiell involvierte Gold(III)-Spezies nicht vor der Koordination an das Alkin gebildet wird, aber eine Beteiligung nach Bildung der Vinylgold(I)-Spezies nicht ausgeschlossen werden kann. Die Hypothese eines gebildeten Elektron-Donor-Akzeptor-Komplexes (EDAC) zwischen dem Vinylgold(I)-Komplex und dem Diazoniumsalz wird durch DFT-Rechnungen gestützt, die zeigen, dass es einen niedrig-liegenden angeregten Zustand auf der Triplettoberfläche des EDAC gibt. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden beide Reaktionen kurz auf ihren Reaktionsumfang geprüft, die entstehenden Produkte mit elektronisch variierenden Substituenten in mäßiger bis hoher Ausbeute isoliert und die Struktur einiger Azobenzofurane durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert.

In Kapitel drei wurden verschieden substituierte Vinylgold(I)-Komplexe in Bezug auf das Benzofuran-Gerüst und den Liganden in guten bis hohen Ausbeuten isoliert und der unsubstituierte Ph_3PAu - und IMesAu -Komplex wurden durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert. Der OMe-substituierte Ph_3PAu -Komplex wurde mit verschiedenen substituierten Phenolen versetzt und die Reaktionen mit ^1H NMR Spektroskopie überwacht. Werden Reaktionsraten mit den Hammett-Parametern der Phenole korreliert, wird eine Gerade mit positiver Steigung erhalten, die die starke Abhängigkeit der Protodesaurierung von der Azidität des Phenols zeigt. Die Wiederholung der Experimente mit *p*-Bromphenol als Protonenquelle und variieren der Substituenten am Benzofuran-Gerüst zeigt, dass die

Protodesaurierung durch elektronenschiebende Gruppen in *para*-Position beschleunigt wird. Die Reaktionsraten für beide Liganden wurden als Gerade mit negativer Steigung gegen ihre Hammett-Parameter korreliert, was die Bildung einer positiven Ladung während der Reaktion indiziert. Beide getesteten Liganden zeigen innerhalb ihrer Fehlergrenzen ähnliche Steigungen, das in diesem Fall den vernachlässigbaren Effekt des Liganden, der in der Protodesaurierung involviert ist, zeigt. Die Gibbs-Energie wurde durch Versetzen des *para*-F-substituierten Ph_3PAu -Komplexes mit verschiedenen Konzentrationen von *p*-Bromphenol ermittelt.

In Kapitel vier wurden substituierte Diindiole als Edukte zur goldkatalysierten Darstellung von substituierten Benzodifuranen (BDF) hergestellt und ein möglicher Transfer des divergenten Mechanismus, untersucht in Kapitel zwei, getestet. Es war möglich die lichtvermittelte C-C-Bindungsknüpfung von Benzodifuranen auf Benzodifurane zu übertragen und die Reaktion kann ebenso ohne zusätzlichen Photo(Redox)-Katalysator und unter aeroben Bedingungen durchgeführt werden. Die F-substituierten Diindiole wurden mit verschiedenen Diazoniumsalzen versetzt und die Isolation von drei verschieden substituierten Benzodifuranen war möglich. Der Zusatz eines Photo(Redox)-Katalysators oder die Reaktionsführung unter inerten Bedingungen hatte keinen vorteilhaften Effekt auf die Reaktion. Zusätzlich wurde das vierfach fluor-substituierte BDF (Benzodifuran) durch Röntgeneinkristallstrukturanalyse charakterisiert. Die Bildung eines doppel-azo BDFs wurde nicht eindeutig bestätigt, wenn auch die Isolation eines dunkelorange-farbenen Feststoffes auf die gewünschte Reaktivität hinweist, was ferner untersucht wird.

In Kapitel fünf wurden die spektroskopischen Eigenschaften der Azobenzofurane (synthetisiert in Kapitel zwei) durch UV/VIS-Spektroskopie und ^1H NMR-Spektroskopie analysiert und die Verbindungen als molekulare Schalter identifiziert. UV/VIS-Messungen demonstrieren, dass Azobenzofurane durch Bestrahlung mit blauem LED-Licht in einen photostationären Zustand (PSS) versetzt werden können. Die Verteilung des photostationären Zustandes (PSD) bei verschiedenen Temperaturen wurde für das OMe-substituierte Azobenzofuran über das ^1H NMR-spektroskopische Verfolgen der Reaktionskinetik ermittelt. Weiterhin wurde eine systematische Studie durch Verfolgen der Reaktionskinetiken mittels ^1H NMR-Spektroskopie durchgeführt, um zu ermitteln wie die Substituenten möglicherweise die Schaltfähigkeit beeinflussen und die Reaktionsraten wurden gegen die Hammett-Parameter korreliert. Es wurde klar demonstriert, dass die elektronische Natur des Benzofuran-Gerüsts einen vernachlässigbaren Effekt auf die Schaltfähigkeit hat. Der größte Einfluss resultiert in der elektronischen Natur der Azo-Einheit, was durch Korrelation der Reaktionsraten in einem Hammett-Plot gezeigt wurde. Elektronenschiebende Gruppen an der Azo-Einheit zeigen eine Gerade mit negativer Steigung und elektronenziehende Gruppen eine Gerade mit positiver Steigung und bilden einen sogenannten V-förmigen Hammett-Plot. Diese V-Form indiziert eine Änderung im Schaltmechanismus, der in Zukunft durch DFT-Rechnungen untersucht wird. Zusätzlich wurden die Enthalpie, Entropie und Gibbs-Energie der Aktivierung bestimmt.