

## Photokatalyse

Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201507170  
Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201507170

## Photokatalytische C-H-Oxygenierung von Alkylbenzolen mit Riboflavintetraacetat und einem Nicht-Häm-Eisenkomplex

Bernd Mühldorf und Robert Wolf\*

Professor Henri Brunner zum 80. Geburtstag gewidmet

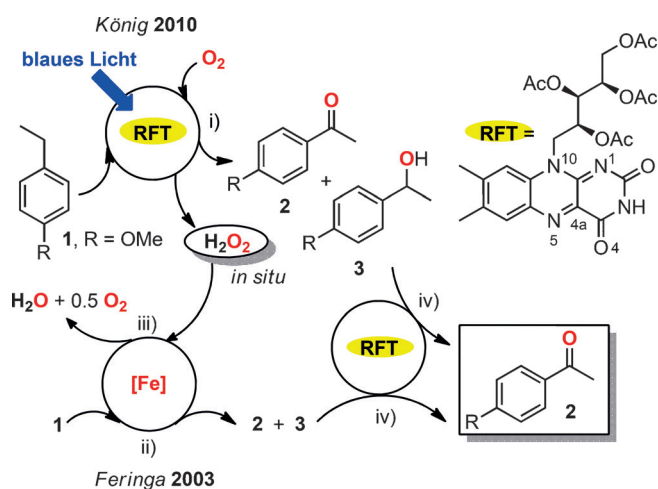
**Abstract:** Eine Mischung von Riboflavintetraacetat (RFT) mit dem Nicht-Häm-Eisenkomplex  $[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$  (TPA = Tris(2-pyridylmethyl)amin) katalysiert effizient die aerobe Photooxidation von Alkylbenzolen zu Ketonen und Carbonsäuren. Hohe Ausbeuten und Selektivitäten werden durch den flavinkatalysierten Photoredoxzyklus und die davon unabhängige katalytische Wirkung des Eisenkomplexes in der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung und der Alkylbenzol-Oxygenierung erreicht.

Die photokatalytische Oxygenierung von Alkylbenzolen mit Luftsauerstoff und sichtbarem Licht ist eine atomökonomische und umweltfreundliche Alternative zu etablierten Oxidationsmethoden.<sup>[1]</sup> Bisher sind nur wenige Photosensibilisatoren in der Lage, diese Transformation zu katalysieren.<sup>[2–5]</sup> Organische Farbstoffe, z. B. 1,4-Dicyanonaphthalin sowie die 10-Phenyl-9-methylacridinium- und 3-Cyano-1-methylchinolinium-Ionen, Eisenporphyrine und Magnesiumporphyrinoide katalysieren die Photooxygenierung von Toluolderivaten und verwandten Substraten.<sup>[3,4]</sup> Einige heterogene Katalysatoren wurden ebenfalls beschrieben.<sup>[5]</sup>

Das Vitamin B<sub>2</sub>-Derivat Riboflavintetraacetat (RFT) ist ein vielversprechender und vielseitig einsetzbarer Katalysator für die Photooxidation von Benzylalkoholen,<sup>[6]</sup> Benzylaminen<sup>[7]</sup> und Sulfiden<sup>[8]</sup> unter Verwendung von blauem Licht als Energiequelle. Zudem wurde vor kurzem über die Nutzung eines Flavin-Derivats als Photokatalysator von [2+2]-Cycloadditionen berichtet.<sup>[9]</sup> Allerdings bleibt die RFT-katalysierte Photooxygenierung von Alkylbenzolen eine Herausforderung.<sup>[10]</sup> Der Zusatz von  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  ermöglicht die Oxygenierung von Alkylbenzolen mit elektronenziehenden Substituenten; für die Oxidation vieler anderer benzylicher Substrate ist diese  $\text{Sc}(\text{OTf})_3/\text{RFT}$ -Mischung jedoch nicht leistungsfähig.<sup>[11,12]</sup> Wir berichten nun, dass ein dualer Katalysator aus RFT und dem Tris(2-pyridylmethyl)amin-Komplex  $[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**4**)<sup>[13]</sup> die anspruchsvolle Photooxygenierung von Alkylbenzolen effizient katalysiert. Die katalytische Aktivität von **4** sowohl für die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung als auch die C-H-Oxygenierung unter Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidans scheint für die verbesserte Effizienz

dieser Katalysatorkombination von entscheidender Bedeutung zu sein.

Die Bildung des Nebenprodukts Wasserstoffperoxid ist ein wesentlicher Nachteil des bereits zuvor untersuchten RFT-katalysierten Photozyklus (Schema 1, Schritt i).<sup>[14]</sup> Die



**Schema 1.** Vorgeschlagener dualer Katalysemechanismus für die Oxidation von benzylichen Substraten am Beispiel der Oxidation von 4-Ethylanisol (**1**) zu 4-Acetylanisol (**2**) und 4-Methoxy- $\alpha$ -methylbenzylalkohol (**3**).

Zerstörung von RFT durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  während der Bestrahlung führt zum schnellen Ausbleichen des Photokatalysators, weshalb Stoffgemische von Benzylalkohol und Keton in geringen Ausbeuten erhalten werden (Hintergrundinformationen, Kapitel 2 und 3).<sup>[10,15]</sup> Wir fragten uns, ob dieses Problem durch die Zugabe eines Metallkatalysators für die Disproportionierung von Wasserstoffperoxid oder für die Nutzung des photochemisch erzeugten  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel gelöst werden könnte. In diesem Zusammenhang ist ein von Hollmann et al. entwickeltes photobiokatalytisches Tandemsystem interessant, das unter Bestrahlung mit sichtbarem Licht beeindruckend stereoselektive Sulfoxidationen, Alken-Epoxidierungen und C-H-Hydroxylierungen ermöglicht.<sup>[16]</sup> Hierbei wird eine Katalysatorkombination von Flavinmononukleotid mit einem Peroxidaseenzym genutzt und EDTA als Opfersubstrat verwendet. Feringa et al. berichteten, dass bioinspirierte Eisenkomplexe mit vier- oder fünfzähligen Stickstoffdonorliganden die Oxidation von Ethylbenzol und 4-Ethylanisol mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalysieren (Schema 1, Schritt ii).<sup>[17]</sup> Allerdings wurden nur vergleichsweise geringe Ausbeuten

\*] M. Sc. B. Mühldorf, Prof. Dr. R. Wolf  
Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie  
Universitätsstraße 31, 93053 Regensburg (Deutschland)  
E-Mail: robert.wolf@ur.de

Hintergrundinformationen und ORCID(s) der Autoren dieses Beitrags sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507170> zu finden.

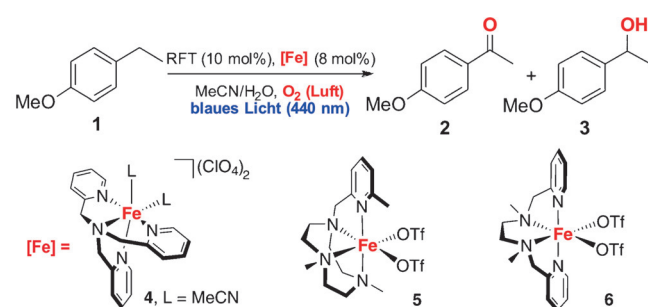
und Selektivitäten erreicht. Darüber hinaus ist die Fähigkeit derartiger Eisenkomplexe wohlbekannt, die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung zu katalysieren (Schema 1, Schritt iii).<sup>[18]</sup> Eine geringere  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration sollte eine höhere Lebensdauer von RFT bewirken, wodurch eine selektive flavinvermittelte Oxidation des Benzylalkohols zum Keton (Schema 1, Schritt iv) erreicht werden könnte.<sup>[14,15]</sup>

Wir untersuchten anfänglich den Einfluss ausgewählter biomimetischer Eisenkomplexe auf die als Vergleichsreaktion verwendete Oxidation von 4-Ethylanisol (**1**) zu 4-Acetylanisol (**2**) und 4-Methoxy- $\alpha$ -methylbenzylalkohol (**3**; Abbildung 1; Hintergrundinformationen, Kapitel 2 und 4). Im Einklang mit den Ergebnissen von König et al. ergab die Photooxygenierung von **1** in Abwesenheit eines Kokatalysators geringe Ausbeuten an **2** (30 %) und **3** (12 %).<sup>[10]</sup> Im Gegensatz dazu wurde mit einer Mischung von RFT (10 Mol-%)

und **4** (8 Mol-%) das Keton **2** in einer hohen Ausbeute (80 %) erhalten. Am Beginn der Reaktion werden das Keton **2** und der Benzylalkohol **3** simultan gebildet (Abbildung 1), allerdings wird **3** in einem RFT-katalysierten Prozess sukzessive in **2** umgewandelt (Schema 1, Schritt iv).<sup>[14]</sup> Die verwandten Nicht-Häm-Eisenkomplexe **5**<sup>[19]</sup> und **6**<sup>[20]</sup> ergaben einen vergleichbaren Reaktionsverlauf wie **4**, jedoch bedurfte es längerer Reaktionszeiten, um einen vollständigen Umsatz zu erzielen (Abbildung 1). Weitere Komplexe und binäre Salze, z. B.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_x$  ( $x = 2$  oder 3), erwiesen sich als weniger effektiv (Hintergrundinformationen, Kapitel 2 und 4).

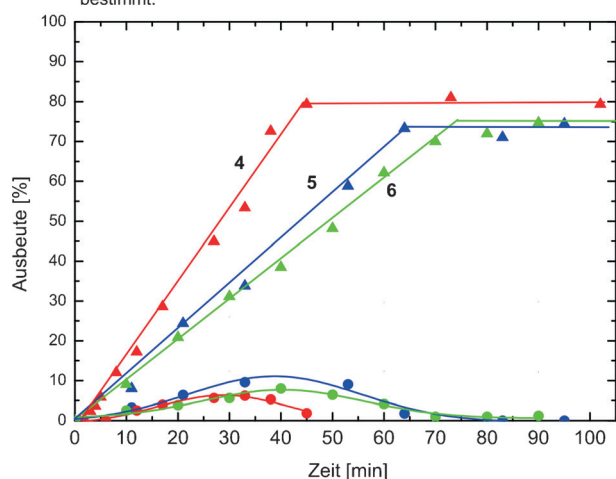
Anschließend untersuchten wir die Substratbreite der besonders erfolgreichen Katalysatorkombination RFT/**4** (Tabelle 1). Ester werden ausgehend von Benzylethern selektiv in sehr guten Ausbeuten erhalten (Eintrag 1). Xanthen ergibt Xanthen-9-on in einer exzellenten Ausbeute von 96 % (Eintrag 2). Ebenso erfolgt die Oxidation von Thioxanthen schnell und quantitativ. Bemerkenswert ist, dass keine Überoxidation beobachtet wird, obwohl RFT in Abwesenheit eines Kokatalysators Sulfide zu Sulfoxiden oxidiert.<sup>[8]</sup> Isochroman, Indan und Tetrahydronaphthalin werden in guten Ausbeuten in die entsprechenden Ketone umgewandelt (Einträge 3 und 4). Bei der Photooxygenierung von Diphenylacetylen zu Benzil wird eine moderate Ausbeute von 48 % erreicht (Eintrag 5). Benzaldehyd wird aus *trans*-Stilben in 76 % Ausbeute gebildet (Eintrag 6). *Para*-substituierte Ethylbenzole lassen sich in Anwesenheit von  $\text{HClO}_4$  (30 Mol-%) in guten Ausbeuten zu den entsprechenden Acetophenonen oxidieren (Eintrag 7). Toluol-Derivate werden zunächst schnell zu Aldehyden und diese anschließend in einem eisenkatalysierten Prozess in die entsprechenden Carbonsäuren umgewandelt (Eintrag 8, Hintergrundinformationen, Kapitel 4). Benzylalkohole mit stark elektronenziehenden *para*-Substituenten ( $\text{R} = \text{NO}_2$ ,  $\text{CO}_2\text{Me}$ ,  $\text{CF}_3$ ) werden ebenfalls sehr effektiv zu den entsprechenden Aldehyden oxidiert (Einträge 9 und 10). Für mögliche synthetische Anwendungen ist die effiziente Abtrennung der Katalysatoren wünschenswert. Diese lassen sich sehr leicht durch Filtration über basisches Aluminiumoxid entfernen (UV/Vis-spektroskopische Kontrolle), wobei weniger als 1 % an Produkt verloren geht (Hintergrundinformationen, Kapitel 4). Die Oxygenierung von **1** erfolgt nicht im Dunkeln, in Abwesenheit von RFT oder in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre (Hintergrundinformationen, Kapitel 2). Die Anwesenheit von Wasser ist entscheidend für kurze Reaktionszeiten (Hintergrundinformationen, Kapitel 4). Umsatz und Ausbeute bleiben gleich, wenn die Reaktion in einer reinen Sauerstoffatmosphäre durchgeführt wird. Die Verwendung von deuterierten Lösungsmitteln ( $\text{CD}_3\text{CN}/\text{D}_2\text{O}$  1:1 v/v) ergab keine verbesserte Ausbeute von **2** (60 %; Hintergrundinformationen, Kapitel 2 und 4). Aufgrund dieser Beobachtungen erscheint ein auf Singulett-Sauerstoff basierender Reaktionsweg unwahrscheinlich.<sup>[21]</sup>

Während RFT/**4** die Photooxygenierung von Alkylbenzolen effizient katalysiert, weist RFT in Abwesenheit eines Kokatalysators nur eine bescheidene katalytische Aktivität auf (Hintergrundinformationen, Kapitel 2). Spektroskopische Untersuchungen und die Analyse des Reaktionsverlaufs lieferten Erkenntnisse über den Einfluss des Eisenkomplexes.



Eintrag	Kokat.	Ausbeute <b>2</b> [%] <sup>[a]</sup>	Ausbeute <b>3</b> [%] <sup>[a]</sup>
1	-	30	12
2	$\text{MnO}_2$	60	8
3	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$	62	0
4	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$	67	0
5	<b>4</b>	80	0
6	<b>5</b>	66	5
7	<b>6</b>	58	5

[a] Alle Reaktionen wurden mit Substrat (0.02 mmol), RFT (10 mol%), Kokatalysator (8 mol%) in 1.5 mL  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  (1/1 v/v) durchgeführt und 60 min mit blauem Licht (440 nm, 3 W) bestrahlt. Der Umsatz und die Ausbeute wurden mittels GC-FID bestimmt.



**Abbildung 1.** Aerobe Photooxygenierung von **1** (0.02 mmol) zu **2** ( $\blacktriangle$ ) und **3** ( $\bullet$ ) in  $\text{MeCN}/\text{H}_2\text{O}$  (1/1 v/v) mit blauem Licht (440 nm) in Gegenwart von RFT (10 Mol-%) und eines Kokatalysators [8 Mol-%; **4** (rot), **5** (blau) oder **6** (grün)]; die Linien dienen als visuelle Hilfe.

Fluoreszenzemissionsspektren zeigten, dass die Löschung der Emission des ersten angeregten Singulett-Zustands  $^1\text{RFT}^*$  durch die Gegenwart von Metallkomplexen oder Metallsalzen beeinflusst wird (Hintergrundinformationen, Kapitel 2). Allerdings lässt sich kein Zusammenhang zwischen dem Wert der Stern-Volmer-Konstante und der Katalyseaktivität feststellen, was darauf hindeutet, dass die beobachtete Emissionslöschung wahrscheinlich unproduktiv ist. Ein ESI-MS-

Spektrum von RFT/**4** (Hintergrundinformationen, Kapitel 4) enthält die Molekülionenpeaks von  $[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{MeCN})]^{2+}$  ( $m/z = 193.5$ ) und  $\text{RFT}^{\text{H}^+}$  ( $m/z = 545.2$ ). Zudem wurden Signale bei  $m/z = 445.1$ ,  $889.5$  und  $989.5$  beobachtet, welche auf eine Addukt-Bildung zwischen RFT und **4** hindeuten könnten (Hintergrundinformationen, Kapitel 4). Hingegen handelt es sich bei den UV/Vis- und IR-Spektren der Katalysatormischung um eine Superposition der Einzelspektren von **4** und RFT. Dies legt die Vermutung nahe, dass die im ESI-MS beobachtete Komplexbildung bei katalytisch relevanten Konzentrationen nicht entscheidend ist und den Grundzustand des Photokatalysators nicht stark beeinflusst.

Eine direkte Wechselwirkung zwischen RFT und dem Kokatalysator scheint nicht für die verbesserte katalytische Aktivität verantwortlich zu sein, hingegen ist die Metall-katalysierte Disproportionierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  offenbar von größerer Bedeutung. Die in Abwesenheit eines Kokatalysators beobachtete rasche Zersetzung von RFT während der Belichtung wird durch den Zusatz von Komplex **4** effizient vermindert (Hintergrundinformationen, Kapitel 4). Im Vergleich zur alleinigen Verwendung von RFT verbessern sich die Ausbeuten von **2** (30 %) und **3** (12 %) auch mit Mangan-dioxid als Kokatalysator (anstelle von **4**) auf 60 % bzw. 8 % (Hintergrundinformationen, Kapitel 2 und 4). Da  $\text{MnO}_2$  keine Oxygenase-Aktivität besitzt, kann diese Verbesserung der katalytischen Aktivität in der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Disproportionierung zugeschrieben werden. Die Effizienz von RFT/**4** und RFT/ $\text{MnO}_2$  lässt sich direkt miteinander vergleichen, wenn man die Konzentration der Kokatalysatoren derart wählt, dass die Zersetzungsrate von RFT gleich ist (Abbildung 2a). Selbst mit nur 0.5 Mol-% des Katalysators **4** ist die kombinierte Ausbeute von **2** und **3** mit RFT/**4** wesentlich höher als mit RFT/ $\text{MnO}_2$ . Bemerkenswert ist weiterhin, dass RFT/ $\text{MnO}_2$  auch bei der Oxygenierung verwandter Alkylbenzole schlechtere Ausbeuten liefert als RFT/**4** (Hintergrundinformationen, Kapitel 2). Setzt man voraus, dass sowohl  $\text{MnO}_2$  als auch Komplex **4** die Disproportionierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  effizient katalysieren, erscheint die Schlussfolgerung plausibel, dass die zusätzliche Oxygenase-Aktivität des Eisenkomplexes (Schema 1, Schritt ii) zur Bildung von **2** signifikant beiträgt.

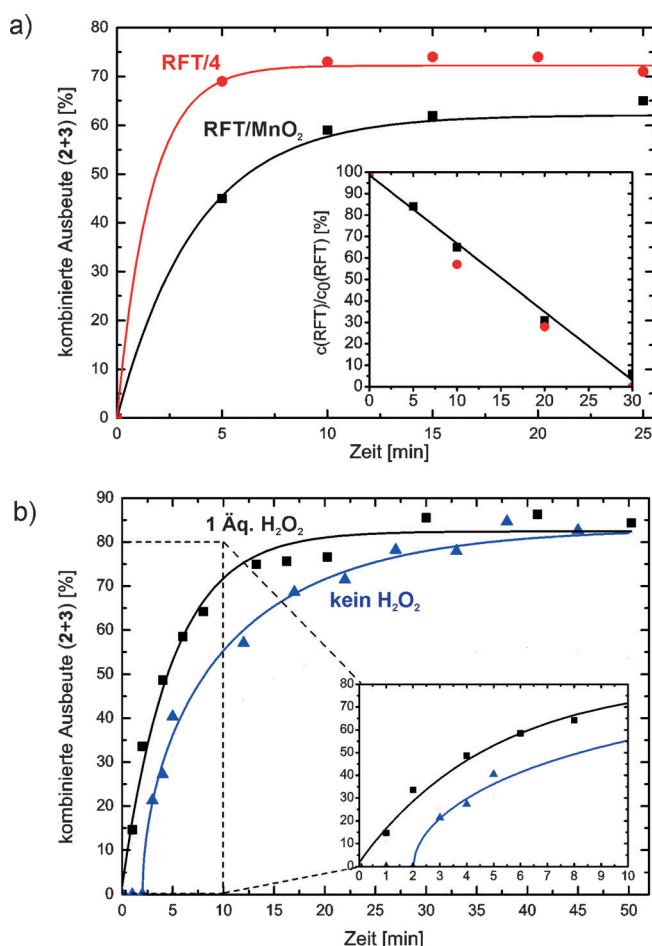
Diese Vermutung wird durch ein weiteres Monitoring-Experiment der Oxidation von **1** in Gegenwart von RFT/**4** gestützt (Abbildung 2b). Zu Beginn der Reaktion werden **2** und **3** zunächst nur langsam gebildet (< 2 % kombinierte Ausbeute nach zwei Minuten). Anschließend steigt die Reaktionsgeschwindigkeit rasch an. Fügt man vor Beginn der Belichtung ein Äquivalent  $\text{H}_2\text{O}_2$  zur Reaktionsmischung hinzu, wird bereits nach zwei Minuten Reaktionszeit eine erhebliche Menge an **2** (35 %) detektiert. Die Veränderung des Reaktionsverlaufs lässt sich wahrscheinlich auf die Fähigkeit des Eisenkatalysators zurückführen, **1** zu oxidieren, sobald  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Reaktionsmischung vorliegt. Ein plausibler Mechanismus hierfür basiert auf der gut untersuchten Reaktion zwischen **4** und  $\text{H}_2\text{O}_2$ .<sup>[22]</sup> Spektroskopische und kinetische Studien zeigten, dass bei der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Lösungen von **4** in Acetonitril der low-spin-Hydroperoxido-eisen(III)-Komplex  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TPA})(\text{OOH})]^{2+}$  gebildet wird, der sich im folgenden Schritt vermutlich in das Eisen(V)-Oxidans  $[\text{Fe}^{\text{V}}(\text{TPA})(\text{O})(\text{OH})]^{2+}$  umwandelt.<sup>[22,23]</sup>

**Tabelle 1:** Substratbreite der photokatalytischen C-H-Oxygenierung mit RFT/**4**.<sup>[a,b]</sup>

Eintrag	Substrat	Produkt	R,n,X	t [h]	Ausb. [%] <sup>[c]</sup>
1 <sup>[d]</sup>			H	24	79
			OMe	3.0	84
2 <sup>[d]</sup>			O	1.5	96
			S	0.1	99
3			–	2.5	66
4 <sup>[f]</sup>			1	2.0	70
			2	2.0	70
5			–	2.5	48
6			–	1.5	76
7			OMe	2.5	80
			Br <sup>[e]</sup>	2.5	72
			H <sup>[e]</sup>	1.0	74
8			OMe	8	80
			Cl <sup>[e]</sup>	5	60
			Br <sup>[e]</sup>	5	62
9			H	2.5	81
			Me	2.5	68
10			F	2.5	74
			Cl	1.0	74
			Br	2.5	72
			NO <sub>2</sub>	16	71
			CO <sub>2</sub> Me	4.5	83
			CF <sub>3</sub>	8	60

[a] Soweit nicht anders vermerkt wurden alle Reaktionen mit Substrat (0.02 mmol), RFT (10 Mol-%),  $[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$  (**4**, 2 Mol-%) in 1.5 mL MeCN/ $\text{H}_2\text{O}$  (1/1 v/v) unter Bestrahlung mit blauem Licht (440 nm, 3 W LED) durchgeführt. [b] Ergebnisse von analogen Experimenten mit den Kokatalysatoren  $\text{MnO}_2$  und  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  finden sich in den Hintergrundinformationen (Kapitel 2). [c] Umsätze und Ausbeuten wurden mittels GC-FID bestimmt. [d] Lösungsmittel MeCN, **4** (8 Mol-%). [e] Lösungsmittel MeCN, Additiv  $\text{HClO}_4$  (30 Mol-%). [f] **4** (8 Mol-%).





**Abbildung 2.** a) Reaktions-Zeit-Diagramm der durch RFT/MnO<sub>2</sub> (■, schwarz) und RFT/4 (●, rot) katalysierten Photooxygenierung von 1 (0.02 mmol) zu 2 und 3 mit RFT (8 Mol-%) und MnO<sub>2</sub> (20 mg) bzw. 4 (0.5 Mol-%); die kombinierte Ausbeute ist der Quotient aus der Summe der Stoffmengen von 2 und 3 und der umgesetzten Stoffmenge des Edukts 1; die relative Konzentration von RFT wurde anhand der Absorbanz A bei  $\lambda_{\max} = 443$  nm bestimmt (Kasten). b) Reaktions-Zeit-Diagramm der durch RFT/4 katalysierten Photooxygenierung von 1 (0.02 mmol) zu 2 und 3 mit RFT (8 Mol-%) und 4 (8 Mol-%) ohne zusätzliches H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (▲, blau) und nach Zugabe von einem Äquivalent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (■, schwarz) vor Beginn der Bestrahlung (440 nm); der Kasten zeigt eine Vergrößerung des Reaktionsverlaufs; die Linien dienen als visuelle Hilfe.

Die Kombination von Riboflavintetraacetat (RFT) und dem bioinspirierten Komplex [Fe(TPA)(MeCN)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (4) ist ein einfacher, kostengünstiger und effizienter dualer Katalysator für die aerobe C-H-Photooxygenierung von Alkylbenzolen. Bei dieser Reaktion wird in einem flavinbasierten Photozyklus Wasserstoffperoxid gebildet. Die Reaktivität des Eisenkatalysators mit dem photochemisch erzeugten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ist der Schlüssel, um einen hohen Substrat-Umsatz und eine gute Selektivität zu erreichen. Hierbei scheint 4 sowohl als Katalysator für die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Disproportionierung als auch für die Alkylbenzol-Oxygenierung zu wirken. Andere kürzlich publizierte, duale Katalysatoren für die Photooxygenierung basieren auf der direkten photokatalytischen Erzeugung einer reaktiven Übergangsmetalloxo-Spezies.<sup>[24]</sup> Im Unter-

schied zu den Enzym-basierten photobiokatalytischen Tandem-Katalysatoren von Hollmann et al.<sup>[16]</sup> nutzt unser System einen Übergangsmetallkomplex als Kokatalysator; ein Opfersubstrat wird nicht benötigt. Die Verwendung verschiedener Photosensibilisatoren und Kokatalysatoren und deren Anwendung auf weitere nützliche Substratklassen ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

## Danksagung

Wir danken Prof. B. König, Prof. B. Dick (Universität Regensburg) und Prof. M. Costas (Universität Girona, Spanien) für stimulierende Diskussionen. Unser Dank gilt weiterhin der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des DFG-Graduiertenkollegs „Chemische Photokatalyse“ (GRK 1626).

**Stichwörter:** Eisen · Flavine · Oxygenierung · Photokatalyse

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 427–430  
*Angew. Chem.* **2016**, 128, 437–441

- [1] M. Hudlicky, *Oxidations in Organic Chemistry*, ACS Monograph No. 186, American Chemical Society, Washington, **1990**.
- [2] Übersichtsartikel zur photokatalytischen Oxygenierung: a) S. Fukuzumi, *Dalton Trans.* **2015**, 44, 6696; b) S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 561.
- [3] Ausgewählte Beispiele mit organischen Photokatalysatoren: a) J. Jung, K. Ohkubo, D. P. Goldberg, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 6223; b) G. Pandey, S. Pal, R. Laha, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5146; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5250; c) S. Fukuzumi, K. Doi, A. Itoh, T. Suenobu, K. Ohkubo, Y. Yamada, K. D. Karlin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, 109, 15572; d) S. Fukuzumi, J. Yuasa, N. Satoh, T. Suenobu, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 7585; e) K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3647.
- [4] Ausgewählte Beispiele mit Porphyrin- und Porphyrinoidkomplexen: a) H. M. Neu, J. Jung, R. A. Baglia, M. A. Siegler, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, D. P. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 4614; b) J. Rosenthal, T. D. Luckett, J. M. Hodgkiss, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6546; c) L. Weber, R. Hommel, J. Behling, G. Haufe, H. Hennig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 2400.
- [5] a) H. Yuzawa, H. Yoshida, *Top. Catal.* **2014**, 57, 984; b) M. Carraro, M. Gardan, G. Scorrano, E. Drioli, E. Fontananova, M. Bonchio, *Chem. Commun.* **2006**, 4533.
- [6] a) R. Cibulka, R. Vasold, B. König, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 6223; b) B. König, S. Kümmel, R. Cibulka in *Chemical Photocatalysis* (Hrsg.: B. König), De Gruyter, Berlin, **2013**, S. 45–66.
- [7] R. Lechner, B. König, *Synthesis* **2010**, 1712.
- [8] J. Dad'ová, E. Svobodová, M. Sikorski, B. König, R. Cibulka, *ChemCatChem* **2012**, 4, 620.
- [9] V. Mojir, E. Svobodová, K. Straková, T. Neveselý, J. Chudoba, H. Dvořáková, R. Cibulka, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 12036.
- [10] R. Lechner, S. Kümmel, B. König, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, 9, 1367.
- [11] a) S. Fukuzumi, K. Yasui, T. Suenobu, K. Ohkubo, M. Fujitsuka, O. Ito, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10501; b) S. Fukuzumi, S. Kuroda, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 3020.
- [12] B. Mühlendorf, R. Wolf, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8425.
- [13] P. D. Oldenburg, A. A. Shteinman, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 15672.

- [14] a) U. Megerle, M. Wenninger, R.-J. Kutta, R. Lechner, B. König, B. Dick, E. Riedle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 8869; b) C. Feldmeier, H. Bartling, K. Magerl, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1347; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1363.
- [15] Weiterführende experimentelle Details finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [16] a) E. Churakova, M. Kluge, R. Ullrich, I. Arends, M. Hofrichter, F. Hollmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10716; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10904; b) D. I. Perez, M. M. Grau, I. W. C. E. Arends, F. Hollmann, *Chem. Commun.* **2009**, 6848.
- [17] M. Klopstra, R. Hage, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4581.
- [18] a) J. Paschke, M. Kirsch, H.-G. Korth, H. de Groot, R. Sustmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11099; b) A. Ghosh, D. A. Mitchell, A. Chanda, A. D. Ryabov, D. L. Popescu, E. C. Upham, G. J. Collins, T. J. Collins, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15116.
- [19] I. Prat, A. Company, T. Corona, T. Parella, X. Ribas, M. Costas, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9229.
- [20] G. J. P. Britovsek, J. England, A. J. P. White, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8125.
- [21] E. Sikorska, I. Khmelinskii, A. Komasa, J. Koput, L. F. V. Ferreira, J. R. Herance, J. L. Bourdelande, S. L. Williams, D. R. Worrall, M. Insińska-Rak, et al., *Chem. Phys.* **2005**, *314*, 239.
- [22] Übersichtsartikel: W. N. Oloo, L. Que, Jr., *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2612.
- [23] a) K. Chen, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6327; b) K. Chen, M. Costas, J. Kim, A. K. Tipton, L. Que, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3026; c) A. Mairata i Payeras, R. Y. N. Ho, M. Fujita, L. Que, Jr., *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4944.
- [24] a) X. Wu, X. Yang, Y.-M. Lee, W. Nam, L. Sun, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 4013; b) A. Company, G. Sabenya, M. González-Béjar, L. Gómez, M. Clémancey, G. Blondin, A. J. Jasiewski, M. Puri, W. R. Browne, J.-M. Latour, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4624; c) W. Iali, P.-H. Lanoe, S. Torelli, D. Jouvenot, F. Loiseau, C. Lebrun, O. Hamelin, S. Menage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8415; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8535.

Eingegangen am 18. August 2015

Online veröffentlicht am 10. November 2015