

LED-beleuchtete NMR-Spektroskopie Flavin-katalysierter Photooxidationen zeigt Lösungsmittelkontrolle des Elektronentransfermechanismus**

Christian Feldmeier, Hanna Bartling, Kathrin Magerl und Ruth M. Gschwind*

Abstract: Mechanistische Einblicke in die Photokatalyse erhält man vor allem durch UV/Vis-Spektroskopie, da die Möglichkeiten der NMR-Spektroskopie bislang durch die Art der Beleuchtung limitiert waren. Mit einer LED-Beleuchtungseinheit können nun sowohl Reaktionsprofile von Photoreaktionen unter Synthesebedingungen detektiert als auch Photo-CIDNP-spektroskopische und Intermediatstudien durchgeführt werden. Das Potenzial dieses Aufbaus wird anhand Flavin-katalysierter Photooxidationen von Alkoholen gezeigt. Nach identischer Photoinitialisierung ist die Stabilisierung eines nachgelagerten Intermediats der Schlüssel zum weiteren Reaktionsmechanismus und zur Reaktivität. Flavin als chemischer Photokatalysator kann als Ein- wie auch als Zwei-Elektronen-Mediator fungieren, indem die Stabilität der zwitterionischen Radikalpaare durch verschiedene Lösungsmittel gesteuert wird. Dies demonstriert die Bedeutung nachgelagerter Intermediate und der NMR-Spektroskopie zugänglicher, ergänzender Informationen in der Photokatalyse und demonstriert das Potenzial, photoorganische Reaktionen durch Lösungsmittelleffekte zu steuern.

Die chemische Photokatalyse hat sich zu einem schnell wachsenden Gebiet mit vielen Syntheseanwendungen entwickelt.^[1] Aufgrund ihrer Fähigkeit, sogar angeregte Zustände des Photokatalysators mithilfe ultrakurzer Zeitauflösung und hoher Empfindlichkeit charakterisieren zu können, ist es bisher hauptsächlich der UV/Vis-Spektroskopie vorbehalten, mechanistische Einblicke in photokatalytische Reaktionen zu

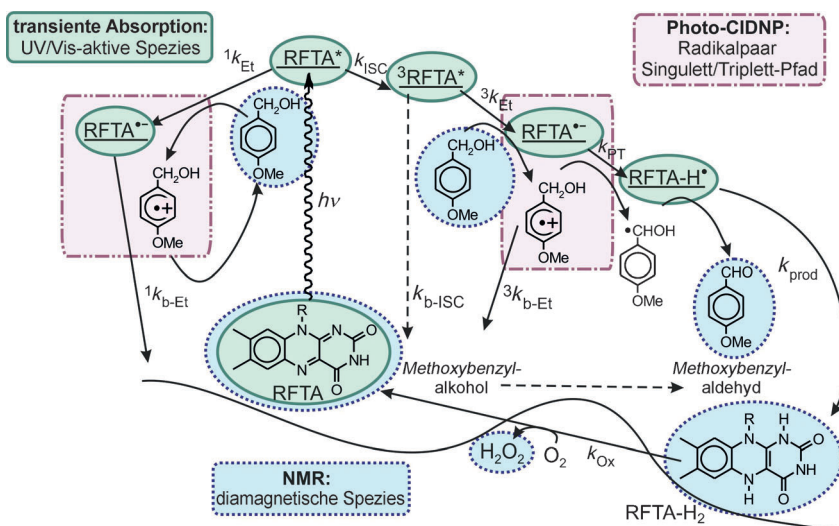


Abbildung 1. NMR- ergänzt UV/Vis-Spektroskopie im Hinblick auf Strukturinformationen und Zeitauflösung in photokatalytischen Reaktionen. In RFTA-katalysierten Photooxidationen von Alkoholen sind die ersten angeregten Zustände und Radikale mit UV/Vis-Spektroskopie zugänglich (grün).^[2] LED-Beleuchtung für In-situ-NMR-Spektroskopie liefert Reaktionsprofile von Substraten, Produkten und diamagnetischen Zuständen des Photokatalysators (blau) und Informationen über transiente Radikalpaare über CIDNP (violett).

gewinnen (Abbildung 1 zeigt dies anhand einer Flavin-katalysierten Photooxidation^[2]). Dennoch stößt auch die aufwendigste UV/Vis-spektroskopische Studie an die natürlichen Grenzen dieser Methode. So konzentriert sich UV/Vis-Spektroskopie auf die ersten Reaktionsschritte des Photokatalysators, kann aber nur wenige Informationen über Strukturen, Aggregationsverhalten, Lösungsmittelleffekte und Substrate liefern. Auch die Untersuchung ganzer Reaktionswege und insbesondere der Einflüsse der nachgelagerten Intermediate ist schwierig. Diese strukturellen Aspekte und die damit verbundene Zeitskala sind die klassischen Stärken der NMR-Spektroskopie, die im Unterschied zur UV/Vis-Spektroskopie eine sehr langsame und unempfindliche Methode ist und jene daher in vielen Bereichen ergänzt. Mit NMR-Spektroskopie können diamagnetische Intermediate direkt detektiert werden, jedoch weder angeregte Zustände noch die meisten Radikalspezies (Abbildung 1, blaue Markierung), was sich in vielen aufwendigen NMR-Studien von Photoreaktionen, z. B. in Festkörper-NMR-Spektroskopie,^[3] Proteinfaltung,^[4] metallorganischer Photochemie^[5] und Photokatalyse^[6] widerspiegelt. Mithilfe moderner NMR-Photo-CIDNP-Technik (CIDNP = chemisch-induzierte dynamische Kernspinpolarisation),^[7] die Laser zur Beleuchtung einsetzt,

[*] Dr. C. Feldmeier, H. Bartling, Prof. Dr. R. M. Gschwind
Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: ruth.gschwind@ur.de

K. Magerl
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Universität Regensburg (Deutschland)

[**] Wir bedanken uns bei GRK Chemical Photocatalysis für finanzielle Unterstützung sowie bei Prof. Dick und Prof. Riedle für viele hilfreiche Diskussionen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409146> zu finden.

können auch transiente Radikalpaare in photochemischen Reaktionen indirekt untersucht werden (Abbildung 1, violette Markierung).^[4a,b] Die Detektion und Interpretation von CIDNP-Effekten in geschlossenen katalytischen Zyklen, wie sie typisch für die Photokatalyse sind, ist jedoch schwierig.^[8] Zusätzlich führt die hohe Lichtintensität eines Lasers häufig zu einer schnellen Zersetzung des Photokatalysators. Deshalb ist die Detektion vollständiger Reaktionsprofile, die Katalysator und Substrat/Produkt umfassen, mit Laseraufbauten schwierig, und die Ergebnisse lassen sich oft nicht mit präparativen Anwendungen direkt vergleichen, bei denen geringere Lichtintensitäten eingesetzt werden.

Mit der kürzlich von uns entwickelten, LED-basierten Beleuchtungseinheit für NMR-spektroskopische Untersuchungen waren wir in der Lage, die Lichtintensität in der Probe um einen Faktor von ca. 800 zu erhöhen.^[9] Dieser LED-Aufbau kann entweder gepulst oder in einem kontinuierlichen Modus betrieben werden und ermöglicht sowohl zeitaufgelöste Photo-CIDNP-Spektroskopie als auch die Detektion ganzer Reaktionswege. Mit diesem LED-Aufbau kann das volle Potenzial der NMR-Spektroskopie für mechanistische Studien photokatalytischer Reaktionen genutzt werden. Dieser Aufbau kann jetzt dazu verwendet werden, die Bedeutung von nachgelagerten Intermediaten und Lösungsmittelleffekten in der Photokatalyse sowie den Informationsgehalt von NMR-Reaktionsprofilen, die bei organokatalytischen Reaktion große Wichtigkeit haben, zu untersuchen.^[10]

Für die hier gezeigte Studie wurde die Flavin-katalysierte Photooxidation von Benzylalkohol^[2,11] gewählt (Abbildung 1). Flavine sind in der Lage, eine große Zahl verschiedener biochemischer Reaktionen in unterschiedlichen Proteinen zu katalysieren, es gibt viele Untersuchungen zu ihren Photoreaktionen in Proteinen,^[4a,12] und von Flavinen ist bekannt, dass sie CIDNP-Effekte zeigen.^[7b] Flavine können in Redoxreaktionen entweder als Ein-Elektron- oder als Zwei-Elektronen-Vermittler fungieren,^[13] indem die Stabilität des Semichinonradikals im Protein moduliert wird.^[13b,c,14] Weiterhin werden Flavinderivate als Photokatalysatoren^[1a,11a,13c] bei der Oxidation verschiedener Substrate^[1a,15] eingesetzt, aber unseres Wissens ist bisher nichts über die Steuerung des Elektronentransfer-Verhaltens von Flavin in präparativen Anwendungen bekannt. Es gibt eine sehr detaillierte mechanistische UV/Vis-spektroskopische Studie über die Flavin-katalysierte Photooxidation von Benzylalkohol (Abbildung 1).^[2]

Nach Anregung des Photokatalysators mit blauem Licht werden zwei Elektronen und zwei Protonen von Methoxybenzylalkohol (MBA) auf Riboflavintetraacetat (RFTA) übertragen, wodurch sich Methoxybenzaldehyd (MBAlD) und reduziertes RFTA (RFTA-H₂) bilden. Die reduzierte Form des Flavins wird im Folgenden RFTA-H₂ genannt, wenngleich die Spektren auf eine Mischung aus RFTA-H₂ und RFTA-H⁻ hinweisen, wie es für eine CD₃CN/D₂O-Mischung zu erwarten ist. Anschließend wird RFTA durch Reaktion mit Sauerstoff unter Bildung von H₂O₂ regeneriert. Die UV/Vis-spektroskopische Studie zeigt, dass der Triplett-Zustand des Flavins das Schlüsselintermediat für den produktiven Elektronentransfer und eine nachfolgende Proto-

nierung des Flavinradikalanions ist.^[2] Die starke Lösungs-mittelabhängigkeit der Ausbeuten und Reaktionsgeschwindigkeiten^[11a] (hohe Ausbeuten, schnelle Reaktion in CD₃CN/D₂O; niedrige Ausbeuten, langsame Reaktion in CD₃CN) blieb ungeklärt. In vorangegangenen mechanistischen NMR-spektroskopischen Studien hatte sich die Unterbrechung der katalytischen Zyklen, z. B. durch Weglassen von Substraten, als ein probates Mittel für die Stabilisierung und NMR-spektroskopische Detektion von ansonsten unzugänglichen Intermediaten erwiesen.^[10a-c,16] Um den Katalysezyklus im Fall von Flavin zu unterbrechen, wurde daher unter Sauerstoffausschluss gearbeitet. Damit wird reduziertes Flavin nicht reoxidiert, und seine Charakterisierung mithilfe kombinierter NMR-UV/Vis-spektroskopischer Studien ist möglich (Hintergrundinformationen (SI), Kapitel B). Zusätzlich kann so die Stöchiometrie von Produkt und reduziertem Flavin kontrolliert werden, und CIDNP-Effekte werden nicht durch den vollständigen Durchlauf des Zyklus gelöscht. Als Lösungsmittel wurden sowohl reines CD₃CN als auch CD₃CN/D₂O (1:1) verwendet, um den Einfluss des Lösungsmittels in Hinsicht auf die Oxidationsstufen des Flavins und seine damit verbundene Rolle als Ein- oder Zwei-Elektronen-Akzeptor in Photooxidationen zu klären.

Zuerst wurden die reduzierten Flavinspezies (Semichinon oder Hydrochinon) in reinem CD₃CN untersucht. Abbildung 2c zeigt ¹H-NMR-Spektren der Reaktionsmischung in sauerstofffreiem CD₃CN vor der Beleuchtung und nach zweistündiger Beleuchtungsdauer. Mit zunehmender Beleuchtung nimmt die Menge des Produkts Methoxybenzaldehyd (MBAlD, schwarz) zu, während jene des oxidierten Flavins (RFTA, blau) abnimmt, und es entsteht ein neuer Signalsatz (grün), der dem zweifach reduzierten Flavinhydrochinon (RFTA-H₂) zugeordnet werden kann (SI, Kapitel 2). Die sehr geringe Linienbreite aller Signale, auch während der Reaktion, lässt auf eine sehr kurze Lebensdauer der postulierten transienten Flavinsemichinonradikale schließen (Abbildung 2c). Photo-CIDNP-Messungen^[7a,b,8,17] dieser Probe belegen, dass diese Reaktion dennoch Radikalpaare umfasst. Die entgegengesetzten Vorzeichen der CIDNP-Phasen der Signale von oxidiertem und reduziertem Flavin (Abbildung 2g; SI, Kapitel 11) stimmen mit dem anfänglichen Reaktionsmechanismus, wie er in der UV-spektroskopischen Studie in CD₃CN/D₂O vorgeschlagen wurde, überein.^[2] Zuerst findet ein Elektronentransfer von MBA auf RFTA statt. Das daraus resultierende Spin-korrelierte zwitterionische Radikalpaar im Singulett-Zustand rekombiniert, woraus die Photo-CIDNP-Effekte im Signalsatz von RFTA resultieren. Im Falle von Intersystem Crossing führt das Radikalpaar im Triplett-Zustand zum Produkt und ruft Photo-CIDNP-Polarisation in den RFTA-H₂-Signalsätzen hervor. Demzufolge zeigen die kombinierten Informationen aus ¹H-NMR-Spektren und CIDNP-Effekten, dass das Produkt auch in reinem CD₃CN aus dem Triplett-Zustand des zwitterionischen Radikalpaars gebildet wird. Die absolute Menge dieser Radikale ist aber sehr gering, und ihre Lebenszeiten sind äußerst kurz.

Als nächstes wurden die gesamten Reaktionsprofile untersucht, um die relative Stöchiometrie der beteiligten Spezies zu erhalten. Abbildung 2e zeigt das Reaktionsprofil in

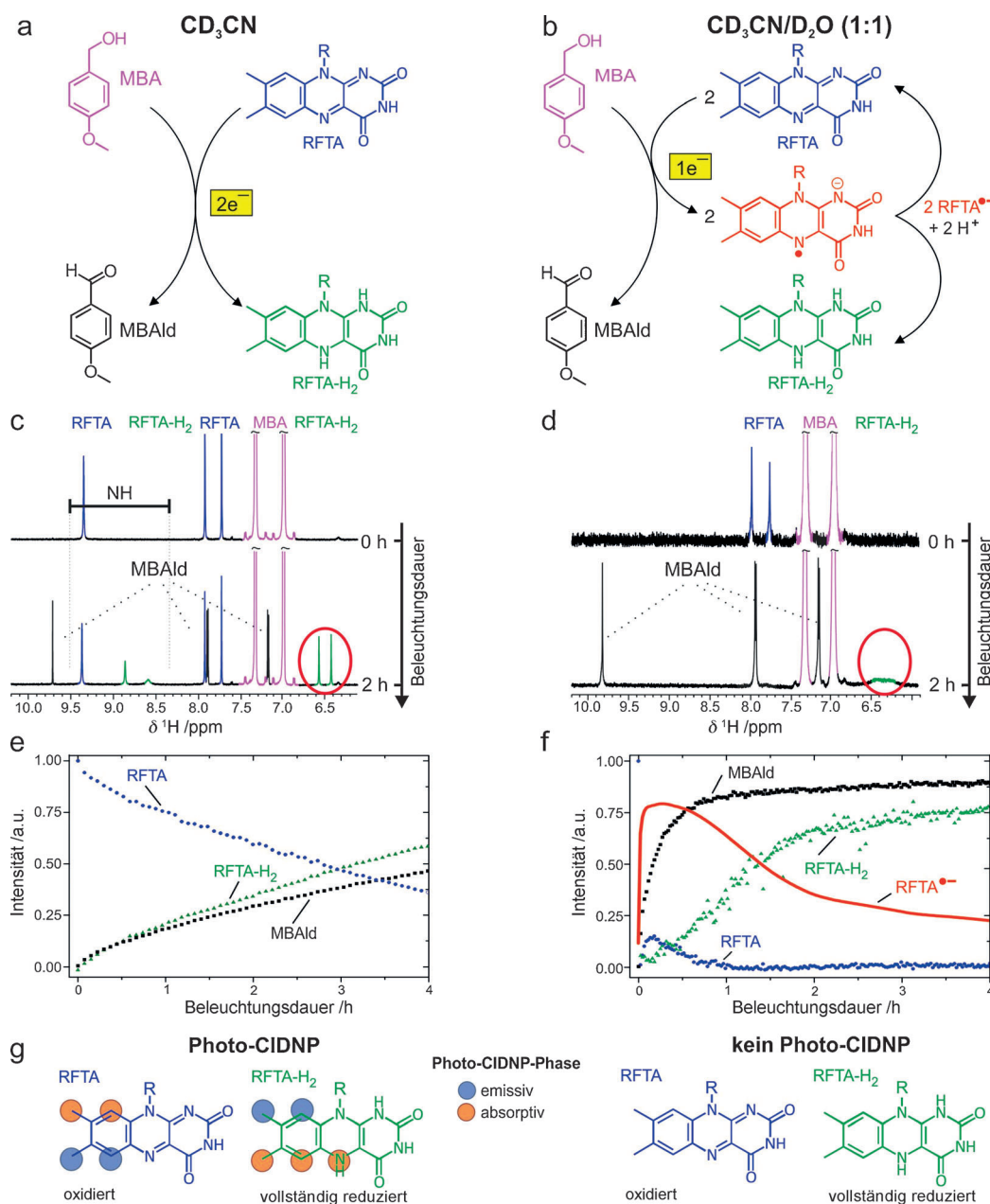


Abbildung 2. Die NMR-Reaktionsprofile zeigen, dass chemische Photooxidationen mit Flavin über die Lösungsmiteileigenschaften zwischen einem Ein- und Zwei-Elektronen-Transfermechanismus umgeschaltet werden können. Sauerstoffausschluss unterbricht den katalytischen Zyklus des Flavins und ermöglicht die Identifizierung des reduktiven Reaktionsweges: a) ein formaler Zwei-Elektronen-Transfer in CD_3CN und b) ein Ein-Elektronen-Transfer in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1). Ausgewählte ^1H -NMR-Spektren, aufgenommen vor und während der Reaktion, zeigen keine Linienverbreiterung der Signale in CD_3CN (c), wohingegen in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1) (d) die beiden detektierbaren Flavinspezies große Linienbreiten aufweisen, was auf einen chemischen Austausch mit einem Flavinradikal schließen lässt. e) Die zugehörigen Reaktionsprofile in CD_3CN zeigen einen langsamen formalen Zwei-Elektronen-Transfermechanismus auf der NMR-Zeitskala. f) In $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1) deuten schnelle Produktbildung, große Mengen an anionischem RFTA $^{\bullet-}$ als Intermediat (geglättete Kurve, Details siehe SI) und die nachgelagerte Bildung des zweifach reduzierten Flavins RFTA- H_2 auf einen Ein-Elektronen-Transfermechanismus hin. g) Die Photo-CIDNP-Polarisationen in CD_3CN , die für die oxidierte und vollständig reduzierte Flavinspezies detektiert wurden, zeigen in Kombination mit neuesten UV/Vis-spektroskopischen Studien^[2] in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1), dass die Produktbildung in beiden Lösungsmitteln identisch über das zwitterionische Radikalpaar im Triplett-Zustand abläuft. Indes demonstriert das Reaktionsprofil, dass die Stabilisierung dieser nachgelagerten Intermediate den weiteren Reaktionsmechanismus bestimmt.

sauerstofffreiem, reinem CD_3CN . Durch Beleuchtung wird RFTA direkt zu RFTA- H_2 reduziert, ohne dass ein Semichinonradikal die Kinetik auf der NMR-Zeitskala verändert.

deuten die ausgeprägten CIDNP-Effekte in Kombination mit niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten und geringen Ausbeuten auf die Gegenwart von zwitterionischen Radikal-

Das Fehlen von Sauerstoff verhindert die Reoxidation, und die Konzentration von RFTA- H_2 steigt im gleichen Maße an, in dem jene von RFTA abnimmt. Zusätzlich wird das Produkt MBAld von Beginn an mit derselben Geschwindigkeit wie das reduzierte Flavin gebildet. Dies zeigt die Notwendigkeit eines Moleküls RFTA für die Oxidation eines Moleküls MBA und belegt einen formalen Zwei-Elektronen-Prozess in reinem CD_3CN . Wie bereits unter Synthesebedingungen beobachtet,^[11a] läuft die Reaktion in der Tat sehr langsam ab und liefert binnen 4 h nur Ausbeuten um 50 %.

Die kombinierten Informationen aus ^1H -NMR-Spektren, CIDNP-Effekten und Reaktionskinetiken zeigen, dass der Triplett-Zustand des Flavinsemichinonradikals entscheidend für die Produktbildung ist, aber eine Lebensdauer hat, die weit unter der NMR-Zeitskala liegt und daher weder die NMR-Spektren noch die zugehörigen Kinetiken beeinflusst. Dies bedeutet, dass die Bildung des zwitterionischen Radikalpaars in reinem CD_3CN zu einem gewissen Grad energetisch ungünstig ist,^[18] sodass auf der NMR-Zeitskala ein formaler Zwei-Elektronen-Prozess beobachtet wird. Weiterhin

kontaktionenpaaren hin, die ein effektives Intersystem Crossing und einen schnellen Elektronenrücktransfer in den Singulett-Zustand ermöglichen. Zusammengefasst zeigen Spektren und Reaktionskinetiken einen formalen Zwei-Elektronen-Prozess in reinem CD_3CN , mit der unzureichenden Bildung und Stabilisierung zwitterionischer Radikalpaare als wahrscheinlichstem, geschwindigkeitsbestimmendem Schritt.

In sauerstofffreiem $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1) als Lösungsmittel ändert sich der Charakter der dominierenden reduzierten Flavinspezies drastisch. Nach Beginn der Beleuchtung nehmen die RFTA-Signale schnell ab und werden breiter; die der Ausgangsverbindung, des Produkts und des Lösungsmittels hingegen bleiben scharf (Abbildung 2d). Nach einer Zeitverzögerung wird RFTA- H_2 gebildet, dessen Signale ebenfalls breit sind (Abbildung 2d). Der RFTA- und in geringerer Ausprägung auch der RFTA- H_2 -Signalsatz zeigen die typische Abstandsabhängigkeit der Linienbreite für chemischen Austausch mit einem Semichinonradikal. Dies wurde bereits früher für Flavinmononukleotid(FMN)-Ringsysteme in sauerstofffreien Lösungen beschrieben.^[19] Die Linienverbreiterung der Protonen am Isoalloxazinringsystem ist am stärksten ausgeprägt; die Signale der Seitenkette weisen mit zunehmendem Abstand vom Radikal geringere Linienverbreiterungen auf (SI, Kapitel 3). Mit dem Ausschalten der Beleuchtung stoppt die Produktbildung sofort, und die verbreiterten Linien bleiben für Stunden bestehen. Durch Sauerstoffzugabe können die schmalen Linien des Flavinsignals, die auf eine Rückoxidation des Semichinons zu RFTA hinweisen, zurückgewonnen werden (SI, Kapitel 4). Anders als in CD_3CN kann in sauerstofffreiem $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1) keine Photo-CIDNP-Polarisation detektiert werden (SI, Kapitel 5 und 11).

Die Veränderung der Reaktionsprofile in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ verdeutlicht die Rolle des Semichinonradikals im Reaktionsmechanismus (Abbildung 2 f). Erstens ist die Produktbildung stark beschleunigt (50% Ausbeute binnen 10 min gegenüber 4 h in CD_3CN), zweitens verändern sich die relativen Stöchiometrien von RFTA, RFTA- H_2 und dem Produkt MBAld entscheidend. Während MBAld schnell gebildet wird, fällt der Anteil an RFTA auf beinahe null ab, und RFTA- H_2 wird erst mit einer deutlichen Zeitverzögerung und einer reduzierten Geschwindigkeit gebildet. Solch ein Reaktionsprofil ist charakteristisch für die Gegenwart eines stabilisierten, am Mechanismus beteiligten Reaktionsintermediats. Wegen der Linienverbreiterung der NMR-Signale werden Flavinsemichinonradikale als intermediäre Spezies identifiziert (siehe oben und Abbildung 2 f). Die große Menge an Flavinradikalintermediaten und die gleichzeitig stattfindende, sofortige Oxidation des Alkohols zu Aldehyd zeigen eindrucksvoll, dass RFTA in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ als ein ein-Elektronen-oxidierendes Agens für die Oxidation von MBA fungiert. Unter Synthesebedingungen, z.B. mit variierendem Sauerstoffgehalt, können sowohl eine ähnliche Linienverbreiterung der Flavinresonanz wie in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ als auch ein identisches Reaktionsprofil nach vollständigem Verbrauch des Sauerstoffs beobachtet werden (SI, Kapitel B, 6, 7). Dies bestätigt, dass der Ein-Elektronen-Mechanismus in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ generelle Gültigkeit hat.

Mithilfe von UV/Vis-Spektroskopie, einer effektiven Methode für die Detektion und Charakterisierung von Semichinonradikalen,^[2,20] wurde das anionische Semichinonradikal RFTA $^-$ als das Semichinonradikalintermediat identifiziert (SI, Kapitel B). Das dominante Vorkommen von RFTA $^-$ und die sofortige Oxidation des Alkohols ohne eine auf der NMR-Zeitskala detektierbare Radikalintermediatspezies (SI, Kapitel 7, 9) zeigen eindeutig, dass Flavin als ein ein-Elektronen-oxidierendes Agens agiert und dass für die vollständige Oxidation des Alkohols zwei Flavinmoleküle nötig sind. Die resultierenden RFTA $^-$ -Radikale haben signifikant längere Lebensdauern in der Gegenwart von Sauerstoff, ein starker Hinweis darauf, dass bei Vorhandensein von Sauerstoff hauptsächlich RFTA $^-$ zu RFTA rückoxidiert wird. Vorangegangene DOSY-Experimente von RFTA und Derivaten in CD_3CN , D_2O und $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1), kombiniert mit Reaktivitätsstudien, zeigen nicht nur eine signifikante Menge von RFTA-Dimeren in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1) (Aggregationsnummer 1.7), sondern auch eine ansteigende Reaktivität und sinkende Stabilität des Flavinphotokatalysators mit abnehmender Aggregation.^[11a] Folglich wird vermutet, dass monomere RFTA-Moleküle die reaktive katalytische Spezies sind. Weiter wird angenommen, dass das Dimer nur für den Disproportionierungsmechanismus unter Sauerstoffausschluss wichtig ist (SI, Kapitel B).

Diese NMR-spektroskopische Studie, die Reaktionsprofile und CIDNP-Effekte in Kombination mit den Ergebnissen einer zeitaufgelösten UV/Vis-spektroskopischen Studie^[2] enthält, ermöglicht es, einen erweiterten Reaktionsmechanismus der Flavin-katalysierten Photooxidation von Methoxybenzylalkohol zu postulieren. Die zeitaufgelöste UV/Vis-spektroskopische Studie in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1) und die CIDNP-Untersuchungen in reinem CD_3CN belegen, dass die ersten photoangeregten Schritte und die Bildung des angeregten Triplett-Zustands als Schlüsselintermediat für die Produktbildung in reinem CD_3CN und in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1) identisch sind. Ausgehend vom Elektronentransferschritt, bei dem ein zwitterionisches Radikalpaar gebildet wird, kontrollieren die Lösungsmittelwechselwirkungen den weiteren Reaktionsweg. $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$ (1:1) ist in der Lage, die Radikalgegenionen zu separieren und zu stabilisieren, was zu einer schnellen Ein-Elektronen-Oxidation führt. In reinem CD_3CN ist die Bildungsenergie der Ladungstrennung deutlich größer. Die resultierenden Zwitterionen bilden Kontaktionenpaare und ermöglichen einen schnellen Elektronenrücktransfer nach dem Intersystem Crossing. Beide Effekte führen zu einer langsamen Reaktion mit einem formalen Zwei-Elektronen-Transfermechanismus auf der NMR-Zeitskala.

Der neue LED-Aufbau ermöglicht sowohl die Erstellung von NMR-Reaktionsprofilen als auch CIDNP-Studien und gibt neue Einblicke in die Reaktionsmechanismen photokatalytischer Reaktionen, die nicht nur ergänzend zu UV/Vis-spektroskopischen Studien sind, sondern auch entscheidend zur Aufklärung des Mechanismus beitragen. Nachgelagerte Intermediate, insbesondere Ionenpaare, und Prozesse, die auf der NMR-Zeitskala zugänglich sind, können entscheidend für den mechanistischen Pfad der Photoreaktion sein. In diesem Sinne zeigt die Studie, dass die Kontrolle über Ein- oder Zwei-Elektronen-Prozesse von Flavin und möglicherweise

auch anderen Photokatalysatoren ohne Proteinbeteiligung möglich ist, allein durch den Einsatz von Lösungsmitteln und Lösungseigenschaften.

Eingegangen am 16. September 2014

Online veröffentlicht am 2. Dezember 2014

Stichwörter: Flavin · Lösungsmittelkontrolle · NMR-Spektroskopie · Photokatalyse · UV/Vis-Spektroskopie

- [1] a) B. König, S. Kümmel, R. Cibulka in *Chemical Photocatalysis* (Hrsg.: B. König), De Gruyter, Berlin, **2013**, S. 45–66; b) J. W. Tucker, C. R. J. Stephenson, *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 1617–1622; c) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322–5363; d) T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 527–532.
- [2] U. Megerle, M. Wenninger, R.-J. Kutta, R. Lechner, B. König, B. Dick, E. Riedle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 8869–8880.
- [3] a) S.-J. Hwang, C. Petucci, D. Raftery, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4388–4397; b) S. Pilkenton, S.-J. Hwang, D. Raftery, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 11152–11160.
- [4] a) J. Wirmer, T. Kühn, H. Schwalbe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4248–4251; *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4378–4381; b) T. Kühn, H. Schwalbe, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6169–6174; c) K. H. Mok, T. Nagashima, I. J. Day, J. A. Jones, C. J. V. Jones, C. M. Dobson, P. J. Hore, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 12484–12492.
- [5] G. E. Ball in *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds: Techniques, Materials and Applications*, Bd. 41, The Royal Society of Chemistry, London, **2010**, S. 262–287.
- [6] A. Mills, C. O'Rourke, *Catal. Today* **2014**, 230, 256–264.
- [7] a) M. Goez in *Adv. Photochem.* (Hrsg.: D. C. Neckers, D. H. Volman, G. von Bünau), Wiley, New York, **1997**; b) J. Hore, R. W. Broadhurst, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1993**, 25, 345–402; c) H. Hayashi in *Introduction to Dynamic Spin Chemistry: Magnetic Field Effects upon Chemical and Biochemical Reactions*, World Scientific, Singapore, **2004**; d) L. Kuhn in *Top. Curr. Chem.*, Springer, Berlin/Heidelberg, **2013**, S. 1–72; e) N. J. Turro, V. Ramamurthy, J. C. Scaiano, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*, University Science Books, Sausalito, **2010**.
- [8] M. Goez in *Adv. Photochem.* (Hrsg.: C. Douglas, D. H. Neckers, G. V. B. Volman), Wiley, New York, **2007**, S. 63–163.
- [9] C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle, R. M. Gschwind, *J. Magn. Reson.* **2013**, 232, 39–44.
- [10] a) M. B. Schmid, K. Zeitler, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4997–5003; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5117–5123; b) M. B. Schmid, K. Zeitler, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 7065–7074; c) M. B. Schmid, K. Zeitler, R. M. Gschwind, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 3005–3015; d) D. G. Blackmond, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4302–4320; *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4374–4393.
- [11] a) J. Dadová, S. Kümmel, C. Feldmeier, J. Cibulková, R. Pažout, J. Maixner, R. M. Gschwind, B. König, R. Cibulka, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1066–1075; b) R. Lechner, S. Kümmel, B. König, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 1367–1377; c) J. Svoboda, H. Schmaderer, B. König, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 1854–1865.
- [12] G. Richter, S. Weber, W. Römisch, A. Bacher, M. Fischer, W. Eisenreich, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17245–17252.
- [13] a) R. Miura, *Chem. Rec.* **2001**, 1, 183–194; b) A. M. Edwards in *Flavins: Photochemistry and Photobiology* (Hrsg.: E. Silva, A. M. Edwards), **2006**, S. 1–11; c) V. Massey, *Biochem. Soc. Trans.* **2000**, 28, 283–296; d) M. W. Fraaije, A. Mattevi, *Trends Biochem. Sci.* **2000**, 25, 126–132; e) G. de Gonzalo, M. W. Fraaije, *ChemCatChem* **2013**, 5, 403–415.
- [14] S. Ghisla, V. Massey, *Biochem. J.* **1986**, 239, 1–12.
- [15] a) K. Tatsumi, H. Ichikawa, S. Wada, *J. Contam. Hydrol.* **1992**, 9, 207–219; b) C. B. Martin, M.-L. Tsao, C. M. Hadad, M. S. Platz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 7226–7234; c) E. Silva, A. M. Edwards, D. Pacheco, *J. Nutr. Biochem.* **1999**, 10, 181–185; d) W. A. Massad, Y. Barbieri, M. Romero, N. A. García, *Photochem. Photobiol.* **2008**, 84, 1201–1208; e) J. M. Kim, M. A. Bogdan, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10591–10595.
- [16] a) T. Gärtner, N. Yoshikai, M. Neumeier, E. Nakamura, R. M. Gschwind, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 4625–4626; b) K. Schöber, H. Zhang, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 12310–12317; c) M. Neumeier, R. M. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 5765–5772.
- [17] a) M. Goez, *ChemInform* **2010**, 41; b) M. Goez in *Annu. Reports NMR Spectrosc.*, Bd. 66 (Hrsg.: A. W. Graham), Academic Press, **2009**, S. 77–147.
- [18] J. C. Scaiano, D. J. Lougnot, *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3379–3382.
- [19] a) D. D. Macmurchie, R. J. Cushley, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 1045–1051; b) P. R. Andrews, M. D. Fenn, *Aust. J. Chem.* **1975**, 28, 1609–1612.
- [20] M. Sakai, H. Takahashi, *J. Mol. Struct.* **1996**, 379, 9–18.