

Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht**

Kirsten Zeitler*

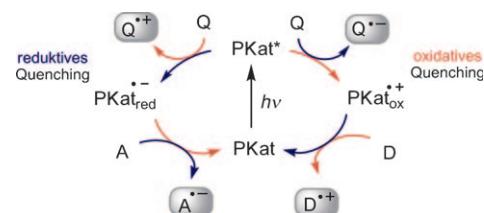
Cycloadditionen · Organokatalyse · Photokatalyse · Redoxchemie · Ruthenium

Der steigende Bedarf an effizienten Synthesemethoden und nachhaltigen Prozessen ist eine wesentliche Triebkraft für die forschenden Chemiker, regt aber auch das kreative Überdenken bekannter Konzepte an und kann so zur Entwicklung innovativer Chemie führen.^[1] Ausgehend von der Herausforderung, enzymatische Vorgänge nachzuahmen und zu verstehen, hat sich beispielsweise die Organokatalyse inzwischen als wichtige Methode in der modernen organischen Synthese etabliert und ergänzt mit neuartigen Reaktionsmöglichkeiten die Enzym- und Metallkatalyse.^[2] Die Photokatalyse hat schon zu Beginn des 20. Jahrhunderts die Aufmerksamkeit der (organischen) Chemiker auf sich gezogen.^[3] Doch in den letzten Jahren ist wegen der allgemein milden Bedingungen, unter denen die Substrataktivierung erfolgt – idealerweise nur durch die Einwirkung von Licht –, was photochemische Reaktionen der „grünen Chemie“ zuordnet, das Interesse an ihr erheblich gewachsen. Während klassische photochemische Schlüsselschritte eine Vielzahl an Anwendungen in der Synthese gefunden haben^[4] und die direkte Umwandlung von Licht in elektrische Energie (Photovoltaik) bereits als hochentwickelt gesehen werden kann,^[5] lag der Schwerpunkt bei der Photokatalyse im Wesentlichen auf der Entwicklung künstlicher Photosynthesessysteme für die Umwandlung von Sonnenenergie in lagerfähige chemische Treibstoffe.^[6] Obwohl sichtbares Licht als sich noch sehr lange nicht erschöpfernder Katalysator für die chemische Synthese offensichtliche praktische Vorteile bietet, sind die möglichen Anwendungen photochemischer Reaktionen durch das fehlende Vermögen der meisten organischen Moleküle, Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums zu absorbieren, stark eingeschränkt.

Eine der wesentlichen Strategien, um diesem inhärenten Nachteil entgegenzuwirken und neue, effiziente Prozesse mit sichtbarem Licht zu entwickeln, ist die Verwendung von Photosensibilisatoren oder Photokatalysatoren.^[7] Durch Belichtung werden solche Moleküle in ihre photoangeregten Zustände überführt, die wegen einer deutlich veränderten Elektronenverteilung chemisch reaktiver sind. Diese angeregten Zustände können neben den üblichen physikalischen

Zerfallswegen auch chemischen „Desaktivierungs“prozessen unterliegen; diese können entweder unimolekular als klassische photochemische Reaktionen (Isomerisierungen, Umlagerungen etc.) oder bimolekular verlaufen. Die Bandbreite der Wechselwirkungen mit anderen Molekülen reicht von bimolekularen Reaktionen, wie Photocycloadditionen, bis zu Quenching-Prozessen.^[8] Als wichtigste Varianten sind Energieübertragungs-^[9] und Elektronentransferreaktionen zu nennen, die beide als indirekte Initiatoren chemischer Umsetzungen eine entscheidende Rolle für alle Arten von photochemischen Reaktionen spielen.^[10]

Die Photoredoxkatalyse beruht darauf, dass angeregte Zustände einfacher reduziert oder oxidiert werden als die entsprechenden Grundzustände, sodass der Photokatalysator sowohl als Elektronendonator als auch als Elektronenakzeptor dienen kann, um anschließend im Katalyzyklus regeneriert zu werden (Schema 1). Der Photokatalysator durchläuft dabei zwei Elektronentransferschritte, von denen beide, d.h. sowohl das Quenching als auch der regenerierende Elektronentransfer, produktiv im Sinne einer angestrebten chemischen Umsetzung sein können. Im Idealfall sind die Elektronentransferschritte über die Substrate oder Intermediate der Reaktion verknüpft, sodass kein Opfersubstrat als Elektronendonator oder -akzeptor benötigt wird.



Schema 1. Photoredoxkatalyse durch Reduktion oder Oxidation. Oxidationsstufen sind in rot dargestellt, Reduktionsstufen in blau. PKat = Photokatalysator, Q = Quencher, D = Donor, A = Akzeptor.

Die jüngere Forschung konzentriert sich auf den Einsatz der breit anwendbaren und sehr gut untersuchten metallorganischen Ruthenium(II)-polypyridin-Komplexe (beispielsweise $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$), die sich nicht nur wegen ihrer Absorption im Bereich des sichtbaren Lichts ($\lambda_{\text{max}} \approx 450 \text{ nm}$), sondern auch wegen ihrer chemischen Stabilität und der hohen Lebensdauer der angeregten Zustände (als Folge des Metall-Ligand-Ladungstransfers (MLCT)) sowie wegen der günstigen Redoxpotentiale im angeregten Zustand, die sich darüber

[*] Dr. K. Zeitler

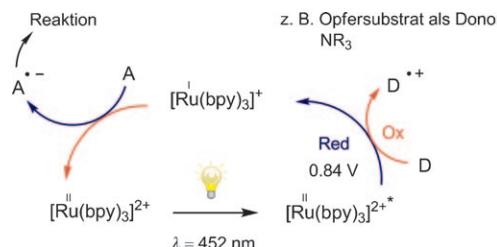
Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4121
E-Mail: kirsten.zeitler@chemie.uni-regensburg.de

[**] Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Dr. Otto Röhm-Gedächtnissstiftung wird für ihre Unterstützung gedankt.

hinaus mithilfe der Liganden variabel einstellen lassen,^[11] oft als überlegene Photoredoxkatalysatoren erwiesen haben.

Mit der Photoredoxkatalyse, bei der $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplexe als Vermittler für den mit sichtbarem Licht aktivierten Einelektronentransfer dienen, lassen sich energiebarrierten-arme Einelektronenschritte zur Induktion alternativer Reaktionswege^[12] nutzen, was neue Maßstäbe für anspruchsvolle Reaktionen unter milden und zugleich umweltschonenden Bedingungen gesetzt hat.^[4a, 10] Erste Beispiele für diese viel-versprechende Strategie wurden erst kürzlich publiziert, geben aber bereits Hinweise auf die Vielseitigkeit solcher Prozesse.

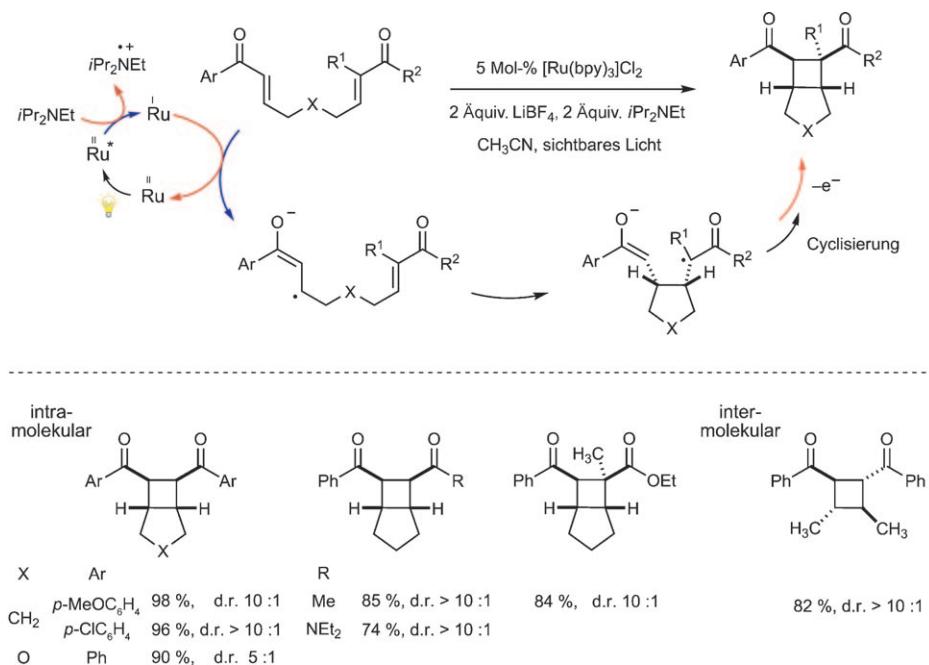
Für photokatalytische Synthesen wurden bisher im Wesentlichen die nachfolgend reduzierenden Eigenschaften von photoangeregtem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ genutzt; d.h., nach der Reduktion der angeregten Ru^{2+*} - zu einer Ru^1 -Spezies, beispielsweise durch Elektronendonator-Opfersubstrate wie tertiäre Amine, dient diese Form des Photokatalysators als Elektronendonator für verschiedene Arten von Substraten. Ein entsprechender allgemeiner Katalysezyklus ist in Schema 2 dargestellt.



Schema 2. Photovermittelte Erzeugung von Ru^1 -Elektronendonorspezies und nachfolgende reduktive Substrataktivierung.

Inspiriert durch die grundlegenden Arbeiten von Krische et al. zur Initiierung formaler Bis(enon)-[2+2]-Cycloadditionen mit metallvermittelter Einelektronen(SET)-Reduktion der Enone^[13] haben Yoon et al. die Ru-basierte Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht zur Erzeugung der aus den entsprechenden Arylenonen stammenden Radikal-anion-Intermediate eingesetzt.^[14] Die reduzierende Ru^1 -Spezies wird mit Ethyldiisopropylamin als Elektronendonator erzeugt.^[15] Bei Belichtung mit einfachen Quellen für sichtbares Licht oder mit Sonnenlicht gehen sowohl symmetrische als auch unsymmetrische Substrate mit mindestens einer Arylenoneneinheit eine effiziente und mit hohen bis exzellenten Diastereoselektivitäten verlaufende Cyclisierung ein (Schema 3). Dabei eignen sich sowohl Elektronendonator- als auch Elektronenakzeptor-substituierte Arylenone als Substrate, während eine Vielzahl α, β -ungesättigter Verbindungen als Michael-Akzeptor dienen kann; mit α -substituierten Derivaten ($\text{R}^1 \neq \text{H}$ in Schema 3) gelingt sogar die Bildung quartärer Zentren. Während bei der intramolekularen Reaktion bevorzugt das *cis*(*meso*)-Isomer entsteht, führt die intermolekulare Dimerisierung zu den *all-trans*(*rac*)-Cyclobutanderivaten. Wie die Autoren anmerken, ist LiBF_4 in überstöchiometrischer Menge eine Voraussetzung für die erfolgreiche Umsetzung. Das Li-Salz scheint in doppelter Weise wichtig zu sein: Zum einen verbessert es die Löslichkeit der Reaktanten in der CH_3CN -Reaktionsmischung, zum anderen scheint es als Lewis-Säure auch die SET-Aktivierung der Enone zu erleichtern.

Erst kürzlich haben Yoon et al. über eine hoch diastereoselektive, gekreuzte intermolekulare [2+2]-Cycloaddition acyclischer Enone berichtet,^[16] die auf der oben beschriebenen erfolgreichen Homodimerisierung der Arylenonsubstrate^[14] aufbaut. Während energiereiches UV-Licht direkt von acyclischen Enonen absorbiert werden kann, dabei aber



Schema 3. Photokatalyse mit sichtbarem Licht für formale [2+2]-Enoncyclisierungen.

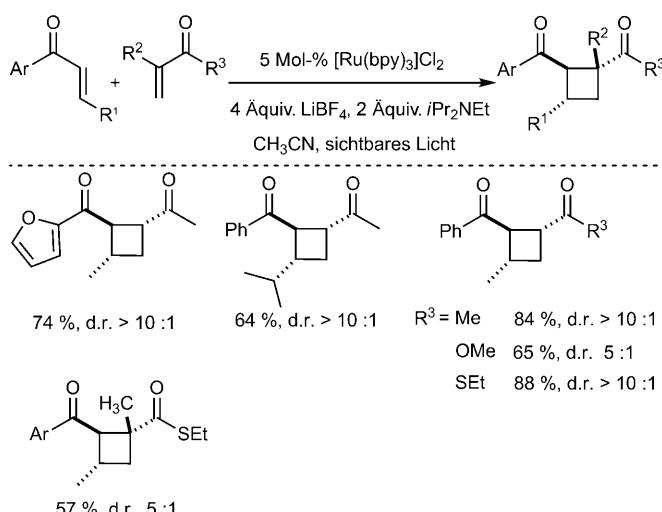
überwiegend eine photochemische *E/Z*-Isomerisierung der Substrate verursacht,^[17] werden bei der photokatalytischen Reaktion durch den Elektronentransfer vom Ru-Sensibilisator die entscheidenden Radikal-anion-Schlüsselintermediate erzeugt und so in hohen Ausbeuten die gewünschten gekreuzten Cycloaddukte in nahezu diastereomerenreiner Form gebildet, ohne dass dabei elektronisch angeregte Zustände des Enons beteiligt sind.

Um eine effiziente Heterokupplung zu erreichen, müssen aktivierte Michael-Akzeptoren als elektrophile Reaktionspartner eingesetzt werden, um so die unerwünschte Arylenon-Homodimerisierung zu unterdrücken. Auch hier erwiesen sich elektronenarm wie elektronenreich substituierte Aryl- und Heteroarylenone als aktive Elektrophore, und eine Vielzahl α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen zeigte – je nach elektrophilem Charakter – gute bis exzellente Akzeptoreigenschaften; so ergaben Thioester hohe Ausbeuten des Kreuzkupplungsprodukts (Schema 4). Während die Umsetzung empfindlich auf sterische Überfrachtung in der β -Position

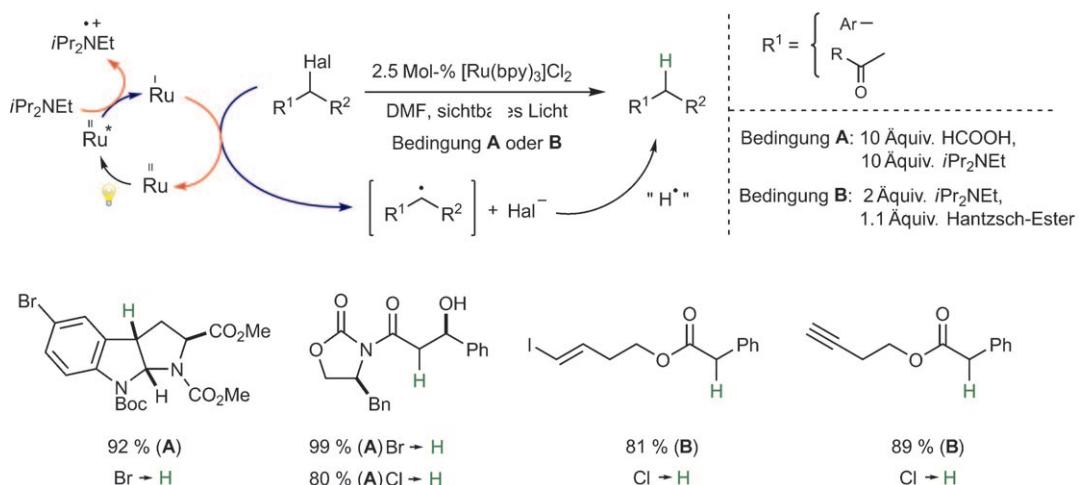
der Enone reagiert (R^1) und dadurch ein größerer Überschuss an Akzeptor notwendig wird, lassen sich mit α -substituierten Michael-Akzeptoren ($R^2 \neq H$) quartäre Zentren erzeugen. Die potentielle Rolle von Li^+ als Lewis-Säure-Katalysator der Reaktion könnte asymmetrische Varianten der Reaktion möglich machen. Bis jetzt sorgt der Unterschied der Redoxpotentiale der arylsubstituierten gegenüber den alkylsubstituierten und analogen Enonen für die hohe Chemoselektivität des Prozesses, aber eine Erweiterung der Methode, um auch den Einsatz anderer Enon-Typen als „Elektrophore“ zu ermöglichen, könnte durch eine Feinabstimmung der Redoxeigenschaften des Photokatalysators über die Ligandenwahl gelingen.

Eine unter Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht verlaufende, hoch chemoselektive, zinnfreie Dehalogenierung von α -Carbonyl- und α -Arylhochlangerivaten wurde kürzlich von Stephenson et al. vorgestellt (Schema 5).^[18] Die milde reduktive Dehalogenierung gelingt auch bei hochfunktionalisierten Molekülen und könnte sich künftig als interessante Alternative zur Entfernung von Halogenatomen auf späten Stufen von Totalsynthesen etablieren. Aktuell toleriert die Methode nicht nur Silylether und ungeschützte OH-Gruppen, sondern auch Ester-, Amid-, Carbamat- und Alkineinheiten; auch in Gegenwart eines Vinyliodidrests trat keine Nebenreaktion, wie die Bildung cyclischer Produkte, auf.

Die lichtvermittelte reduktive Spaltung der α -aktivierten Kohlenstoff-Halogen-Bindung verläuft über einen radikalischen Mechanismus unter milden Bedingungen und funktioniert mit einer Reihe von Wasserstoffquellen. Bei einem zehnfachen Überschuss an $i\text{Pr}_2\text{NEt}$ übernimmt das tertiäre Amin nicht nur die Rolle des Elektronendonator-Opfersubstrats zur Bildung der reduzierenden Ru-Spezies, sondern ermöglicht auch den Wasserstoffatomtransfer vom entsprechenden Amin-Radikalkation.^[19] Ist jedoch die aminbasierte Bildung des Radikals weniger wahrscheinlich (z. B. bei der Verwendung von NEt_3), kann Ameisensäure als Wasserstoffquelle dienen, wie durch Isotopenmarkierungsexperimente gezeigt wurde. Alternativ erwiesen sich Derivate des Hantzsch-Esters als hocheffiziente Wasserstoffquellen, die



Schema 4. Gekreuzte intermolekulare formale [2+2]-Cycloadditionen acyclischer Enone.



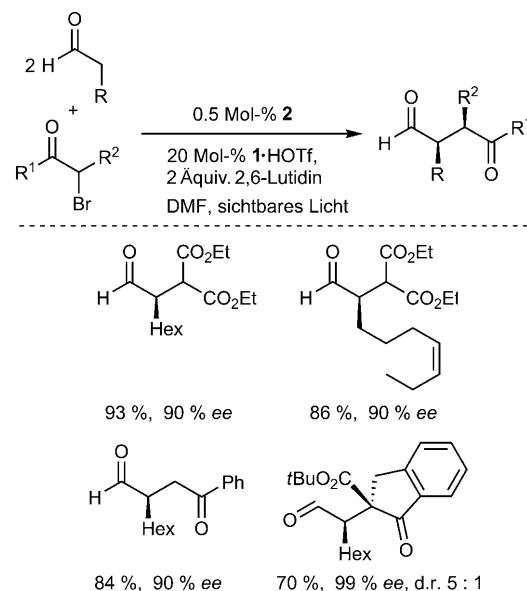
Schema 5. Zinnfreie photoredoxkatalytische reduktive Dehalogenierung.

bei ähnlichen Reaktionszeiten ebenfalls, sogar für die weniger reaktiven Chlorsubstrate, die Produkte in hoher Ausbeute lieferten (Schema 5). Die Hantzsch-Ester werden benötigt, um eine kompetitive S_N2 -Nebenreaktion mit dem Formiat-Ion zu unterbinden.

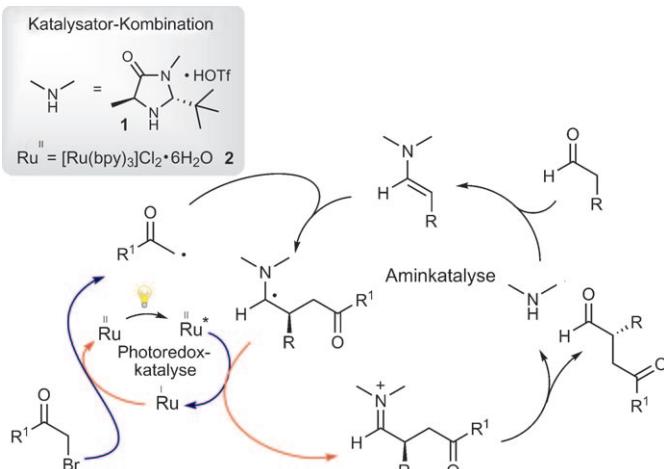
Die derzeitige Limitierung auf die Entfernung aktivierter Halogenatome könnte ebenfalls durch Feinabstimmung des Redoxpotentials des Photokatalysators überwunden werden. Aber nicht nur für solche reduktiven Dehalogenierungen, d.h. das Afbangen der Radikalintermediate mit einer Wasserstoffquelle, sondern auch als generelles Hilfsmittel zur Initiierung von Radikalreaktionen könnte diese Methode großes Potenzial haben.

Teil der von MacMillan und Nicewicz im Jahr 2008 publizierten Kombination einer Ru-vermittelten Photoredoxkatalyse mit einer Aminkatalyse vom SOMO-Typ^[20,21] (SOMO: einfach besetztes Molekülorbital) ist ein katalytisches Recyclingsystem für den Photokatalysator, da sowohl der oxidative als auch der reduktive Schritt zur Produktbildung beitragen.^[22] Die kooperative Interaktion der beiden Katalysezyklen (photoredox- und organokatalytisch) erzeugt nicht nur α -alkylierte Aldehyde mit hoher Enantioselektivität in einer zuvor schwer zu realisierenden Reaktion, sondern benötigt darüber hinaus auch kein Opfersubstrat als Elektronendonator.^[23] So werden die Alkyradikale, die photokatalytisch aus den entsprechenden aktivierte Halogeniden – in konzeptionell ähnlicher Weise wie oben beschrieben^[24] – erzeugt werden,^[25] direkt von der elektronenreichen Enaminspezies abgefangen (Schema 6). Das dabei entstehende

Menge des Enamin-Intermediats bei einer solchen Oxidation geopfert.^[26] Die α -Alkylierung verläuft unter milden Bedingungen und benötigt nur eine handelsübliche Energiesparlampe für die Belichtung (Schema 7). Der chirale Aminkatalysator



Schema 7. Asymmetrische intermolekulare α -Alkylierung von Aldehyden.



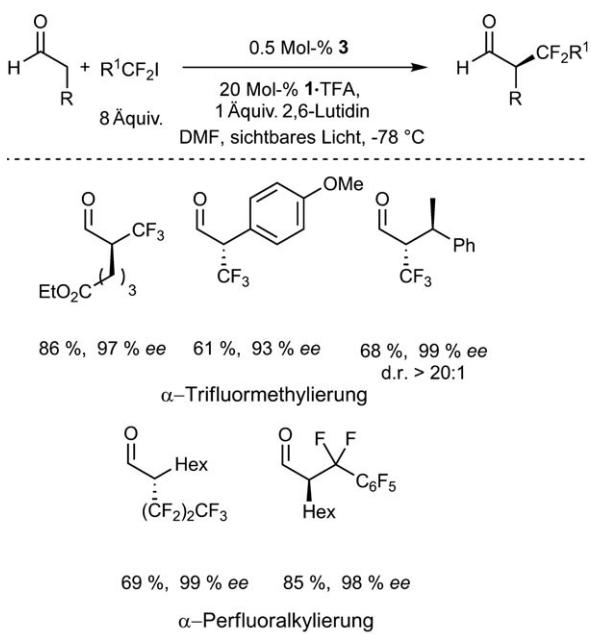
Schema 6. Mechanismus der kombinierten Photoredox-/Organokatalyse.

α -Aminoradikal wird dann direkt von photoangeregtem $[Ru(bpy)_3]^{2+*}$ zum Iminium oxidiert, wobei zugleich die zur Dehalogenierung nötige reduzierende Ru^{+} -Spezies gebildet wird.

Der Mechanismus hier ist komplementär zu dem der bisherigen SOMO-artigen Katalysezyklen,^[20] bei denen das radikalische 3π -Elektronen-Schlüsselintermediat durch Enamin-Oxidation gebildet wird. Gemäß den Autoren wird nur zur ersten Initiierung des Photokatalysezyklus eine kleine

talsator vom Imidazolidinon-Typ sorgt für eine effiziente enantiofaciale Differenzierung beim Angriff des Radikals an das Enamin, zeigt aber keine Reaktivität gegenüber den sterisch anspruchsvolleren α -substituierten Produkten, sodass eine mögliche Produktracemisierung durch Enaminbildung vermieden wird. Ausgehend von aliphatischen Aldehyden kann eine Vielzahl α -alkylierter Produkte in guter bis exzellerter Ausbeute mit hohen Enantioselektivitäten hergestellt werden (Schema 7).

In einer aktuellen Erweiterung dieser Verknüpfung von Enamin- und metallorganischer Photoredoxkatalyse berichten MacMillan et al. über eine durch sichtbares Licht vermittelte, konzeptionell neue enantioselektive α -Fluoralkylierung von „Enolat-Äquivalenten“.^[27] Durch Belichtung des katalytischen Systems wird die reduktive Bildung elektrophiler Fluoralkylradikale und ihre nachfolgende Addition an das elektronenreiche Enamin gefördert, welches selbst wiederum in einem kooperativen Aminkatalysezyklus entsteht. Der übliche Standardkatalysator $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ lieferte gute Ergebnisse, doch ein Iridium-basierter Katalysator ($[Ir(ppy)_2(dtbbpy)]^{+}$) erwies sich hinsichtlich Ausbeute und Enantioselektivität als deutlich überlegen (Ru: 67%, 87% ee; Ir: 79%, 99% ee). Die asymmetrische Synthese der pharmazeutisch interessanten α -Fluoralkylverbindungen gelingt bei tiefen Temperaturen und macht sowohl trifluormethyl- als auch perfluoralkylsubstituierte Derivate zugänglich (Schema 8). Da sich die Reaktion mit einigen In-situ-Umsetzungen des (instabilen) Aldehydprodukts ohne Verlust der Enantioselektivität kombinieren lässt, bietet diese Methode einen einfachen Zugang zu einer großen Zahl vielseitiger



Schema 8. Enantioselektive α -Trifluormethylierung/ α -Perfluoralkylierung von Aldehyden. Photokatalysator 3: $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]\text{PF}_6$; ppy = 2-Phenylpyridin, dtb-bpy = Di-*tert*-butylbipyridin.

fluorhaltiger Synthesebausteine wie β -Trifluormethylalkohole oder -amine, aber auch zu α -Trifluormethylcarbonsäuren und über eine Sequenz aus Oxidation und Curtius-Umlagerung zu α -Trifluormethylaminen.

MacMillans Ansatz zeigt nicht nur die Leistungsfähigkeit der Photoredoxkatalyse, sondern illustriert darüber hinaus auch die enormen Möglichkeiten, die aus der Kombination unterschiedlicher Konzepte entstehen.

Im Hinblick auf die generelle Nutzbarkeit von sowohl reduktiver als auch oxidativer Substrataktivierung geben die hier diskutierten Umsetzungen nur einen ersten Eindruck von der Vielseitigkeit der Photoredoxkatalyse mit sichtbarem Licht und davon, wie Stereokontrolle hier erreichbar ist. Sie können den Weg für weitere Anwendungen und neue Entwicklungen ebnen, da die Methode durch den Wegfall von Spezialausrüstungen für die Verwendung von Licht als Reagens leicht zugänglich ist und zugleich eine potenziell einschränkende Übertragung überschüssiger Energie auf die Substrate vermeidet.

Eingegangen am 22. Juli 2009,
veränderte Fassung am 27. September 2009
Online veröffentlicht am 27. November 2009

- Schema 8.** Enantioselektive α -Trifluormethylierung/ α -Perfluoralkylierung von Aldehyden. Photokatalysator **3**: $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]\text{PF}_6$; **ppy** = 2-Phenylpyridin, **dtb-bpy** = Di-*tert*-butylbipyridin.

Reaktionsschema: Ein Aldehyd mit Substituent *R* reagiert mit $\text{R}^1\text{CF}_2\text{I}$ in Gegenwart von **3** (0.5 Mol-%) und **1-TFA** (20 Mol-%) in **2,6-Lutidin** (1 Äquiv.) in **DMF** bei **sichtbarem Licht, -78°C** . Das Produkt ist ein α -Trifluormethyl- oder α -Perfluoralkyl-Substituenten am Aldehyd-Rest.

α -Trifluormethylierung:

 - Substrat: $\text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{R})-\text{CF}_3$ (97 % ee)
 - Produkt: $\text{EtO}_2\text{C}-\text{CH}(\text{R})-\text{CF}_3$ (97 % ee)
 - Substrat: $\text{OMe}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{R})-\text{CF}_3$ (93 % ee)
 - Produkt: $\text{OMe}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{R})-\text{CF}_3$ (93 % ee)
 - Substrat: $\text{Ph}-\text{C}_3\text{H}_5-\text{CH}(\text{R})-\text{CF}_3$ (99 % ee)
 - Produkt: $\text{Ph}-\text{C}_3\text{H}_5-\text{CH}(\text{R})-\text{CF}_3$ (99 % ee)

α -Perfluoralkylierung:

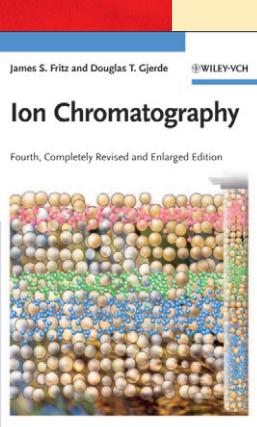
 - Substrat: $\text{Hex}-\text{C}_3\text{H}_5-\text{CH}(\text{R})-(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ (99 % ee)
 - Produkt: $\text{Hex}-\text{C}_3\text{H}_5-\text{CH}(\text{R})-(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ (99 % ee)
 - Substrat: $\text{Hex}-\text{C}_3\text{H}_5-\text{CH}(\text{R})-\text{C}_6\text{F}_5$ (98 % ee)
 - Produkt: $\text{Hex}-\text{C}_3\text{H}_5-\text{CH}(\text{R})-\text{C}_6\text{F}_5$ (98 % ee)

Referenzen:

 - [1] Eine Diskussion zu Chemoselektivität bietet: R. A. Shenvi, D. P. O’Malley, P. S. Baran, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 530–541.
 - [2] Einige aktuelle Übersichten zur Organokatalyse: a) A. Dondoni, A. Massi, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4716–4739; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4638–4660; b) Organokatalyse-Sonderheft: *Chem. Rev.* **2007**, *107*(12), 5413–5883.
 - [3] a) G. Ciamician, *Science* **1912**, *36*, 385–394; b) A. Albini, M. Fagnoni, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 63–66.
 - [4] a) N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103; b) A. G. Griesbeck, J. Mattay, *Synthetic Organic Photochemistry*, Marcel Dekker, New York, **2005**.
 - [5] a) J.-H. Yum, P. Chen, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 699–707; b) M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
 - [6] a) X. Sala, I. Romero, M. Rodríguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 2882–2893; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2842–2852; b) A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022–4047.
 - [7] Laut IUPAC-Definition ist ein Photokatalysator eine Substanz, die eine chemische Reaktion nach Lichtabsorption durch wiederholte Interaktion ihres angeregten Zustands mit einem Reaktionspartner unter Bildung entsprechender Intermediate bewirkt, wobei sie sich in jedem Interaktionszyklus regeneriert.
 - [8] G. J. Kavarnos, *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, VCH, New York, **1993**.
 - [9] Eine enantioselektive Reaktion durch Sensibilisierung mittels „intramolekularem“ Triplettenenergiotransfer in einem Katalysator-Substrat-Komplex findet sich in C. Müller, A. Bauer, T. Bach, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6767–6769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6640–6642.
 - [10] Einige aktuelle Übersichten zur Photokatalyse, in denen auch Aspekte der Nachhaltigkeit und der grünen Chemie diskutiert werden: a) D. Ravelli, D. Dondi, M. Fagnoni, A. Albini, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1999–2011; b) M. Fagnoni, D. Dondi, D. Ravelli, A. Albini, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2725–2756.
 - [11] a) S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani, *Top. Curr. Chem.* **2007**, *280*, 117–214; b) A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
 - [12] Reaktionen, bei denen aufeinander folgende radikalische Schritte und Einelektronenmechanismen mit signifikant erniedrigten Aktivierungsenergien eine Rolle spielen, kommen in der Natur häufig vor: a) M. Cordes, B. Giese, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 892–901; b) C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature* **1992**, *355*, 796–802.
 - [13] a) T.-G. Baik, A. L. Luis, L.-C. Wang, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6716–6717; b) J. Yang, G. A. N. Felton, N. L. Bauld, M. J. Krische, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1634–1635.
 - [14] M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12886–12887.
 - [15] Vermutlich kann die stark oxidierende photoangeregte Spezies $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ direkt als Elektronenakzeptor für den terminalen Reoxidationschritt (siehe Schema 3) fungieren, oder das intermediär gebildete Amino-Radikalkation vermittelt die abschließende Oxidation: W. Buckel, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6911–6920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6779–6787.
 - [16] J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14604–14605.
 - [17] Die durch UV-Licht vermittelte [2+2]-Cyclobutanbildung von Enonalkenen ist daher auf nichtisomerisierbare cyclische Enone begrenzt. Für einen umfassenden aktuellen Überblick siehe: J.-P. Pete in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 2. Aufl. (Hrsg.: W. Horspool, F. Lenci), CRC, Boca Raton, **2004**, Kap. 71.
 - [18] J. M. R. Narayanan, J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8756–8757.
 - [19] P. J. DeLaive, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4007–4008.
 - [20] M. Amatore, T. D. Beeson, S. P. Brown, D. W. C. MacMillan, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5223–5226; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5121–5124, zit. Lit.
 - [21] Aktuelle Übersichten zum Thema Aminkatalyse: a) P. Melchiorre, M. Marigo, A. Carbone, G. Bartoli, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6232–6265; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6138–6171;

- b) S. Bertelsen, K. A. Jørgensen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2178–2189.
- [22] D. A. Nicewicz, D. W. C. MacMillan, *Science* **2008**, 322, 77–80.
- [23] Umfangreichere Diskussionen zur Kombination von Photokatalyse mit Organokatalyse finden sich in a) P. Melchiorre, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1386–1389; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1360–1363; b) P. Renaud, P. Leong, *Science* **2008**, 322, 55–56.
- [24] Basierend auf grundlegenden Arbeiten von Fukuzumi et al.^[25] wurde die breitere Anwendbarkeit der Ru-sensibilisierten photokatalytischen dehalogenierenden Radikalerzeugung für Synthesezwecke von MacMillan und Nicewicz^[22] vor den Arbeiten von Stephenson et al.^[18] gezeigt.
- [25] S. Fukuzumi, S. Mochizuki, T. Tanaka, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 122–126.
- [26] Ein verwandter Prozess wurde kürzlich von Koike und Akita beschrieben. Der zum Recycling der katalytischen Mengen an eingesetztem $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ notwendige Elektronenakzeptor konnte jedoch bisher nicht identifiziert werden: T. Koike, M. Akita, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 166–167.
- [27] D. A. Nagib, M. E. Scott, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10875–10877.

Wiley-VCH BOOK SHOP



J. S. Fritz / D. T. Gjerde

Ion Chromatography

This completely revised fourth edition of the best-selling classic is a thorough treatment of the subject while remaining concise and readable. New additions include capillary electrophoresis, monolithic columns, fundamentals of the science of IC, and micro methods.

394 pp, cl,
ISBN: 978-3-527-32052-3

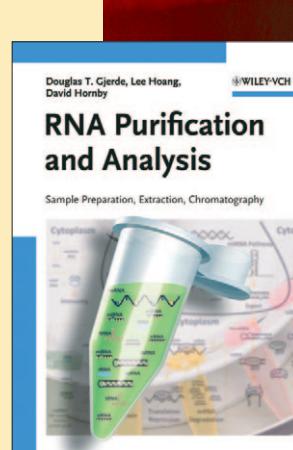
D. T. Gjerde / L. Hoang / D. Hornby

RNA Purification and Analysis

Sample Preparation, Extraction, Chromatography

Current methods for the separation and purification of RNA are explained, addressing both fundamental principles and practical aspects. The complete know-how to develop and optimise laboratory protocols for the handling of every RNA species, from the very small to the very large.

206 pp, cl,
ISBN: 978-3-527-32116-2



Prices are subject to change without notice.

You can order online via <http://www.wiley-vch.de>

Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA · POB 10 11 61 · D-69451 Weinheim, Germany
Phone: 49 (0) 6201/606-400 · Fax: 49 (0) 6201/606-184 · E-Mail: service@wiley-vch.de

 WILEY-VCH