

Photochemie

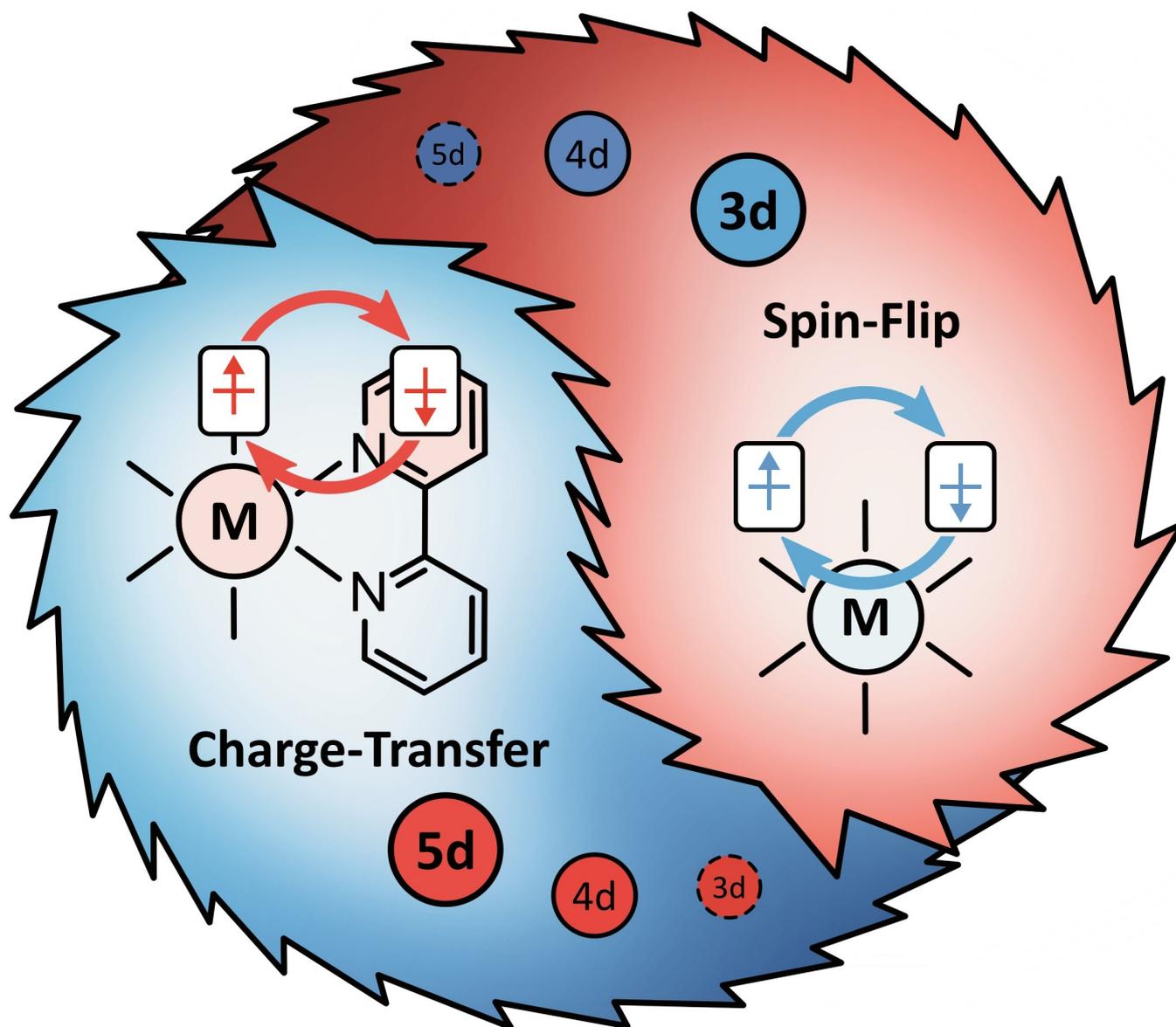
Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202213207

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202213207

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202213207

Charge-Transfer und Spin-Flip-Zustände als sich ergänzende Gegensätze

Winald R. Kitzmann und Katja Heinze*



Abstract: Übergangsmetallkomplexe mit photoaktiven Charge-Transfer-Zuständen sind in der Literatur allgegenwärtig. Insbesondere $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-Bipyridin) mit seiner Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer-Emission hat sich als Schlüsselkomplex etabliert. Indes ist auch das Interesse an metallzentrierten Spin-Flip-Zuständen gestiegen, nachdem der molekulare Rubin $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ (ddpd = *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin) Designprinzipien für intensive Emission von photostabilen Chrom(III)-Komplexen enthüllt hat. In diesem Aufsatz werden die Eigenschaften von emissiven Charge-Transfer- und Spin-Flip-Zuständen anhand der Prototypen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ bzw. $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ verglichen. Wir erörtern die angeregten Zustände, die Anpassbarkeit ihrer Energie und Lebensdauer sowie ihre Reaktion auf externe Stimuli. Schließlich werden die Stärken und Schwächen von Charge-Transfer- und Spin-Flip-Zuständen in Anwendungen wie Photokatalyse und zirkular polarisierter Lumineszenz aufgezeigt.

1. Einleitung

Photoaktive und (häufig) emittierende Übergangsmetallkomplexe sind sowohl für die Grundlagenforschung^[1–5] als auch für Anwendungen wie Photokatalyse,^[6–10] chemische Sensorik^[11–13] und Umwandlung von Sonnenenergie von großem Interesse.^[14,15] In vielen Fällen ist es nicht ausrei-

chend, einen Komplex für einen bestimmten Anwendungsfall allein auf der Grundlage einfacher Parameter wie der Energie, der Lebensdauer, des Redoxpotentials des angeregten Zustands oder seiner Photolumineszenzquantenausbeute auszuwählen. Stattdessen ist ein tiefes Verständnis der zugrundeliegenden photophysikalischen Eigenschaften und Dynamik der beteiligten angeregten Zustände unerlässlich.^[3,16–18]

Traditionell stand die Untersuchung und Nutzung angeregter Ladungstransfer-Zustände (Charge-Transfer, CT) dank ihrer einfachen Anpassbarkeit und Vielseitigkeit in verschiedenen Anwendungen im Mittelpunkt.^[19–23] Die bekanntesten Beispiele sind die 4d- und 5d-Metallkomplexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, erstmals 1936 von Burstall berichtet (bpy = 2,2'-Bipyridin, Abbildung 1),^[24] bzw. $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, erstmals 1985 von Watts berichtet (ppy[−] = deprotoniertes 2-Phenylpyridin, Abbildung 2),^[25] die eine intensive, langlebige Phosphoreszenz von Triplett-Metall-zu-Ligand-CT-Zuständen (³MLCT) mit Quantenausbeuten und Lebensdauern der angeregten Zustände von $\Phi = 9.5\%$ bzw. mehreren hundert Nanosekunden und $\Phi = 40\%$ bzw. $\tau = 1.9\ \mu\text{s}$ unter O_2 -freien Bedingungen zeigen.^[26–29] Tausende von Artikeln und Dutzende von Übersichtsarbeiten behandeln diese Komplexe und ihre Derivate.^[16,28–42]

Die MLCT-Zustände können in erster Näherung durch ein oxidiertes Metallzentrum und ein Radikalanion auf dem Liganden beschrieben werden, also durch die Depopulierung eines d-Orbitals des Metalls (t_{2g}) und die Besetzung eines π^* -Orbitals des Liganden (Abbildung 1). Andererseits führt die Besetzung von antibindenden d(M–L)-Orbitalen (e_g^*) zu angeregten metallzentrierten (MC) Zuständen, zum Beispiel in den Low-Spin-d⁶-Komplexen von Ru^{II} und Ir^{III} . Diese angeregten MC-Zustände sind stark verzerrt und erleichtern somit bei Besetzung die strahlungslose Deaktivierung der ³MLCT-Zustände.^[32] Daher werden MC-Zustände gemeinhin als “parasitär” und abträglich für Emission und bimolekulare Reaktivität der angeregten Zustände angesehen.^[4,42–44] In Komplexen der Edelmetallionen Ruthenium(II) und Iridium(III), z. B. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, liegen diese MC-Zustände aufgrund des Primogenitätseffekts (primogenic effect) typischerweise bei höherer Energie als die ³MLCT-Zustände.^[3,45,46] Homologe Komplexe der unedlen (3d-)Metalle, wie z. B. Eisen(II), sind in der Regel nicht lumineszent und für bimolekulare Reaktionen in ihren angeregten Zuständen aufgrund des effizienten Zerfalls über niederenergetische MC-Zustände ungeeignet.^[32,47,48]

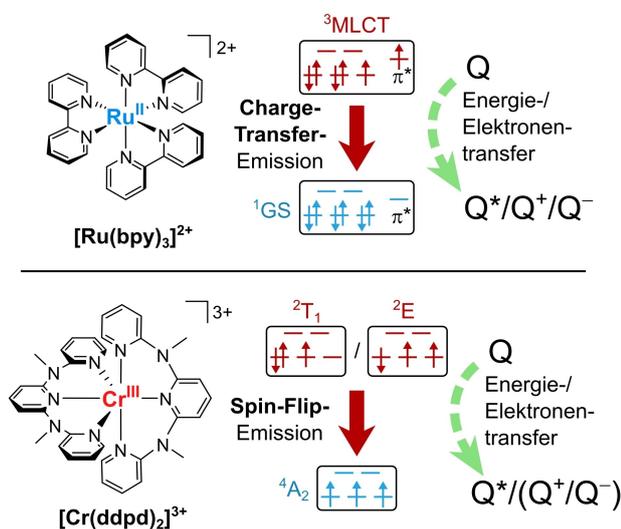


Abbildung 1. Chemische Strukturen des prototypischen Charge-Transfer (CT)-Emitters $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (oben) und des Spin-Flip (SF)-Emitters $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ (unten) und Elektronenkonfigurationen der Grund- und angeregten Zustände, die an der Lumineszenz und den Reaktionen im angeregten Zustand beteiligt sind. Schematische Löschreaktionen der angeregten Zustände mit einem generischen Löschermolekül Q sind dargestellt. ³MLCT- und SF-Zustände können oxidativ, reduktiv oder durch Energietransfer gelöscht werden, was zu einem reduzierten (Q^-), oxidierten (Q^+) bzw. elektronisch angeregten Löschermolekül (Q^*) führt.

[*] W. R. Kitzmann, Prof. Dr. K. Heinze
Department Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-mail: katja.heinze@uni-mainz.de

© 2022 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.

Bei den fraglichen MC-Zuständen handelt es sich um so genannte *Interkonfigurationszustände*, d.h. sie haben eine andere Elektronenkonfiguration als der elektronische Grundzustand (ground state, GS), z.B. durch die Besetzung von antibindenden e_g^* -Orbitalen bei einem d-d-Übergang.

Im Gegensatz dazu führen bestimmte Elektronenkonfigurationen wie d^3 in einem oktaedrischen Ligandenfeld zu metallzentrierten *Intrakonfigurationszuständen*. Wie der Name schon sagt, ändert sich die Elektronenkonfiguration in Bezug auf den GS nicht. Stattdessen weisen diese angeregten Zustände in erster Näherung nur einen umgedrehten Elektronenspin auf, ohne die Bindungssituation und die Geometrie wesentlich zu verändern (Abbildung 1). Diese schwach verzerrten Intrakonfigurationszustände können Phosphoreszenz mit sehr langen Lebensdauern (μs bis ms) zeigen, die so genannte Spin-Flip-Emission (SF). Diese SF-Zustände stehen im Gegensatz zu den im Wesentlichen nicht-lumineszenten verzerrten Interkonfigurationszuständen.^[49] Es ist wichtig anzumerken, dass Phosphoreszenz jeglicher Art (z.B. von ³MLCT-Zuständen) immer eine Änderung der Multiplizität und damit die Umkehr eines Elektronenspins impliziert. Allerdings besteht der Übergang während der SF-Phosphoreszenz *ausschließlich* aus einem Spin-Flip ohne Änderung der Elektronenkonfiguration.

Das bekannteste Beispiel für einen SF-Emitter ist der Edelstein Rubin ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), der eine intensive rote Phosphoreszenz bei 694 nm mit einer Quantenausbeute von $90 \pm 5\%$ und einer Lebensdauer des angeregten Zustands von 4.27 ms zeigt.^[50–52] Molekulare Cr^{III} -Komplexe wie $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ oder $[\text{Cr}(\text{tpy})_2]^{3+}$ ($\text{tpy} = 2,2':6',2''$ -Terpyridin, Abbildung 2) sind seit Jahrzehnten bekannt, aber ihre Performance konnte nicht mit ihrem Festkörpervorbild mithalten. Die höchste Quantenausbeute in Wasser von 0.15% wurde mit $[\text{Cr}(\text{phen})_3]^{3+}$ ($\text{phen} = 1,10$ -Phenanthrolin, Abbildung 2) erzielt.^[49,53–58]

Im Jahr 2015 wurde der Polypyridin-Chrom(III)-Komplex $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ ($\text{ddpd} = N,N'$ -Dimethyl- N,N' -dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin, Abbildung 1) berichtet, der eine starke, scharfe duale Phosphoreszenz bei 738 und 775 nm mit einer außergewöhnlich hohen Quantenausbeute von 13.7% und einer Lebensdauer des angeregten Zustands von 1.12 ms in Acetonitril zeigt.^[59–61] Das Geheimnis seines Erfolgs ist der Ligand ddpd, der mit dem Chrom(III)ion

sechsgliedrige Chelatringe und damit eine nahezu ideale oktaedrische Koordinationsgeometrie bildet. Die daraus resultierende große Ligandenfeldaufspaltung verschiebt die der Emission abträglichen metallzentrierten Interkonfigurationszustände auf eine ausreichend hohe Energie, um eine strahlungslose Deaktivierung der emittierenden SF-Zustände durch einen Rück-Intersystemübergang (Rück-Intersystem Crossing, Rück-ISC) zu vermeiden.^[59,62] Dieser Komplex erwies sich als Prototyp für eine neue Klasse stark emittierender und photoaktiver Cr^{III} -Komplexe, der "molekularen Rubine", die alle auf der oben erwähnten Designstrategie beruhen.^[63–69]

Die SF-Emission ist jedoch weder auf Cr^{III} -Komplexe noch auf die d^3 -Elektronenkonfiguration beschränkt. Tatsächlich führen auch die Elektronenkonfigurationen d^2 , d^4 und d^8 zu SF-Zuständen.^[49] Beispiele mit V^{III} ,^[70–73] Mo^{III} ,^[74,75] W^{III} ,^[74] Cr^{IV} ,^[76,77] Mn^{IV} ^[78] und Re^{IV} ^[75] sind bekannt, doch mit Ausnahme der Verwendung als optisch adressierbare Qubits^[73,76,79] sind ihre Anwendungen noch nicht so weit fortgeschritten wie bei den molekularen Rubinen. Nichtsdestotrotz weisen alle diese Komplexe die für SF-Emission typischen Merkmale auf.^[49]

In diesem Übersichtsartikel werden die grundlegenden Unterschiede zwischen angeregten CT- und SF-Zuständen beschrieben. Nach einer Einführung in die optischen Eigenschaften und photophysikalischen Prozesse von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ als prototypische und gut verstandene CT- bzw. SF-Emitter vergleichen wir ihre Eigenschaften und heben die Vorteile für verschiedene Anwendungen hervor.

2. Elektronische Struktur von Charge-Transfer- und Spin-Flip-Zuständen

In einem einfachen Bild lassen sich elektronisch angeregte Zustände der meisten einkernigen Übergangsmetallkomplexe in drei Gruppen einteilen: metallzentrierte (MC), ligandenzentrierte (LC) und Charge-Transfer-Zustände (CT). MC-Zustände betreffen nur die d-Orbitale des Metallzentrums, LC-Zustände umfassen Übergänge zwischen ligandenbasierten Orbitalen (z.B. $\pi-\pi^*$ - und $n-\pi^*$ -Übergänge), während CT-Übergänge als intramolekulare Redoxprozesse



Spektroskopie.

Winald R. Kitzmann studierte Chemie an der Universität Mainz, wo er seinen Bachelor- und Masterabschluss erhielt. Seit 2020 arbeitet er als Stipendiat des Max-Planck-Graduierenzentrums und der Studienstiftung des deutschen Volkes an seiner Dissertation in der Gruppe von Prof. Dr. Katja Heinze. Er beschäftigt sich mit photoaktiven Komplexen von Metallen mit hohem Vorkommen. Derzeit arbeitet er im Rahmen eines Forschungsaufenthalts am Rowland-Institut der Harvard-Universität mit Dr. Sascha Feldmann an ultraschneller polarisierter



Katja Heinze promovierte 1998 bei Gottfried Huttner an der Universität Heidelberg. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der Universität Zürich baute sie ihre eigene Forschungsgruppe auf. Im Jahr 2008 wurde sie als Professorin (W3) an die Universität Mainz berufen. Für ihre Arbeiten zur Photophysik von Chrom(III)-Komplexen erhielt sie 2022 den Elisabeth und Prof. Dr. Horst-Dietrich Hardt-Preis. Seit 2017 ist sie Koordinatorin des DFG-Schwerpunktprogramms 2102 "Light-controlled reactivity of metal complexes".

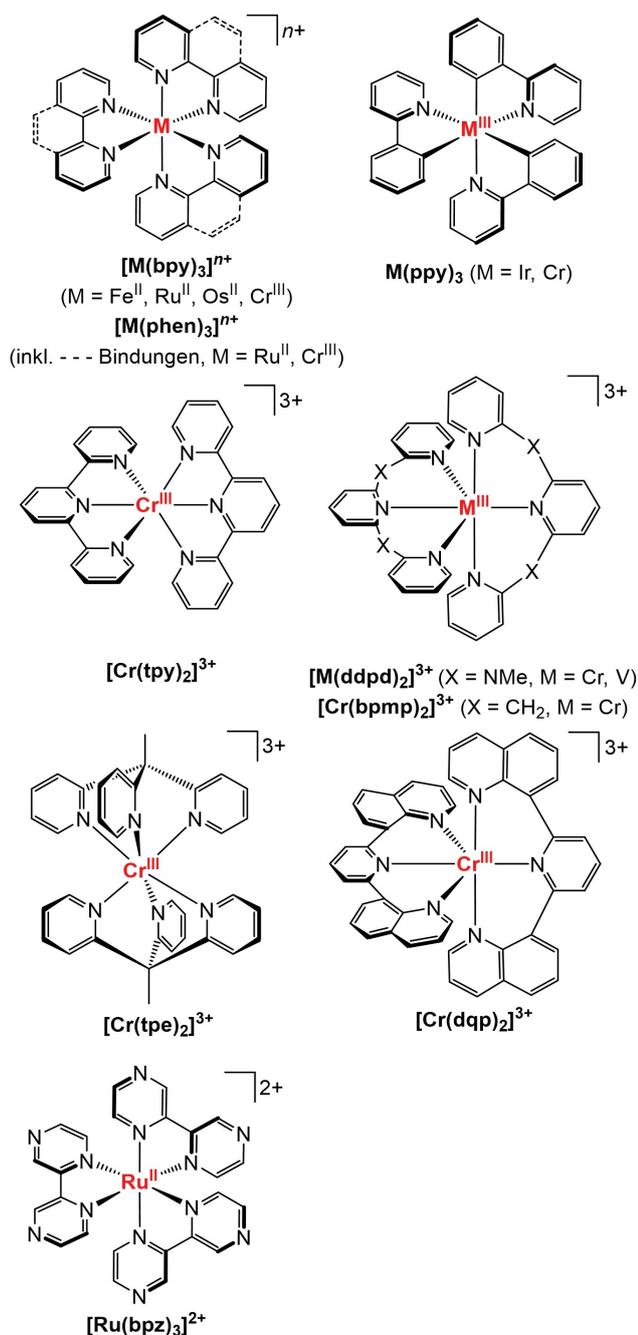


Abbildung 2. Ausgewählte chemische Strukturen der in diesem Manuskript behandelten Komplexe (bpy = 2,2'-Bipyridin, phen = 1,10-Phenanthrolin, ppy⁻ = deprotoniertes 2-Phenylpyridin, tpy = 2,2':6',2''-Terpyridin, ddpd = *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin, bpmp = 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin, dqp = 2,6-Bis(8'-chinolinyl)pyridin, tpe = 1,1,1-Tris(pyrid-2-yl)ethan, bpz = 2,2'-Bipyrazin).

verstanden werden können. Die Namen für CT-Zustände leiten sich von der Art der Orbitale ab, die beim Übergang Elektronen abgeben bzw. aufnehmen. Bei einem Metall-zu-Ligand-CT (MLCT) wird ein Elektron vom d-Orbital des Metalls auf ein π*-Orbital des Liganden übertragen. Dies führt formal zu einem oxidierten Metallzentrum und einem Ligandradikalanion. Andere Arten von CT-Zuständen sind

Ligand-zu-Metall-CT (LMCT), Ligand-zu-Ligand-CT (LL/CT) und Intraligand-CT (ILCT).^[48]

MC-Zustände werden weiter in *Inter-* und *Intrakonfigurationszustände* unterschieden, die eine andere bzw. die gleiche elektronische Konfiguration wie der GS aufweisen. Im Folgenden bezeichnen wir *Intrakonfigurationszustände* als SF-Zustände, da sie sich vom GS praktisch nur durch einen umgekehrten Elektronenspin unterscheiden.^[49]

2.1. Charge-Transfer-Zustände

Bei CT-Übergängen kommt es zu einer Umverteilung der Ladung innerhalb eines Moleküls. Die Coulombanziehung zwischen den getrennten Ladungen, die Depopulierung von (schwach) bindenden Orbitalen und die Besetzung von antibindenden Orbitalen führen zu einer geometrischen Verzerrung des Moleküls im CT-Zustand. In einem vereinfachten Potentialdiagramm kann dies als eine horizontale Verschiebung der Potentialkurve verstanden werden (Abbildung 3a). Das Ergebnis sind eine starke vibronische Kopplung zwischen dem GS- und dem CT-Zustand sowie breite Absorptions- und Emissionsbanden (Grenzfall der starken Kopplung).^[48] CT-Übergänge sind nicht durch Paritätsregeln eingeschränkt und weisen daher große Übergangsdipolmomente sowie hohe Oszillatorstärken auf, was zu großen molaren Absorptionskoeffizienten im Bereich von 10² bis 10⁶ M⁻¹ cm⁻¹ und hohen Strahlungsraten *k_r* führt.^[80,81]

Für den Vergleich mit SF-Emittern ist es wichtig, hervorzuheben, dass CT-Lumineszenz sowohl als Fluoreszenz als auch als Phosphoreszenz auftreten kann. Während ISC zu langlebigen Triplett-Zuständen in metallorganischen CT-Emittern nach anfänglicher Spin-erlaubter Anregung oft ultraschnell und hocheffizient auftritt, gibt es auch Komplexe, die CT-Fluoreszenz oder thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (thermally activated delayed fluorescence, TADF, siehe Abschnitt 3.2) zeigen.^[72,82-84] ISC wird durch den Schweratomeffekt durch Spin-Bahn-Kopplung (spin orbit coupling, SOC) oder vibronische Kopplung begünstigt,^[85] die auch die Strahlungsraten *k_r* der Phosphoreszenz von 10⁴ bis 10⁶ s⁻¹ beeinflussen.^[86]

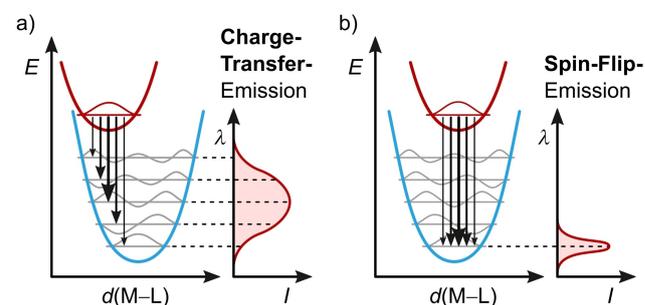


Abbildung 3. Potentialdiagramme mit schematischen Emissionsspektren für a) Charge-Transfer-Emission mit starker Verzerrung des angeregten Zustands durch eine kürzere M-L-Bindung und b) Spin-Flip-Emission mit geschachtelten Zuständen, deren Potentialkurven fast genau übereinander liegen.^[48,62]

Für eine detaillierte Diskussion eines prototypischen CT-Chromophors und seiner Dynamik dienen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und seine Photophysik (Abbildungen 1 und 4a). $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ besitzt eine Low-Spin-4d⁶-Elektronenkonfiguration (t_{2g}) mit einem Singulett-Grundzustand (^1GS). Absorption von blauem oder grünem Licht regt den Komplex in $^1\text{MLCT}$ -Zustände an. Das quantitative ISC zu den $^3\text{MLCT}$ -Zuständen erfolgt dank der starken SOC innerhalb von 15 ± 10 fs.^[88,91] Während und nach der Schwingungsrelaxation (vibrational cooling, VC) innerhalb von 300 fs^[88,92,93] zeigt der Komplex eine breite Phosphoreszenzbande mit einem Maximum bei 620 nm und einer Lebensdauer von 806 ns sowie einer Emissionsquantenausbeute von 9.5 % in entgasstem Acetonitril (Abbildung 5a, Tabelle 1).^[26,28,94]

Abgesehen von den MLCT-Zuständen können ^3MC - und ^5MC -Interkonfigurationszustände mit besetzten M-L antibindenden e_g^* -Orbitalen eine wichtige Rolle spielen. Die Population dieser $^3/5\text{MC}$ -Zustände führt zu großen geometrischen Verzerrungen oder sogar zur Ligandendissoziation und erleichtert die strahlungslose Deaktivierung der $^3\text{MLCT}$ -Zustände.^[57,89,95,96] Die MC-Energien werden durch

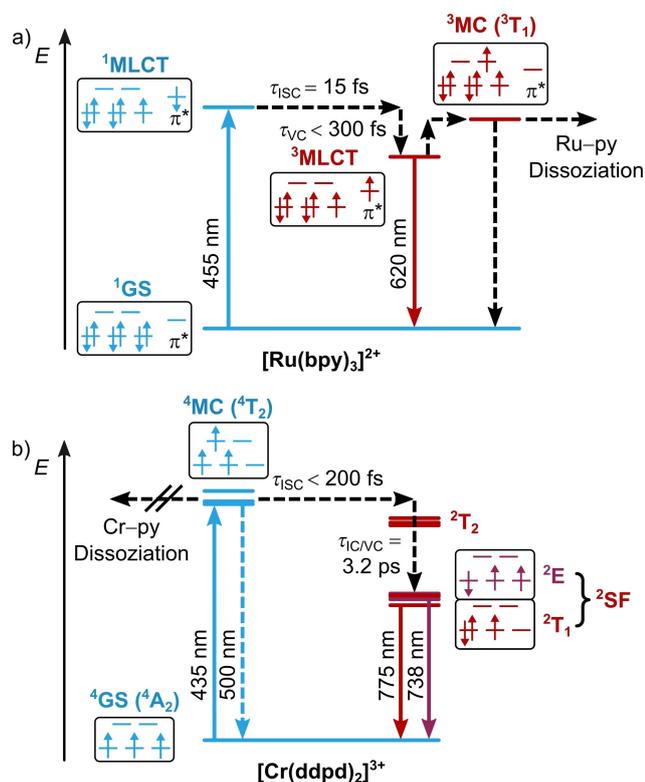


Abbildung 4. Jablonski-Diagramme von a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und b) $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ mit experimentell bestimmten Zeitkonstanten für ultraschnelle Prozesse (ISC = Intersystem-Crossing, IC = interne Konversion, VC = Schwingungsrelaxation (vibrational cooling), blauer Pfeil = Spin-erlaubte Absorption, blauer gestrichelter Pfeil = Fluoreszenz, roter Pfeil = Phosphoreszenz, schwarzer gestrichelter Pfeil = strahlungsloser Prozess).^[41,61,87–89] Die Aufspaltung der (in oktaedrischer Symmetrie entarteten) Zustände in (b) wurde aus CASSCF-(7,12)-NEVPT2-Berechnungen abgeleitet,^[90] und die relativen Energien der verschiedenen Zustandsgruppen wurden aus experimentellen Daten abgeleitet.^[61]

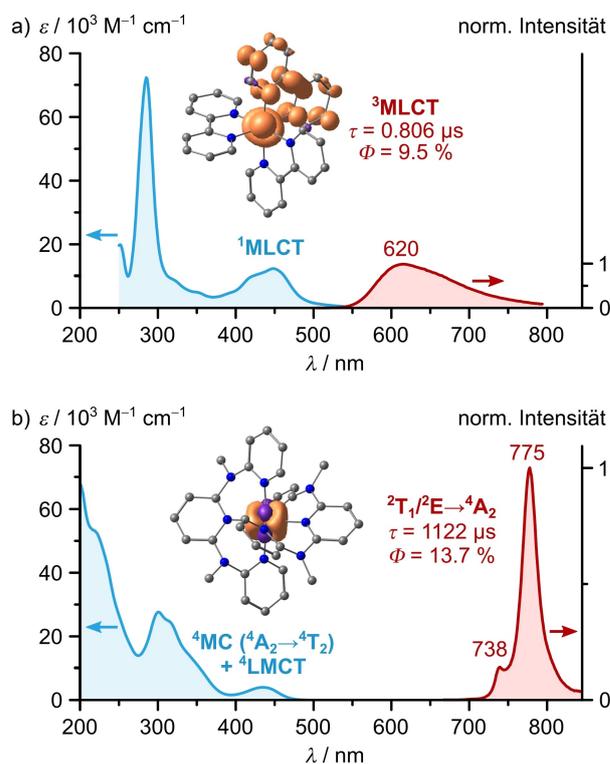


Abbildung 5. Absorptions- (blau) und Lumineszenzspektren (rot) von a) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$ in entgasstem Acetonitril und b) $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$ in entgasster wässriger Lösung bei Raumtemperatur mit molaren Absorptionskoeffizienten ϵ , Emissionslebensdauern τ , Emissionsquantenausbeuten Φ und Spindichten der emittierenden Zustände.^[26,29,59–61,94] Die Emissionsspektren sind entsprechend der jeweiligen Emissionsquantenausbeuten skaliert.^[26,60] Die Spindichten der jeweiligen a) niedrigsten $^3\text{MLCT}$ - (generiert mit Orca^[97,98] aus und mit literaturbekannten Koordinaten und Parametern)^[89] und b) angeregten ^2E -Zustände^[59] sind bei einem Oberflächenwert von 0.05 a.u. dargestellt (orange = spin-up, violett = spin-down, grau = Kohlenstoff, blau = Stickstoff; Wasserstoffatome zur besseren Übersicht weggelassen).

Tabelle 1: Emissionswellenlängen λ_{em} , Lebensdauern τ der angeregten Zustände und Phosphoreszenz-Quantenausbeuten Φ von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ in Acetonitril (Indizes: Ar = entgaste Lösung, air = Lösung unter Luft).

	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$
$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}$	620 ^[29]	738, 775 ^[59]
$\tau_{\text{Ar}}/\mu\text{s}$ ($\tau_{\text{air}}/\mu\text{s}$)	0.806 (0.160) ^[94,117]	1122 (52) ^[60]
$\Phi_{\text{Ar}}/\%$ ($\Phi_{\text{air}}/\%$)	9.5 (1.8) ^[26]	13.7 (0.8) ^[60]

die Ligandenfeldaufspaltung und die geometrische Verzerrung bestimmt. Durch den Starkfeldliganden bpy in Kombination mit dem großen Ru^{II} -Ion liegt die Energie der relaxierten ^3MC -Zustände ca. 3600 cm^{-1} über der Energie des niedrigsten $^3\text{MLCT}$ -Zustands.^[87] In diesem Fall ist die thermisch aktivierte strahlungslose Relaxation über diese ^3MC -Zustände ein relevanter Deaktivierungsweg für die $^3\text{MLCT}$ -Zustände bei Raumtemperatur.^[87] Die ^5MC -Zustände in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ weisen aufgrund der großen Ligandenfeldaufspaltung eine sehr hohe Energie auf und spielen daher keine weitere Rolle.^[32]

Da 3d-Übergangsmetallionen eine viel geringere intrinsische Ligandenfeldaufspaltung aufweisen, können CT-Zustände über die niederenergetischen ${}^3\text{MC}$ - und ${}^5\text{MC}$ -Zustände effizient strahlungslos relaxieren.^[32] So ist beispielsweise $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (Abbildung 2) nicht lumineszent, da sich der ${}^3\text{MLCT}$ -Zustand des Komplexes innerhalb von 50 fs zu den ${}^3/{}^5\text{MC}$ -Zuständen entwickelt, die innerhalb von 650 ps über den ${}^5\text{MC}$ -Zustand zurück zum ${}^1\text{GS}$ relaxieren.^[99,100] Erst vor Kurzem wurde ${}^3\text{MLCT}$ -Emission mit 3d⁶-Metallen wie Cr^0 , Mn^{I} und Fe^{I} durch die Verwendung sehr starker Liganden erreicht, die die Energie der ${}^3/{}^5\text{MC}$ -Zustände ausreichend anheben, um eine effiziente Entvölkerung der ${}^3\text{MLCT}$ -Zustände zu verhindern und Phosphoreszenz sowie Einsatz in der Photokatalyse zu ermöglichen.^[101–106]

Eine Strategie, um dieses Problem komplett zu umgehen, ist die Verwendung von Metallzentren mit einer d⁰- oder d¹⁰-Elektronenkonfiguration, wie Ti^{IV} , Zr^{IV} oder Cu^{I} .^[10,15,107–115] Aufgrund ihrer leeren bzw. vollen d-Schale gibt es keine angeregten MC-Zustände. Bei linearen Cu^{I} -Komplexen konnte die strahlungslose Deaktivierung der LL/CT-Zustände vollständig unterdrückt werden, was zu Emissionsquantenausbeuten von >99.9% in Lösung führte.^[116]

2.2. Spin-Flip-Zustände

Im Gegensatz zu CT-Zuständen bewirken SF-Übergänge die kleinstmögliche Änderung in der elektronischen Struktur eines Moleküls: Die Umkehrung eines einzelnen Elektronenspins. Da die Elektronenkonfiguration des GS erhalten bleibt, keine bindenden Orbitale entvölkert und keine anti-bindenden Orbitale besetzt werden, sind SF-Zustände nur schwach verzerrt, und ihre Potentialtöpfe sind mit dem GS-Potential verschachtelt (Grenzfall der schwachen Kopplung, Abbildung 3b). Daher sind die SF-Emissionsbanden im Allgemeinen scharf (Abbildung 5).^[49] Ausnahmen können auftreten, wenn mehrere einzelne SF-Übergänge überlappen^[118] oder wenn unsymmetrische (ungerade) Moden in zentrosymmetrischen Komplexen aktiviert werden, um die Emission zu ermöglichen.^[66,119]

SF-Übergänge könnten eine gewisse Ähnlichkeit mit den bei der Elektronenspinresonanz (ESR) beobachteten Übergängen erwecken, da in beiden Fällen die relative Ausrichtung von ungepaarten Elektronenspins von Bedeutung ist. Bei der ESR-Spektroskopie werden jedoch Übergänge zwischen Zuständen untersucht, die hauptsächlich auf Unterschiede in der Ausrichtung der Elektronenspins relativ zu einem äußeren Magnetfeld zurückzuführen sind (unterschiedliche Spinquantenzahl m_s),^[120] während SF-Übergänge zwischen elektronischen Zuständen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Elektronenspins relativ zueinander (unterschiedlicher Gesamtspin S) auftreten.

Die Übergangsdipolmomente der MC-Übergänge sind im Allgemeinen klein. Außerdem sind SF-Übergänge Spin- und Laporte-verboden, was bei zentrosymmetrischen Komplexen besonders ausgeprägt ist. Folglich sind die Strahlungsraten k_r niedrig (20–200 s⁻¹), was zu sehr langen Emissionslebensdauern (bis zu ms) führt, vorausgesetzt, die

Raten der strahlungslosen Prozesse sind ebenfalls niedrig.^[49,53,61,66]

Die Natur der SF-Zustände erfordert eine Änderung des Spins um $\Delta S = -1$ relativ zum GS (der der Hundtschen Regel der maximalen Multiplizität gehorcht) und somit einen ISC-Prozess nach einer initialen Spin-erlaubten Anregung zum Franck-Condon-Zustand.^[49] Alternativ können SF-Zustände auch direkt über Energietransferprozesse (EnT) populiert werden (siehe Abschnitte 4.3 und 5).^[121,122] Das beste Beispiel ist ${}^1\text{O}_2$, der üblicherweise durch $\text{EnT}^{[123,124]}$ sensibilisiert wird und eine schwache, langlebige SF-Phosphoreszenz bei 1275 nm aus seinem niedrigsten angeregten Singulett-SF-Zustand (${}^1\Delta_g$) mit zwei gepaarten Elektronen in einem π -Orbital zeigt.^[125,126]

Als prototypischen SF-Emitter stellen wir $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ vor, der den Spitznamen "molekularer Rubin" trägt. Dieser Chrom(III)-Komplex besitzt eine d³-Elektronenkonfiguration und somit einen ${}^4\text{A}_2$ -GS, in dem drei ungepaarte Elektronen die t_{2g} -Orbitale besetzen (Abbildung 4b). Der Komplex kann durch Bestrahlung bei 435 nm in den metallzentrierten Interkonfigurationszustand ${}^4\text{T}_2$ angeregt werden.^[59] Das ultraschnelle ISC (<200 fs) von schwingungsangeregten ${}^4\text{T}_2$ -Zuständen zu den Dublett-Intrakonfigurationszuständen wird durch eine große Dichte von ${}^2\text{T}_2$ -Zuständen in diesem Energiebereich erleichtert. Schwingungsrelaxation und interne Konversion (IC) innerhalb von 3.2 ps ergeben die beiden langlebigen SF-Dublett-Zustände, die sich aus den ${}^2\text{T}_1$ - und ${}^2\text{E}$ -Zuständen in idealer oktaedrischer Koordination ableiten.^[61] Während die drei Elektronen im ${}^2\text{E}$ -Zustand gleichmäßig in den t_{2g} -Orbitalen verteilt sind (mit einem umgekehrten Spin), sind im ${}^2\text{T}_1$ -Zustand zwei der Elektronen gepaart (Abbildung 4b), so dass sich diese Zustände im Bahndrehimpuls unterscheiden. Die Orbitale und Terme sind hier in der O-Notation angegeben. Tatsächlich spaltet die D_2 -Symmetrie des Komplexes die E- und T-Terme in zwei bzw. drei Zustände auf.^[61] Interessanterweise ist die elektronische Struktur der niedrigsten Dublett-Zustände von $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ ähnlich zu der von Singulett-Sauerstoff. Die beiden Singulett-Zustände in ${}^1\text{O}_2$, ${}^1\Delta_g$ und ${}^1\Sigma_g^+$, weisen zwei Elektronen in π -Orbitalen auf, die entweder im gleichen Orbital gepaart oder in verschiedenen Orbitalen mit antiparallelem Spin vorliegen. Der spingepaarte Zustand ${}^1\Delta_g$ wird jedoch durch seinen günstigen Bahndrehimpuls deutlich stabilisiert.^[126]

Der molekulare Rubin zeigt eine scharfe duale Phosphoreszenz mit Maxima bei 738 und 775 nm mit einer gemeinsamen Lebensdauer von 1.12 ms und einer Quantenausbeute von 13.7% in entgastem Acetonitril aus den thermisch äquilibrierten niedrigsten von ${}^2\text{T}_1$ und ${}^2\text{E}$ abgeleiteten Zuständen (Abbildung 5b, Tabelle 1).^[59,60] Die Fluoreszenz aus den verzerrten ${}^4\text{T}_2$ -Zuständen ist sehr schwach ($\Phi = 0.01\%$), was für einen schnellen ISC-Prozess spricht.^[61]

Für einen 3dⁿ-Metallkomplex ($n < 10$) sind die Emissionslebensdauer und die Quantenausbeute sowie die Photostabilität von $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ außergewöhnlich hoch. Diese Eigenschaften werden durch eine große Ligandenfeldaufspaltung erreicht, die die Energie der ${}^4\text{T}_2$ -Zustände über die der ${}^2\text{T}_1/{}^2\text{E}$ -Zustände in der Franck-Condon-Geometrie anhebt. Diese große Energielücke verhindert thermisch akti-

viertes Rück-ISC zu den 4T_2 -Zuständen, das von strahlungsloser Deaktivierung, (verzögerter) Fluoreszenz oder Dissoziation gefolgt werden könnte.^[59,61,62]

3. Anpassung der Eigenschaften der angeregten Zustände

3.1. Anpassung der Energie des angeregten Zustands

Der einfachste Weg, die Energie von CT-Zuständen zu modulieren, ist die Veränderung der (Lösungsmittel-)Umgebung. Aufgrund der Ladungstrennung reagieren CT-Zustände in der Regel sehr empfindlich auf die umgebende Matrix (Solvatochromie, siehe Abschnitt 4.3). Darüber hinaus kann die Emissionsenergie von CT-Emittern durch Modifikationen des Komplexes, die die Energielücke zwischen Donor- und Akzeptororbitalen verändern, eingestellt werden (Abbildung 6a).^[31,127] Bei MLCT-Übergängen wird ein Elektron formal von einem d-Orbital auf ein π^* -Orbital des Liganden übertragen, was in einem oxidierten Metallzentrum und einem Ligandradikalanion resultiert. Folglich kann die Energie des angeregten Zustands durch Verwendung eines

anderen Metallzentrums oder durch Modifizierung der Liganden eingestellt werden.^[31,128–130]

Ein Wechsel des Metallzentrums eines Komplexes führt zu unterschiedlichen Energien für die donierenden d-Orbitale. So führt beispielsweise die Verwendung von Os^{II} anstelle von Ru^{II} zu niedrigeren MLCT-Energien aufgrund der höheren Energie der 5d-Orbitale im Vergleich zu den 4d-Orbitalen (Abbildung 6a).^[128]

Grundsätzlich könnte man erwarten, dass die Energie eines MLCT-Zustands abnimmt, wenn am Liganden elektronenziehende Substituenten eingeführt werden, die die Energie des π^* -Orbitals senken, und dass sie mit elektronenschiebenden Substituenten, die die Energie des π^* -Orbitals erhöhen, zunimmt. Veränderungen der Liganden haben jedoch auch Auswirkungen auf die Energie der d-Orbitale. So erhöht ein elektronenschiebender Substituent sowohl die Energie der π^* -Orbitale des Liganden als auch die der d-Orbitale des Metalls.^[128] So führt die Einführung von zwei Diethylamino-Substituenten in die bpy-Liganden im homoleptischen Ruthenium(II)-Komplex zu einer Rotverschiebung der Emissionsbande zu 700 nm, da die destabilisierende Wirkung auf die d-Orbitale stärker ist als auf die π^* -Orbitale und insgesamt eine geringere Energiedifferenz zwischen den beiden Niveaus resultiert.^[131]

Aufgrund des oben beschriebenen Zusammenspiels zwischen Ligand und Metallzentrum ist eine sorgfältige Kontrolle der Energien der Donor- und Akzeptororbitale erforderlich, um eine MLCT-Emission im nahen Infrarotbereich (NIR) zu erreichen. So ermöglichte beispielsweise eine Kombination aus elektronenreichen Liganden zur Destabilisierung der d-Orbitale und einem elektronenarmen Liganden zur Bereitstellung eines niederenergetischen π^* -Akzeptororbitals NIR-Phosphoreszenz.^[128] Andere Strategien umfassen unter anderem erweiterte aromatische Systeme auf den Liganden und polynukleare Komplexe.^[129,130,132–134] In jedem Fall leiden die für die NIR-Emission erforderlichen niederenergetischen angeregten Zustände unter erhöhten Raten für strahlungslose Deaktivierung gemäß dem Energielückengesetz (energy gap law), was sich negativ auf Lebensdauer und Quantenausbeute auswirkt.^[135] Im Gegensatz dazu ist eine effiziente grüne oder sogar blaue Emission aus CT-Zuständen leicht zugänglich, zum Beispiel bei Komplexen wie $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (Abbildung 6a).^[25,136,137]

Der typische Spektralbereich für SF-Emission ist tiefrot bis NIR-I (780–1000 nm) oder sogar NIR-II (1000–1700 nm).^[49] Bei SF-Übergängen findet keine Ladungstrennung und keine oder nur eine geringe Änderung der Orbitalbesetzung statt. Stattdessen resultiert die Energie der SF-Zustände aus zusätzlichen repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Elektronen in nahezu entarteten Orbitalen, die durch eine niedrigere Austauschenergie verursacht und häufig mit den Racah-Parametern B und C aus der Ligandenfeldtheorie quantifiziert werden.^[64,81,141,142] Daher sind Strategien zur Abstimmung der Emissionsenergie weniger offensichtlich als im Fall der CT-Zustände.^[49]

Erfolgreiche Strategien sind die Veränderung der Kovalenz der M–L-Bindungen und die Variation der Größe der d-Orbitale. Kovalentere M–L-Bindungen senken die Energien der SF-Zustände, weil die interelektronische Absto-

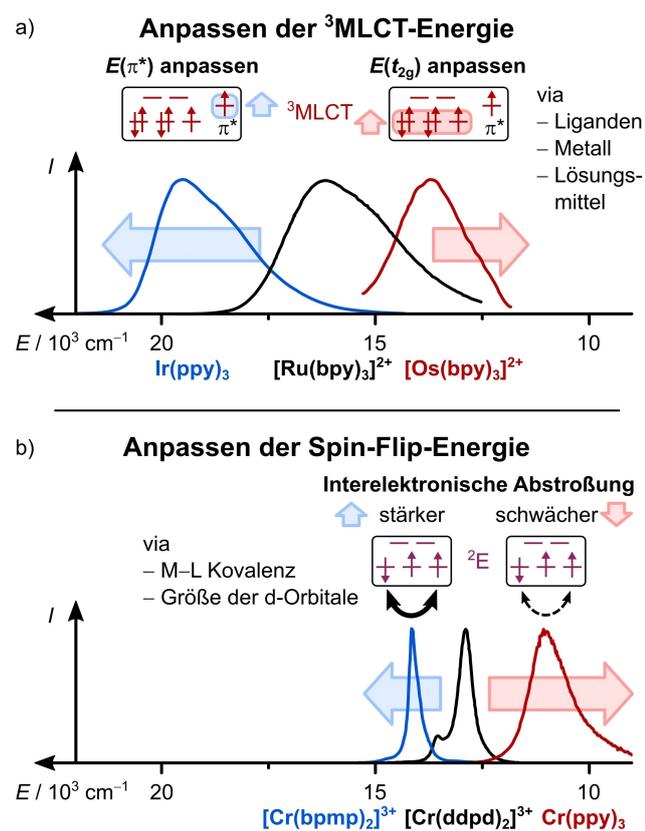


Abbildung 6. Strategien zur Beeinflussung der Emissionsenergie mit normierten Emissionsspektren von Beispielen für a) $^3\text{MLCT}$ -Emitter und b) SF-Emitter (ppy = deprotoniertes 2-Phenylpyridin, bpm = 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin, Abbildung 2).^[29,61,63,138–140]

Bung durch Delokalisierung der Elektronen auf die Liganden verringert werden kann (nephelauxetischer Effekt). Dieses Prinzip wurde anhand von Cr^{III}-Komplexen mit carbanionischen Liganden wie ppy⁻ (Abbildung 6b) oder Amido-Liganden demonstriert, die zu NIR-Emissionsmaxima bis zu 1067 nm führen.^[139,142,143]

Ionischere M–L-Bindungen führen zu höheren Emissionsenergien, doch dies ist in molekularen Systemen schwer zu erreichen. Kürzlich wurde der Komplex [Cr(bpmp)₂]³⁺ (Abbildung 2, bpmp = 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin) berichtet, der bei 709 nm (1.75 eV) mit einer hohen Quantenausbeute von 19.6 % und einer Lebensdauer im Millisekundenbereich emittiert. Für das Design des Liganden wurden quantenmechanische Berechnungen auf hohem Niveau zugrunde gelegt.^[63]

Das Metallion hat einen großen Einfluss auf die SF-Zustandsenergie. Metallzentren mit größeren d-Orbitalen (niedrigere effektive Ladung, höhere Periode) verringern die interelektronische Abstoßung und damit die SF-Zustandsenergie, während solche mit kleinen d-Orbitalen (höhere effektive Ladung, niedrigere Periode) die SF-Energie erhöhen.^[49] Zum Beispiel sagt der Racah-Parameter *B* der freien Ionen qualitativ voraus, dass V^{III}- [*B*(V³⁺) = 861 cm⁻¹] und Mo^{III}-Komplexe [*B*(Mo³⁺) = 610 cm⁻¹] in ähnlichen Umgebungen und unter der Annahme eines ähnlichen Verhältnisses *C/B* energetisch niedrigere SF-Zustände als Cr^{III}-Komplexe [*B*(Cr³⁺) = 918 cm⁻¹] besitzen sollten.^[49,81] Tatsächlich emittieren [V(ddpd)₂]³⁺ (Abbildung 2) und MoCl₃(urea)₃ (urea = Harnstoff) bei 982–1109 nm^[72] bzw. bei 1095 nm,^[144] während die Emission von Cr^{III}-Komplexen normalerweise zwischen 720 und 800 nm liegt.^[48,49,53,58] An dieser Stelle möchten wir darauf hinweisen, dass die Racah-Parameter *B* und *C* nur begrenzt für quantitative Vergleiche verwendet werden sollten, da die Annahmen in der zugrundeliegenden Ligandenfeldtheorie (Liganden als Punktladungen, ideale Koordinationsgeometrien)^[81] insbesondere für Komplexe mit niedriger Symmetrie und stark anisotropen Bindungssituationen möglicherweise unzureichend sind.

Im Gegensatz zu CT-Emittern ist es schwierig, SF-Emission durch Variation des Metallzentrums blau zu verschieben. Ein Problem besteht darin, dass Ionen in hohen Oxidationsstufen wie Mn^{IV} mit kontrahierten d-Orbitalen stark kovalente M–L-Bindungen bilden können, die schließlich zu niederenergetischen SF-Zuständen führen.^[78] Darüber hinaus können sehr hohe oder niedrige Oxidationszahlen des Metallzentrums auch niederenergetische CT-Zustände einführen, die eine strahlungslose Deaktivierung beispielsweise durch Mischen mit den lumineszierenden SF-Zuständen erleichtern können.^[49,78,145]

3.2. Beeinflussung der Emissionslebensdauer

Die Kontrolle der Lumineszenzlebensdauer ist entscheidend, da die Anforderungen an diese je nach Anwendung variieren. So ist beispielsweise für Photokatalysatoren im Allgemeinen eine lange Lebensdauer wünschenswert, da sie die Löscheffizienz erhöht.^[146] Im Gegensatz dazu werden für Chromophore in organischen Leuchtdioden (OLEDs) kür-

zere Lebensdauern mit hohen Strahlungsraten *k_r* bevorzugt, um lichtinduzierte Zersetzung zu begrenzen und die Leistung zu maximieren.^[147] Es gibt eine Reihe von Strategien zur Beeinflussung der Lebensdauer über die Geschwindigkeitskonstanten der strahlenden und strahlungslosen Prozesse *k_r* bzw. *k_{nr}* [Gl. (1), Abbildung 7].^[148]

$$\tau = 1/(k_r + k_{nr}) \quad (1)$$

Eine wirksame Methode zur Verlängerung ist die Versteifung des Ligandengerüsts (Abbildung 7). Durch die Einschränkung der intramolekularen Bewegungen kann *k_{nr}* im angeregten Zustand verringert werden. Diese Strategie war gleichermaßen bei CT-, SF- und organischen Emittern erfolgreich.^[62,148–150] So haben beispielsweise die Phenanthrolinkomplexe von Ru^{II} und Cr^{III} (Abbildung 2) im Vergleich

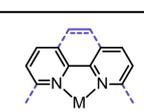
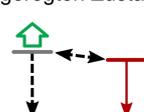
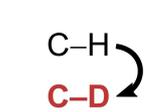
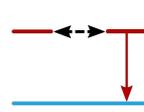
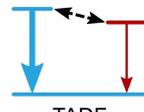
	Charge-Transfer-Emitter	Spin-Flip-Emitter
 Versteifung	✓	✓
 Delokalisierung des angeregten Zustands	✓	✗
 MC-Zustände anheben	✓	✓
 Deuterierung (für Emission mit niedriger Energie)	✓	✓
 Reservoireffekt	✓	✓
 TADF	✓	—
 Inversionszentrum	✗	✓

Abbildung 7. Strategien zur Abstimmung der Emissionslebensdauer bei CT- und SF-Emittern (Details siehe Haupttext). Häkchen = Beispiele sind veröffentlicht; Kreuz = nicht anwendbar; Strich = möglich, aber nicht vorteilhaft. TADF = thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz.

zu ihren bpy-Analoga eine um ca. den Faktor 1.5 bzw. 4 längere Emissionslebensdauer.^[31,55] Cr^{III}-Komplexe mit drei zweizähligen Liganden wie [Cr(bpy)₃]³⁺ zeigen im angeregten Zustand eine trigonale Verzerrung, die eine strahlungslose Deaktivierung der SF-Zustände erleichtert.^[151,152] Dieser Pfad kann durch die Verwendung von dreizähligen Liganden wie in [Cr(ddpd)₂]³⁺ unterdrückt werden.^[62]

In CT-Zuständen kann die geometrische Verzerrung durch eine stärkere Delokalisierung des angeregten Zustands auf einem erweiterten π -System des Liganden verringert werden (Abbildung 7).^[102,148] Dadurch wird der Einfluss der Ladungstrennung auf einzelne Bindungen und damit die Kopplung mit dem GS verringert. Bei SF-Emittern hat eine Delokalisierung des angeregten Zustands, z.B. durch Mischen mit CT-Zuständen, den gegenteiligen Effekt: Sie erhöht die geometrische Verzerrung und erleichtert die strahlungslose Deaktivierung.^[78,142,145]

Die Lebenszeiten der angeregten Zustände von Ru^{II}-Komplexen wurden durch eine größere Energielücke zwischen ³MLCT- und ³MC-Zuständen erhöht, die den strahlungslosen Zerfall über die ³MC-Zustände begrenzt (Abbildung 7). So erhöht beispielsweise ein größerer Bisswinkel von Chelatliganden die Ligandenfeldaufspaltung und damit die ³MC-Energie, während elektronenziehende Substituenten an den Liganden die ³MLCT-Zustände energetisch absinken.^[153] In ähnlicher Weise erwies sich die Erhöhung der Energie der ⁴T₂-MC-Zustände in [Cr(ddpd)₂]³⁺ als Schlüssel zu seinen bemerkenswerten optischen Eigenschaften, da sie die Deaktivierung der SF-Zustände durch Rück-ISC verhindert.^[59,61,62]

Die Deuterierung der Liganden oder Lösungsmittel ist eine besonders nützliche Strategie, die k_{nr} für jede Art von Lumineszenz mit niedriger Energie senken kann (Abbildung 7).^[154,155] Oberhalb einer Emissionswellenlänge von ca. 700 nm ($< 14300\text{ cm}^{-1}$) liegt die Energie des entsprechenden elektronisch angeregten Zustands im Bereich von X–H-Obertonschwingungen (X=C, N, O; $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) des Liganden oder Lösungsmittels und die Deaktivierung durch Energietransfer wird relevant. Dieser Prozess erfordert spektralen Überlapp zwischen der Emissionsbande des Komplexes und der Absorptionsbande des Obertons. Die Deuterierung schwächt den negativen Effekt dieser Oszillatoren ab, da die X–D-Schwingungen bei einer deutlich niedrigeren Energie liegen als die von entsprechenden X–H-Bindungen [$\tilde{\nu}(\text{C–H}) \approx 3000\text{ cm}^{-1}$, $\tilde{\nu}(\text{C–D}) \approx 2200\text{ cm}^{-1}$]. Somit ist ein höherer Oberton erforderlich, um die Emissionsenergie zu erreichen. Der niedrigere molare Absorptionskoeffizient des höheren Obertons führt schließlich zu einem geringeren spektralen Überlapp und damit zu einer weniger effizienten Deaktivierung. Beim molekularen Rubin erhöht die statistische Deuterierung des ddpd-Liganden die Emissionsdauer von 1.12 auf 2.3 ms und die Quantenausbeute von 13.7 auf 30%.^[156] Da die Energieübertragungsrate stark mit dem M–X–H-Abstand r abnimmt ($\approx r^{-6}$), sind die $\alpha\text{--C–H}$ -Oszillatoren am wichtigsten. Daher erhöht die Deuterierung der $\alpha\text{--C–H}$ -Gruppen der bpmp-Liganden in [Cr(bpmp)₂]³⁺ (Abbildung 2) die Lebensdauer von 1.8 auf 2.5 ms und die Quantenausbeute von 19.6 auf 24.6%.^[63] In ähnlicher Weise, aber in geringerem Maße,

erhöht die Perdeuterierung von [Ru(bpy)₃]²⁺ die Emissionslebensdauer in wässriger Lösung um ca. ein Fünftel.^[157] Der geringere Effekt ergibt sich aus der höheren Emissionsenergie von [Ru(bpy)₃]²⁺.

Die Lebensdauer von CT-Emittern wie [Ru(bpy)₃]²⁺ kann durch Ausnutzung des so genannten Reservoir-effekts erhöht werden (Abbildung 7). Die Liganden werden dafür mit Arylsubstituenten wie Pyren dekoriert, die ähnliche Triplett-Energien wie der Stammkomplex besitzen.^[146,158–162] Nach Anregung mit Licht und ISC stellt sich über einen intramolekularen Energietransfer ein thermisches Gleichgewicht zwischen dem ³MLCT-Zustand und dem Pyren-basierten ³($\pi\text{--}\pi^*$)-Zustand ein. Der sehr langlebige Pyren-Triplettzustand ($\tau = 9.4\text{ ms}$ in Ethanol)^[163] dient als Reservoir, das den emittierenden ³MLCT-Zustand langsam wieder auffüllt. Dies führt zu Emissionslebensdauern im Mikrosekundenbereich.^[161] Die Zugabe von 9,10-Diphenylanthracen (DPA, Abbildung 8) zu einer Lösung von [Cr(bpmp)₂]³⁺ (Abbildung 2) verlängert die Lebensdauer ebenfalls durch ein Energietransfergleichgewicht zwischen SF-Dublett- und DPA-Triplettzuständen. Anders als bei den CT-Emittern wurde die Lebensdauer jedoch nicht über den ursprünglichen Wert von 1.8 ms hinaus erhöht, der für den Komplex ohne Zusätze gefunden wurde.^[164] Da die Lebensdauern der angeregten Zustände bereits sehr lang sind, scheint dies weiterhin keine sinnvolle Designstrategie für SF-Emitter zu sein.

Aufgrund der Spin-verbotenen Natur der Phosphoreszenzübergänge umfassen die Möglichkeiten zur Erhöhung ihrer Strahlungsraten die Erhöhung des Metallcharakters der beteiligten Wellenfunktionen (z.B. durch Änderung des Charakters des niedrigsten Zustands von LL/CT zu MLCT),^[165] den Einbau schwerer Atome zur Erhöhung der SOC^[166,167] und die Erhöhung der Dichte von Zuständen, die mit dem emittierenden Zustand über SOC interagieren können, z.B. in mehrkernigen Komplexen.^[168] Eine weitere Strategie, die für CT-Emitter gründlich erforscht wurde, ist die thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF, Abbildung 7).^[84,109,169–173] Dabei befindet sich ein emittierender Triplett-Zustand über ISC und Rück-ISC im thermischen Gleichgewicht mit einem energetisch höher liegenden Singulett-Zustand ($\Delta E_{ST} < 1600\text{ cm}^{-1}$).^[174,175] Der Singulett-Zustand zerfällt über Fluoreszenz in den ¹GS. Die Fluoreszenz-Strahlungsrate ist hoch, da keine Änderung der Multiplizität stattfindet und der Übergang erlaubt ist.

Bei Cr^{III}-Komplexen als prototypische SF-Emitter tritt TADF in den Fällen auf, in denen das Rück-ISC von den ²E/²T₁-Zuständen zum ⁴T₂-Zustand thermodynamisch möglich ist.^[56] Aufgrund der starken Jahn-Teller-Verzerrung des ⁴T₂-Zustands stehen jedoch neben der Fluoreszenz auch andere Deaktivierungswege wie Ligandendissoziation und Potentialflächenkreuzung zur Verfügung.^[176,177] Die Ermöglichung von Rück-ISC in Cr^{III}-Komplexen geht also, wie oben beschrieben, mit einer geringen Quantenausbeute einher. TADF kann daher zumindest bei den bisher entwickelten Komplexen nicht als praktikable Strategie für SF-Emitter angesehen werden.

Die metallzentrierte Natur der SF-Zustände ermöglicht die Beeinflussung der strahlenden Rate k_r durch Ausnut-

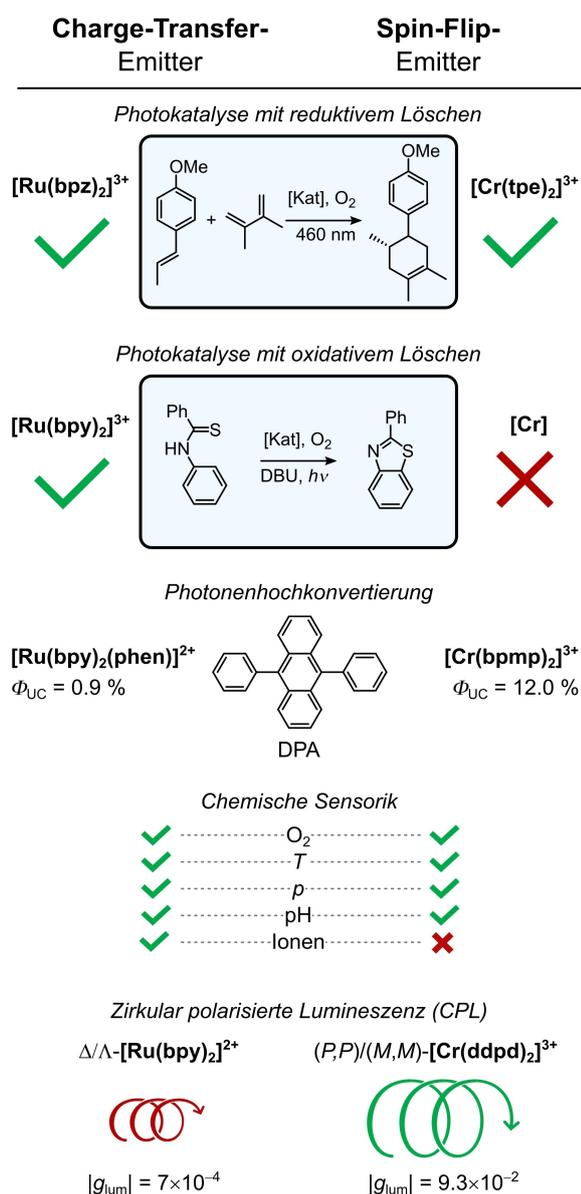


Abbildung 8. Auswahl von Anwendungen für Komplexe mit angeregten CT- und SF-Zuständen (siehe Haupttext für Details).^[69,164,235–239] Häkchen = Beispiele sind veröffentlicht, Kreuz = nicht berichtet. bpz = 2,2'-Bipyrazin, tpe = 1,1,1-Tris(pyrid-2-yl)ethan, bpy = 2,2'-Bipyridin, phen = 1,10-Phenanthrolin, DBU = 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, bpmp = 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin, ddpd = *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-di-pyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin (Abbildung 2).

zung der Laporte-Regel (Abbildung 7).^[119] Durch die Einführung eines Inversionszentrums in [Cr(tpe)₂]³⁺ unter Verwendung des tripodalen Liganden tpe (= 1,1,1-Tris(pyrid-2-yl)ethan, Abbildung 2) konnte die strahlende Rate der Spin- und Laporte-verbotenen ²E_g/²T_{1g} → ⁴A_{2g}-Übergänge auf lediglich $k_r = 18 \text{ s}^{-1}$ gesenkt werden, was zu einer Rekordlumineszenzlebensdauer von 4.5 ms führte.^[66] Bei CT-Emittern ist diese Strategie nicht anwendbar, da die Ladungstrennung nicht in Orbitalen gleicher Parität stattfindet und immer zum Symmetriebruch führt.

4. Äußere Einflüsse

4.1. Temperatur

Einige der Auswirkungen der Temperatur auf die ³CT- und SF-Lumineszenz, wie die thermische Deaktivierung über MC-Zustände und TADF, wurden in den vorherigen Abschnitten erörtert.

Gleichgewichte können auch zwischen phosphoreszierenden Zuständen unterschiedlicher Art bestehen. So entsteht beispielsweise eine temperaturabhängige duale Emission durch ein Gleichgewicht zwischen einem ³MLCT- und einem ³LC-Zustand in [Ir(ppy)₂(N[^]N)]⁺ mit einem Pyrimidyltriazol-Liganden (N[^]N).^[165]

Bei SF-Emittern wie dem molekularen Rubin werden temperaturabhängige Änderungen in der Anzahl der Emissionsbanden und ihrer Form weitgehend durch die Population nahe beieinander liegender SF-Zustände bestimmt, die aus der Aufspaltung entarteter SF-Zustände in idealer oktaedrischer Symmetrie entstehen (²E, ²T₂; Abbildung 4b). Da die Energiedifferenzen etwa 200–800 cm⁻¹ betragen und die Barrieren klein sind, folgt die Population einer Boltzmann-Verteilung.^[48,49,63,64,178] Daher wurde der molekulare Rubin als selbstreferenzierendes, ratiometrisches, optisches Thermometer verwendet.^[178,179] Die drei ³MLCT-Zustände in Derivaten von [Ru(phen)₃]²⁺ (Abbildung 2) sind aufgrund der D_{3h}-Symmetrie ebenfalls aufgespalten, allerdings nur um ca. 10 und 60 cm⁻¹.^[31,180]

Während die Population nahe beieinanderliegender SF-Zustände mit der Temperatur variiert, bleiben die Energien der einzelnen Zustände in den meisten Fällen mit wenigen Ausnahmen^[73] unbeeinflusst.^[64,66,178] Im Gegensatz dazu lassen sich bei CT-Emittern beim Einfrieren der Lösung drastische Änderungen der Emissionsenergie und der Bandenform beobachten. Dieses als Rigidochromie bekannte Phänomen wird in Abschnitt 4.3 ausführlicher behandelt, da es sich hierbei nicht primär um einen Temperatureffekt handelt.

4.2. Druck

Druck kann die Lebensdauer der angeregten Zustände und die Photolumineszenzquantenausbeute einiger CT- und SF-Emitter erhöhen. Dies lässt sich durch eine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und den Liganden unter Druck erklären, die die Ligandenfeldaufspaltung und damit die Energie der deaktivierenden MC-Zustände erhöht.^[95,181,182] Bei [NH₄]₃[CrF₆] im Festkörper führt dieser Effekt sogar zu einer Änderung der Art der Emission: Bei niedrigen Drücken fluoresziert der Komplex schwach aus dem ⁴T₂-MC-Zustand, während bei Drücken über 71 kbar SF-Phosphoreszenz auftritt.^[183] Bei [Ru(bpy)₃]²⁺ ist der Einfluss von Druck auf die Lumineszenzintensität stark von der Umgebung abhängig. Während in Acetonitrillösung und dotierten Festkörpern die Emissionsquantenausbeute ansteigt, wurde in Einkristallen eine Abnahme der Intensität mit steigendem Druck festgestellt.^[95,181,184,185] Hohe Drücke können Schwingungsmoden und damit die strahlungslose

Deaktivierung begrenzen, wie für $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{py})_2]^{2+}$ mit flexiblen Pyridinliganden (py) gezeigt wurde.^[186,187]

Hydrostatischer Druck kann ebenfalls die Energie der SF-Emission beeinflussen. Das bekannteste Beispiel ist die Verschiebung von ca. $-0.8 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ in der SF-Emission des Edelsteins Rubin ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$), die für optische Messungen des Edelsteins hoher Drücke in Diamantstempelzellen ausgenutzt wird.^[188,189] Sehr viel stärkere Verschiebungen von bis zu $-14.8 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ werden beim molekularen Rubin $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ in Lösung und im Festkörper gemessen.^[90] Dieser Druckeffekt auf die SF-Emission wird durch leichte Änderungen in der Koordinationsgeometrie und des (M–L)-Orbitalüberlapps verursacht, die die M–L-Kovalenz und den nephelauxetischen Effekt beeinflussen.^[90]

Bei CT-Emittern ist der Effekt in der Regel weniger ausgeprägt. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zeigt Rotverschiebungen der Emissionsenergie um -2 bis $-6 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ in Abhängigkeit von der Matrix und dem Druckbereich.^[95,184,187] Bei einigen CT-Emittern kann die Verschiebung auf druckbedingte Änderungen der Lösungsmittelparameter zurückgeführt werden (siehe Abschnitt 4.3).^[190] Eine starke Verschiebung von $-13 \text{ cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1}$ wurde in Einkristallen eines heteroleptischen Ruthenium(II)-Komplexes gefunden, die auf druckabhängige Wasserstoffbrückenbindungen des Komplexes an eine Salzbrücke zurückzuführen ist.^[191]

4.3. Umgebung

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Emissionseigenschaften hängt sehr stark mit der Art der beteiligten angeregten Zustände zusammen. CT-Übergänge reagieren aufgrund ihrer großen Veränderung des Dipolmoments empfindlicher auf Veränderungen in der Umgebung.^[192] SF-Zustände zeigen nur eine minimale Elektronenumverteilung in Bezug auf den GS. Hier beschränken sich die Auswirkungen der Matrix auf Änderungen der Emissionsquantenausbeute und der Lebensdauer,^[49] während bei CT-Zuständen die Energie stark von den Lösungsmittelparametern abhängen kann.^[193–197] Wenn der angeregte Zustand ein geringeres Dipolmoment als der GS hat, wird der emittierende Zustand in polarerer Lösungsmitteln destabilisiert, was zu einer höheren Emissionsenergie führt (negative Solvatochromie). Dementsprechend zeigen angeregte Zustände, die polarer als der GS sind, eine Rotverschiebung in polarerer Lösungsmitteln (positive Solvatochromie).^[198,199] So ermöglicht beispielsweise die positive Solvatochromie von $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CN})_2]^+$ die Verschiebung des Emissionsmaximums im Bereich von 623 bis 712 nm.^[200]

Neben dem Lösungsmittel können geladene Komplexe auch durch Wechselwirkungen mit ihren Gegenionen beeinflusst werden. So können beispielsweise Variationen in der Ionenpaarung unterschiedliche Reaktionswege eröffnen.^[201,202] Im Hinblick auf die Lumineszenz wurden starke Effekte bei CT-Emittern beobachtet.^[203–205] Die Emissionsquantenausbeute eines Iridium(III)-³MLCT-Emitters im Festkörper konnte durch die Verwendung von sperrigen Gegenionen um das 12-Fache erhöht werden. Der Effekt wurde mit einem größeren durchschnittlichen Abstand zwi-

schen den Komplexmolekülen begründet, der zu einer geringeren Selbstlöschung führt.^[206]

Im molekularen Rubin beeinflussen Gegenionen und Lösungsmittel die Emissionslebensdauer und die Quantenausbeute, nicht aber die ultraschnellen ISC- und IC-Prozesse nach der Anregung.^[60,156] Für $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}$ wurde gezeigt, dass die Gegenionen und gelöste Salze zur Versteifung des Ligandengerüsts beitragen und den strahlungslosen Zerfall verringern.^[207]

Im Allgemeinen kann die Phosphoreszenz durch $^3\text{O}_2$ über einen Dexter-Energietransfer (EnT) gelöscht werden, was zur Bildung von $^1\text{O}_2$ und zu einer deutlich reduzierten Lebensdauer des angeregten Zustands führt (Tabelle 1).^[123,208,209] $^1\text{O}_2$ kann ein nützliches Reagenz sein, z. B. für die Einführung von Cyanogruppen in Aminen^[210,211] oder die photodynamische Therapie,^[212,213] aber in einigen Fällen ist die Löschung durch O_2 unerwünscht.^[214] Grundsätzlich kann sterische Abschirmung dazu beitragen, den EnT-Prozess zu begrenzen, da dieser Orbitalüberlapp zwischen dem Energiedonor und dem Energieakzeptor erfordert. Bei CT-Emittern mit räumlich ausgedehnten angeregten Zuständen ist eine solche sterische Abschirmung jedoch aufgrund der starken Delokalisierung der ³MLCT-Wellenfunktion auf die Liganden eine Herausforderung.^[214] Die SF-Zustände im molekularen Rubin hingegen können durch sterisch anspruchsvolle Gruppen rund um das Metallzentrum wirksam vor äußeren Einflüssen geschützt werden.^[215]

Ein Phänomen, das bei CT-Emittern auftritt, ist Rigidochromie. Es beschreibt die Blauverschiebung der Emissionsbande bei Versteifung der Umgebung.^[192,216] Auch wenn sie beim Einfrieren einer Lösung auftreten kann, ist Rigidochromie kein Temperatureffekt, da ähnliche Verschiebungen auch im Vergleich mit Festkörperdaten gefunden werden können. Zum Beispiel verschiebt sich die Emission von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Lösung von 601 nm bei Raumtemperatur^[217] auf 580 nm in gefrorener Diethylether: Isopentan: Ethanol-Lösung bei 77 K^[218] sowie im Festkörper bei Raumtemperatur.^[219]

5. Anwendungen

Bei der Auswahl von Übergangsmetallkomplexen für eine bestimmte Anwendung ist es von entscheidender Bedeutung, ihre Eigenschaften im Grund- und im angeregten Zustand zu berücksichtigen.

Eine der häufigsten Anwendungen photoaktiver Komplexe ist die Photoredoxkatalyse, bei der ausgenutzt wird, dass ein elektronisch angeregter Komplex ein stärkeres Oxidations- und Reduktionsmittel ist als im GS.

Daher können elektronisch angeregte Komplexe dazu verwendet werden, Redoxreaktionen unter milden Bedingungen mit hoher Selektivität durchzuführen.^[6] Die Redoxpotentiale E^* für einen Elektronendonator D bzw. einen Elektronenakzeptor A lassen sich aus den Redoxpotentialen E des Grundzustands und der Energie des angeregten Zustands E_{00} mit Hilfe der modifizierten Rehm-Weller-Gleichungen (2) bzw. (3) abschätzen, wobei e die Elementar-

tarladung ist und der Arbeitsterm für die Ladungstrennung vernachlässigt wurde.^[220–223]

$$E^*(D^+/D^*) = E(D^+/D) - E_{00}/e \quad (2)$$

$$E^*(A^*/A^-) = E(A/A^-) + E_{00}/e \quad (3)$$

Eine gängige Erklärung für die stärkeren Redoxpotentiale angeregter Zustände ist, dass die Ladungstrennung z. B. in MLCT-Zuständen zu einem Elektronenloch führt, das leichter zu füllen ist, und zu einem Elektron in einem π^* -Orbital, das leichter zu entfernen ist.^[6,29,223] Und tatsächlich gibt es eine Fülle von Komplexen mit verschiedenen Metallzentren wie Ru^{II} , Ir^{III} , Mo^0 , Zr^{IV} , W^{VI} oder Cu^I mit 3CT -Zuständen, die als oxidative und reduktive Photokatalysatoren verwendet wurden und die oben genannte Interpretation stützen.^[6–8,10,28,107,224–226]

Interessanterweise können Cr^{III} -Komplexe auch in Photoredox-Reaktionen und in der Katalyse eingesetzt werden, obwohl sie in ihrem SF-Zustand keine Ladungstrennung aufweisen.^[69,223,227–231] Vor kurzem wurde $[Cr(tpe)_2]^{3+}$ für eine lichtinduzierte radikalkationische [4+2]-Cycloaddition eingesetzt (Abbildungen 2 und 8), und $[Cr(dqp)_2]^{3+}$ ($dqp = 2,6$ -Bis(8'-chinolinyl)pyridin, Abbildung 2) katalysierte eine Vielzahl von Umwandlungen wie Bromierungen, Oxygenierungen, Hydroxylierungen und Vinylierungsreaktionen.^[69,223] Bemerkenswert ist, dass das Reduktionspotential des angeregten Zustands von $[Cr(dqp)_2]^{3+}$ für den photoinduzierten Elektronentransfer trotz fehlender Ladungstrennung auf die gleiche Weise wie für 3MLCT -Zustände abgeschätzt werden kann [Gl. (3)].^[223] Möglicherweise muss das vereinfachte Orbitalbild mit Löchern und Elektronen, das bisher als Erklärung gedient hat, durch ein Modell ersetzt werden, das sich stattdessen mehr auf angeregte elektronische Zustände konzentriert.^[223]

Ein Vorteil von Cr^{III} -Katalysatoren aus der Familie der molekularen Rubine gegenüber herkömmlichen Ru^{II} -Katalysatoren ist ihre bemerkenswert hohe Photostabilität. $[Cr(tpe)_2]^{3+}$ ist unter katalytischen Bedingungen für eine Diels-Alder-Reaktion stabil und kann wiederverwendet werden, während sich $[Ru(bpz)_3]^{2+}$ ($bpz = 2,2'$ -Bipyrazin, Abbildung 2) unter den gleichen Bedingungen nach 30 min zersetzt. Weiterhin ist unter anaeroben Bedingungen die Quantenausbeute der Zersetzung Φ_{degr} von $[Cr(dqp)_2]^{3+}$ (Abbildung 2) sehr gering (0.0019 %) und vergleichbar mit der von $Ir(ppy)_3$, während bei Bestrahlung in Gegenwart von O_2 keine Zersetzung beobachtet wurde.^[223,232] Die ligandenzentrierte Reduktion von $[Cr(tpe)_2]^{3+}$ und $[Cr(dqp)_2]^{3+}$ in der Photokatalyse^[69,223] ist für die Stabilität von Vorteil, da sie die Bildung echter Chrom(II)-Komplexe verhindert. Letztere sind anfällig für Folgereaktionen, wie das Beispiel von $[Cr(ddpd)_2]^{2+}$ zeigt.^[233,234]

Einer der grundlegenden Unterschiede zwischen Cr^{III} - und Ru^{II} -Komplexen liegt in der Multiplizität ihrer elektronisch angeregten Zustände (Dublett vs. Triplett). Infolgedessen können die nach dem photoinduzierten Elektronentransfer gebildeten Radikalpaare je nach Katalysator unterschiedliche Gesamtspins aufweisen. Es wird vermutet, dass dies die Dynamik der Ladungsrekombination und der

Trennung der Radikalpaare aus dem Lösungsmittelkäfig beeinflussen könnte.^[223] Außerdem unterscheiden sich die Ladungen der Cr^{III} - und Ru^{II} -Photokatalysatoren, was sich ebenfalls auf das Verhalten im Solvenskäfig auswirken könnte. Um eine verallgemeinerte Schlussfolgerung ziehen zu können, sind weitere Datenpunkte notwendig.

Im Gegensatz zu vielen Edelmetallkomplexen ist die Anwendung von Cr^{III} -Komplexen in der Photoredox-Katalyse derzeit auf Mechanismen mit reduktiver Löschung des angeregten Zustands beschränkt (Abbildung 8).^[69,223,240,241] Über Umwandlungen, die durch oxidative Löschung von molekularen Cr^{III} -Katalysatoren angetrieben werden, wurde bisher noch nicht berichtet. Dies ist möglicherweise auf die Schwierigkeit zurückzuführen, eine reversible $Cr^{III} \rightarrow Cr^{IV}$ -Oxidation^[59] zu erreichen, und nicht auf eine intrinsische Beschränkung der SF-Zustände in dieser Hinsicht, da die oxidative Löschung von SF-Dublett-Zuständen in Mo^{III} -Komplexen bereits beobachtet wurde.^[74]

Angeregte CT- und SF-Zustände können auch über Energietransfer (EnT) gelöscht werden.^[44,66,122,164,242,243] Das häufigste Beispiel ist die Löschung der Phosphoreszenz durch 3O_2 unter Bildung von 1O_2 über einen Dexter-EnT (siehe Abschnitt 4.3). Mit substituierten Akzeptoren wie DPA (Abbildung 8) ist Hochkonvertierung von grünen in blaue Photonen durch Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) von 3DPA möglich.^[244,245] $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ durchläuft im 3MLCT -Zustand einen Triplett-Triplett-EnT zur Bildung von 3DPA , während $[Cr(bpmp)_2]^{3+}$ in seinen $^2T_1/\rho E$ -Zuständen Dublett-Triplett-EnT zu DPA zeigt.^[164] Während dieser Unterschied in den Multiplizitäten Details des Prozesses beeinflusst, bleibt der Gesamtmechanismus der TTA-Hochkonvertierung in beiden Fällen derselbe.^[164] Das System $[Cr(bpmp)_2]^{3+}/DPA$ erreichte eine Quantenausbeute Φ_{UC} von 12.0 % nahe dem theoretischen Maximum,^[164] während $[Ru(bpy)_2(phen)]^{2+}/DPA$ aufgrund der viel kürzeren 3MLCT -Lebensdauer nur eine Φ_{UC} von 0.9 % zeigte (Abbildung 8).^[236] Die Verwendung von weniger substituierten Anthracenen ermöglicht eine [4+4]-Cycloaddition zur Bildung von Anthracendimeren unter Verwendung von grünem Licht (anstelle von UV- bzw. blauem Licht, das ohne Sensibilisator benötigt wird).^[164,246]

Im Allgemeinen stellt die metallzentrierte Natur der SF-Zustände einen Nachteil für Elektronentransfer- und EnT-Prozesse dar, da die geringe Orbitalüberlappung mit Substraten die Löscheffizienz einschränken kann.^[44] Im Gegensatz dazu erstrecken sich die CT-Zustände über große Teile des Moleküls und sind auch auf die Peripherie von Liganden delocalisiert, was eine ausreichende Überlappung mit den Substratorbitalen gewährleistet. Cr^{III} -Komplexe können diesen Nachteil teilweise durch ihre sehr langen Lebensdauern der angeregten Zustände von μs bis ms ausgleichen.^[44,69,223]

Durch geschicktes Ligandendesign wurden CT- und SF-Emitter erfolgreich für eine Vielzahl von Sensoranwendungen eingesetzt (Abbildung 8): Die Einführung von sauren bzw. basischen Gruppen an den Liganden ermöglichte die Messung des pH-Werts,^[63,67,247–250] Quantifizierung von Sauerstoff wurde durch Ausnutzung der Löschung der Phosphoreszenz durch 3O_2 unter Bildung von 1O_2 erreicht,^[179,251] und eine Vielzahl von Mechanismen wie TADF, thermische

Äquilibrierung energetisch ähnlicher SF-Zustände oder thermisch aktivierter strahlungsloser Zerfall kann Temperaturmessung ermöglichen (siehe Abschnitte 3.2 und 4.1).^[252] An dieser Stelle möchten wir hervorheben, dass die große räumliche Ausdehnung von CT-Zuständen zu spezifischen Wechselwirkungen mit Ionen in Lösung führen kann, was eine optische Ionendetektion ermöglicht.^[253,254] SF-Emitter hingegen eignen sich aufgrund der großen Druckabhängigkeit ihrer Emissionsenergie in Lösung besser als hydrostatische Drucksensoren (siehe Abschnitt 4.2).^[90]

Chirale Luminophore können zirkular polarisierte Lumineszenz (CPL) zeigen, die essentiell für vielversprechende Anwendungen wie Sicherheitstinten, polarisierte Mikroskopie und Displaytechnologie ist.^[238,255–263] CPL wird üblicherweise mit Hilfe des Dissymmetriefaktors g_{lum} quantifiziert, der den Überschuss an linkshändig gegenüber rechtshändig zirkular polarisiertem Licht beschreibt [Gl. (4), $-2 \leq g_{\text{lum}} \leq 2$].^[238,264] Die theoretische Beschreibung des Dissymmetriefaktors zeigt, dass ein hoher Wert für elektronische Übergänge zu erwarten ist, die Spin-verboden (niedriges elektronisches Übergangsdipolmoment $|\vec{\mu}_{ba}|$) und magnetisch erlaubt sind [hohes magnetisches Übergangsdipolmoment $|\vec{m}_{ab}|$, Gl. (4)]; τ_{ab} ist der Winkel zwischen den beiden Vektoren.^[264]

$$g_{\text{lum}} = (I_L - I_R) / [0.5(I_L + I_R)] \approx 4|\vec{m}_{ab}|\cos\tau_{ab} / |\vec{\mu}_{ba}| \quad (4)$$

Diese Auswahlregeln sind sehr günstig für SF-Emitter und führen zu g_{lum} -Werten bis zu 0.20,^[64,65,239,265,266] während CT-Emitter typischerweise Werte unter 0.005 zeigen.^[238,260,267,268] Die Λ - und Δ -Enantiomere von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zeigen nur eine schwache CPL mit $|g_{\text{lum}}| = 0.0007$ bei 625 nm (Abbildung 8).^[237,238] In $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ koordinieren die dreizähligen Liganden das Metallion unter Bildung einer Doppelhelix, die (*P,P*)- und (*M,M*)-Enantiomere erzeugt. Nach der Trennung der Enantiomere mittels HPLC mit chiralen stationären Phasen wurde ein hoher Dissymmetriefaktor $|g_{\text{lum}}|$ von 0.093 für die Emission bei 775 nm erzielt.^[239] Enantiomerenreine substituierte $[\text{Cr}(\text{dqp})_2]^{3+}$ -Komplexe erreichen sogar $|g_{\text{lum}}| = 0.17\text{--}0.20$.^[64,65]

6. Zusammenfassung und Ausblick

Charge-Transfer-Emitter stehen seit Jahrzehnten im Mittelpunkt der photochemischen und photophysikalischen Forschung. Die Einstellbarkeit ihrer Eigenschaften im Grund- und angeregten Zustand über einen weiten Bereich macht sie zu vielseitigen Instrumenten für eine Vielzahl von Anwendungen. In den letzten Jahren wurde die Dominanz von Charge-Transfer-Emittern mit Edelmetallionen wie Ru^{II} , Re^{I} , Os^{II} oder Ir^{III} in der wissenschaftlichen Literatur durch andere Metallzentren in Frage gestellt. Durch kreatives Ligandendesign werden in immer mehr Berichten photoaktive Komplexe mit häufigen 3d- und 4d-Metallen vorgestellt.^[1,4,5,78,103,106,269–277] Inmitten dieser Fokusverlagerung kam es zur Wiederentdeckung von Cr^{III} -Komplexen mit langlebigen angeregten Zuständen und starker Spin-Flip-Emission.^[53,59,61,63–67,139,142,278,279]

In mancher Hinsicht kann Spin-Flip-Lumineszenz als komplementär zur Charge-Transfer-Emission betrachtet werden. Der offensichtlichste Unterschied ist die Lokalisierung der Spin-Flip-Zustände auf dem Metallzentrum ohne merkliche Änderung der Orbitalbesetzung im Vergleich zum Grundzustand, während Charge-Transfer-Übergänge als intramolekulare Redoxreaktionen betrachtet werden können, die sich über große Teile des Moleküls erstrecken können. Ausgehend von dieser grundlegenden Beobachtung ist es möglich, die Unterschiede zwischen Charge-Transfer- und Spin-Flip-Emittern im Bezug auf Bandbreite (breit vs. scharf), Photostabilität (niedrig vs. hoch), Effizienz des Photoelektronentransfers (hoch vs. moderat), Emissionslebensdauer (kurz vs. lang), Matrixeffekte (stark vs. schwach) und Effizienz der zirkular polarisierten Lumineszenz (niedrig vs. hoch) zu verstehen.

Außerdem decken die typischen Energien von Charge-Transfer- und Spin-Flip-Zuständen komplementäre Spektralbereiche ab. Während die Energie von Charge-Transfer-Zuständen leicht über das gesamte sichtbare Spektrum abgestimmt werden kann, ist niederenergetische Emission im nahen Infrarot schwierig zu erreichen. Im Gegensatz dazu wird Spin-Flip-Phosphoreszenz häufig im tiefroten bis nahen infraroten Spektralbereich gefunden. Die Beeinflussung der Emissionsenergie, insbesondere die Blauverschiebung, ist nicht einfach, weshalb Spin-Flip-Energien über 1.85 eV (670 nm) noch nicht berichtet wurden.^[48,49,53]

Wir möchten auch hervorheben, wo sich Charge-Transfer- und Spin-Flip-Zustände ähnlich verhalten: Beide können erfolgreich für Energietransferreaktionen genutzt werden. Wichtig ist, dass Spin-Flip-Zustände auch katalytische Photoredoxreaktionen antreiben können, wovon man lange Zeit annahm, dass das ein einzigartiges Merkmal von ladungstrennten Zuständen ist. Tatsächlich sind Cr^{III} -Komplexe mit ihrer sehr langen Lebensdauer der angeregten Zustände und ihrer hohen Photostabilität attraktive Photokatalysatoren, die zusätzlich auf einem in der Erde reichlich vorhandenen Metall basieren. Dennoch gibt es noch einige praktische Einschränkungen, wie z. B. die häufig fehlende Redoxstabilität zur Verwendung in Transformationen, die ein oxidatives Löschen des angeregten Zustands erfordern. Die Forschung auf diesem Gebiet hat gerade erst begonnen, nachdem viel Mühe darauf verwendet wurde, die grundlegenden Eigenschaften dieser neuen Klasse von stark lumineszierenden Chrom(III)-Komplexen zu verstehen.^[59,62–65,139,142,178,210,279–281]

Mit dem Paradigmenwechsel von parasitären metallzentrierten zu leistungsstarken Spin-Flip-Zuständen erwarten wir, dass Spin-Flip-Emitter zusammen mit Charge-Transfer-Komplexen einen vielseitigen Werkzeugkasten bilden, der die wissenschaftliche Forschung über die Grenzen einzelner Felder hinaus vorantreiben kann.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei Dr. Robert Naumann, Dr. Sascha Feldmann und Dr. Christoph Förster für wertvolles Feedback zum Manuskript. W.R.K. ist dankbar für die

Unterstützung durch die Studienstiftung des deutschen Volkes und für die finanzielle Förderung durch das Max Planck Graduate Center (MPGC) der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Teile dieser Forschung wurden unter Verwendung des Supercomputers Elwetritsch und der Beratungsdienste der TU Kaiserslautern (<https://elwe.rhrk.uni-kl.de>) durchgeführt, die Mitglied des AHRP ist. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Elektronentransfer · Metall-zu-Ligand-Charge-Transfer · Phosphoreszenz · Photochemie · Spin-Flip

- [1] C. Wegeberg, O. S. Wenger, *JACS Au* **2021**, *1*, 1860–1876.
- [2] P.-T. Chou, Y. Chi, M.-W. Chung, C.-C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2653–2665.
- [3] J. K. McCusker, *Science* **2019**, *363*, 484–488.
- [4] C. Förster, K. Heinze, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1057–1070.
- [5] O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522–13533.
- [6] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322–5363.
- [7] J. Twilton, C. Le, P. Zhang, M. H. Shaw, R. W. Evans, D. W. C. MacMillan, *Nat. Chem. Rev.* **2017**, *1*, 0052.
- [8] *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry* (Hrsg.: C. Stephenson, T. Yoon, D. W. C. MacMillan), Wiley-VCH, Weinheim, **2018**.
- [9] M. Parasram, V. Gevorgyan, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6227–6240.
- [10] A. Hossain, A. Bhattacharyya, O. Reiser, *Science* **2019**, *364*, eaav9713.
- [11] V. Sathish, A. Ramdass, M. Velayudham, K.-L. Lu, P. Thanasekaran, S. Rajagopal, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 16738–16769.
- [12] C. Rogers, M. O. Wolf, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233–234*, 341–350.
- [13] D.-L. Ma, H.-Z. He, K.-H. Leung, D. S.-H. Chan, C.-H. Leung, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7666–7682; *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 7820–7837.
- [14] C. E. Housecroft, E. C. Constable, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 1225–1262.
- [15] I. Benesperi, R. Singh, M. Freitag, *Energies* **2020**, *13*, 2198.
- [16] H. Huang, S. Banerjee, P. J. Sadler, *ChemBioChem* **2018**, *19*, 1574–1589.
- [17] J. A. Gareth Williams, S. Develay, D. L. Rochester, L. Murphy, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2596–2611.
- [18] J. Shum, P. K.-K. Leung, K. K.-W. Lo, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 2231–2247.
- [19] V. W.-W. Yam, A. K.-W. Chan, E. Y.-H. Hong, *Nat. Chem. Rev.* **2020**, *4*, 528–541.
- [20] Y. Chi, P.-T. Chou, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 638–655.
- [21] R. D. Costa, E. Ortí, H. J. Bolink, F. Monti, G. Accorsi, N. Armaroli, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8178–8211; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8300–8334.
- [22] X. Li, Y. Xie, Z. Li, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 2817–2829.
- [23] V. W.-W. Yam, K. M.-C. Wong, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 11579–11592.
- [24] F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1936**, 173–175.
- [25] K. A. King, P. J. Spellane, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1431–1432.
- [26] K. Suzuki, A. Kobayashi, S. Kaneko, K. Takehira, T. Yoshihara, H. Ishida, Y. Shiina, S. Oishi, S. Tobita, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9850–9860.
- [27] Z. Liu, Z. Bian, C. Huang in *Topics in Organometallic Chemistry, Band 28* (Hrsg.: H. Bozec, V. Guerchais), Springer, Berlin, **2010**, S. 113–142.
- [28] D. M. Roundhill in *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes* (Hrsg.: D. M. Roundhill), Springer, Boston, **1994**, S. 165–215.
- [29] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker in *Visible Light Photocatalysis in Organic Chemistry* (Hrsg.: C. Stephenson, T. Yoon, D. W. C. MacMillan), Wiley-VCH, Weinheim, **2018**, S. 1–24.
- [30] D. M. Arias-Rotondo, *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 716.
- [31] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelli, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *84*, 85–277.
- [32] O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6043–6052.
- [33] E. Bolton, M. M. Richter, *J. Chem. Educ.* **2001**, *78*, 47–48.
- [34] D. W. Thompson, A. Ito, T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1257–1305.
- [35] S. Zhang, Y. Ding, H. Wei, *Molecules* **2014**, *19*, 11933–11987.
- [36] V. Balzani, P. Ceroni, A. Credi, M. Venturi, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *433*, 213758.
- [37] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 904–906.
- [38] T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9290–9299.
- [39] Y. You, S. Y. Park, *Dalton Trans.* **2009**, 1267–1282.
- [40] M. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, D. Berner, S. Rivier, L. Zuppiroli, M. Graetzel, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8790–8797.
- [41] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159–244.
- [42] P. S. Wagenknecht, P. C. Ford, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 591–616.
- [43] *Topics in Current Chemistry, Band 281* (Hrsg.: V. Balzani, S. Campagna), Springer, Berlin, **2007**.
- [44] C. Förster, K. Heinze, *Chem. Phys. Rev.* **2022**, *3*, 041302.
- [45] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [46] M. Kaupp, *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 320–325.
- [47] W. Gawelda, A. Cannizzo, V.-T. Pham, F. van Mourik, C. Bressler, M. Chergui, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8199–8206.
- [48] M. Dorn, N. R. East, C. Förster, W. R. Kitzmann, J. Moll, F. Reichenauer, T. Reuter, L. Stein, K. Heinze in *Comprehensive Inorganic Chemistry III* (Hrsg.: J. Reedijk), Elsevier, San Diego, **2023**.
- [49] W. R. Kitzmann, J. Moll, K. Heinze, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2022**, *21*, 1309–1331.
- [50] T. H. Maiman, *Nature* **1960**, *187*, 493–494.
- [51] C. Degli Esposti, L. Bizzocchi, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1316.
- [52] R. S. Quimby, W. M. Yen, *J. Appl. Phys.* **1980**, *51*, 1780–1782.
- [53] P. A. Scattergood in *Organometallic Chemistry, Band 43* (Hrsg.: N. J. Patmore, P. I. P. Elliott), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2020**, S. 1–34.
- [54] N. Serpone, M. A. Jamieson, M. S. Henry, M. Z. Hoffman, F. Bolletta, M. Maestri, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2907–2916.
- [55] K. D. Barker, K. A. Barnett, S. M. Connell, J. W. Glaeser, A. J. Wallace, J. Wildsmith, B. J. Herbert, J. F. Wheeler, N. A. P. Kane-Maguire, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *316*, 41–49.
- [56] L. S. Forster, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 331–353.
- [57] L. S. Forster, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *227*, 59–92.
- [58] A. D. Kirk, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1607–1640.
- [59] S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Reschenger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11572–11576; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11735–11739.

- [60] C. Wang, W. R. Kitzmann, F. Weigert, C. Förster, X. Wang, K. Heinze, U. Resch-Genger, *ChemPhotoChem* **2022**, *6*, e202100296.
- [61] W. R. Kitzmann, C. Ramanan, R. Naumann, K. Heinze, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 6519–6525.
- [62] S. Otto, M. Dorn, C. Förster, M. Bauer, M. Seitz, K. Heinze, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *359*, 102–111.
- [63] F. Reichenauer, C. Wang, C. Förster, P. Boden, N. Ugur, R. Báez-Cruz, J. Kalmbach, L. M. Carrella, E. Rentschler, C. Ramanan, G. Niedner-Schatteburg, M. Gerhards, M. Seitz, U. Resch-Genger, K. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11843–11855.
- [64] J.-R. Jiménez, B. Doistau, C. M. Cruz, C. Besnard, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, C. Piguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13244–13252.
- [65] J.-R. Jiménez, M. Poncet, S. Míguez-Lago, S. Grass, J. Lacour, C. Besnard, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, C. Piguet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 10095–10102; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 10183–10190.
- [66] S. Treiling, C. Wang, C. Förster, F. Reichenauer, J. Kalmbach, P. Boden, J. P. Harris, L. M. Carrella, E. Rentschler, U. Resch-Genger, C. Reber, M. Seitz, M. Gerhards, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18075–18085; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 18243–18253.
- [67] S. Otto, C. Förster, C. Wang, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12555–12563.
- [68] J.-R. Jiménez, M. Poncet, B. Doistau, C. Besnard, C. Piguet, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 13528–13532.
- [69] S. Sittel, R. Naumann, K. Heinze, *Front. Chem.* **2022**, *10*, 887439.
- [70] M. Dorn, J. Kalmbach, P. Boden, A. Kruse, C. Dab, C. Reber, G. Niedner-Schatteburg, S. Lochbrunner, M. Gerhards, M. Seitz, K. Heinze, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 10780–10790.
- [71] J. P. Zobel, T. Knoll, L. González, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 10791–10801.
- [72] M. Dorn, J. Kalmbach, P. Boden, A. Pöpcke, S. Gómez, C. Förster, F. Kuczelinis, L. M. Carrella, L. A. Büldt, N. H. Bings, E. Rentschler, S. Lochbrunner, L. González, M. Gerhards, M. Seitz, K. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7947–7955.
- [73] M. S. Fataftah, S. L. Bayliss, D. W. Laorenza, X. Wang, B. T. Phelan, C. B. Wilson, P. J. Mintun, B. D. Kovos, M. R. Wasielewski, S. Han, M. S. Sherwin, D. D. Awschalom, D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 20400–20408.
- [74] A. K. Mohammed, R. A. Isovitsch, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2779–2785.
- [75] Q. Yao, A. W. Maverick, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1669–1670.
- [76] D. W. Laorenza, A. Kairalapova, S. L. Bayliss, T. Goldzak, S. M. Greene, L. R. Weiss, P. Deb, P. J. Mintun, K. A. Collins, D. D. Awschalom, T. C. Berkelbach, D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 21350–21363.
- [77] M. S. Fataftah, J. M. Zadrozny, S. C. Coste, M. J. Graham, D. M. Rogers, D. E. Freedman, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1344–1348.
- [78] J. P. Harris, C. Reber, H. E. Colmer, T. A. Jackson, A. P. Forshaw, J. M. Smith, R. A. Kinney, J. Telser, *Can. J. Chem.* **2017**, *95*, 547–552.
- [79] S. L. Bayliss, D. W. Laorenza, P. J. Mintun, B. D. Kovos, D. E. Freedman, D. D. Awschalom, *Science* **2020**, *370*, 1309–1312.
- [80] *Photochemistry and Photophysics of Metal Complexes* (Hrsg.: D. M. Roundhill), Springer, Boston, **1994**.
- [81] A. B. P. Lever, *Inorganic electronic spectroscopy*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [82] Z. Abedin-Siddique, T. Ohno, K. Nozaki, T. Tsubomura, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 663–673.
- [83] Y. Y. Chia, M. G. Tay, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 13159–13168.
- [84] W.-P. To, G. Cheng, G. S. M. Tong, D. Zhou, C.-M. Che, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 653.
- [85] T. J. Penfold, E. Gindensperger, C. Daniel, C. M. Marian, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 6975–7025.
- [86] G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Ågren, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6500–6537.
- [87] J. van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4853–4858.
- [88] A. Cannizzo, F. van Mourik, W. Gawelda, G. Zgrablic, C. Bressler, M. Chergui, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3174–3176; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3246–3248.
- [89] A. Soupart, F. Alary, J.-L. Heully, P. I. P. Elliott, I. M. Dixon, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 14679–14695.
- [90] S. Otto, J. P. Harris, K. Heinze, C. Reber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11069–11073; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 11236–11240.
- [91] J. N. Demas, D. G. Taylor, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3177–3179.
- [92] N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Shank, J. K. McCusker, *Science* **1997**, *275*, 54–57.
- [93] A. T. Yeh, C. V. Shank, J. K. McCusker, *Science* **2000**, *289*, 935–938.
- [94] Z. Fang, A. Ito, S. Keinan, Z. Chen, Z. Watson, J. Rochette, Y. Kanai, D. Taylor, K. S. Schanze, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8511–8520.
- [95] Q. Sun, S. Mosquera-Vazquez, Y. Suffren, J. Hankache, N. Amstutz, L. M. Lawson Daku, E. Vauthey, A. Hauser, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282–283*, 87–99.
- [96] K. Kreitner, K. Heinze, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13631–13647.
- [97] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [98] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2022**, e1606.
- [99] G. Auböck, M. Chergui, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 629–633.
- [100] A. Cannizzo, C. J. Milne, C. Consani, W. Gawelda, C. Bressler, F. van Mourik, M. Chergui, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2677–2686.
- [101] L. A. Büldt, X. Guo, R. Vogel, A. Prescimone, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 985–992.
- [102] C. Wegeberg, D. Häussinger, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15800–15811.
- [103] C. Wegeberg, O. S. Wenger, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 1297–1302.
- [104] P. Herr, C. Kerzig, C. B. Larsen, D. Häussinger, O. S. Wenger, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 956–962.
- [105] K. Heinze, *Nat. Chem.* **2021**, *13*, 926–928.
- [106] W. Leis, M. A. Argüello Cordero, S. Lochbrunner, H. Schubert, A. Berkefeld, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 1169–1173.
- [107] Y. Zhang, J. L. Petersen, C. Milsmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13115–13118.
- [108] Y. Zhang, T. S. Lee, J. L. Petersen, C. Milsmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5934–5947.
- [109] Y. Zhang, T. S. Lee, J. M. Favale, D. C. Leary, J. L. Petersen, G. D. Scholes, F. N. Castellano, C. Milsmann, *Nat. Chem.* **2020**, *12*, 345–352.
- [110] H. C. London, T. J. Whittmore, A. G. Gale, C. D. McMillen, D. Y. Pritchett, A. R. Myers, H. D. Thomas, G. C. Shields, P. S. Wagenknecht, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 14399–14409.
- [111] H. C. London, D. Y. Pritchett, J. A. Pienkos, C. D. McMillen, T. J. Whittmore, C. J. Bready, A. R. Myers, N. C. Vieira, S. Harold, G. C. Shields, P. S. Wagenknecht, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 10986–10998.
- [112] M. Iwamura, S. Takeuchi, T. Tahara, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 782–791.
- [113] R. Czerwieńiec, M. J. Leitzl, H. H. H. Homeier, H. Yersin, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *325*, 2–28.
- [114] R. Czerwieńiec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293–8301.
- [115] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.* **2008**, 2185–2193.

- [116] R. Hamze, J. L. Peltier, D. Sylvinson, M. Jung, J. Cardenas, R. Haiges, M. Soleilhavoup, R. Jassar, P. I. Djurovich, G. Bertrand, M. E. Thompson, *Science* **2019**, *363*, 601–606.
- [117] R. M. O'Donnell, T. A. Grusenmeyer, D. J. Stewart, T. R. Ensley, W. M. Shensky III, J. E. Haley, J. Shi, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9273–9280.
- [118] B. Doistau, G. Collet, E. A. Bolomey, V. Sadat-Noorbakhsh, C. Besnard, C. Pigué, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14362–14373.
- [119] O. Laporte, W. F. Meggers, *J. Opt. Soc. Am.* **1925**, *11*, 459.
- [120] M. Brustolon, E. Giamello, *Electron Paramagnetic Resonance: A Practitioner's Toolkit*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2009**.
- [121] E. Previtiera, A. Tissot, A. Hauser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1972–1979.
- [122] A. D. Kirk, C. Namasivayam, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 5488–5492.
- [123] D. Ashen-Garry, M. Selke, *Photochem. Photobiol.* **2014**, *90*, 257–274.
- [124] A. P. Darmanyan, J. W. Arbogast, C. S. Foote, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 7308–7312.
- [125] M. Bregnhøj, M. Westberg, F. Jensen, P. R. Ogilby, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 22946–22961.
- [126] T. S. Carlton, *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 477–479.
- [127] T. M. Stonelake, K. A. Phillips, H. Y. Otaif, Z. C. Edwardson, P. N. Horton, S. J. Coles, J. M. Beames, S. J. A. Pope, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 2266–2277.
- [128] J. A. Treadway, G. F. Strouse, R. R. Ruminski, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4508–4509.
- [129] D. B. Nemez, I. B. Lozada, J. D. Braun, J. A. Gareth Williams, D. E. Herbert, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 13386–13398.
- [130] H. Xiang, J. Cheng, X. Ma, X. Zhou, J. J. Chruma, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6128–6185.
- [131] M. J. Cook, A. P. Lewis, G. S. G. McAuliffe, V. Skarda, A. J. Thomson, J. L. Gaspard, D. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1984**, 1293–1301.
- [132] J.-X. Liu, S.-L. Mei, X.-H. Chen, C.-J. Yao, *Crystals* **2021**, *11*, 155.
- [133] S.-H. Wu, S. E. Burkhardt, J. Yao, Y.-W. Zhong, H. D. Abruña, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 3959–3969.
- [134] S. D. Bergman, D. Gut, M. Kol, C. Sabatini, A. Barbieri, F. Barigelletti, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7943–7950.
- [135] R. Engelman, J. Jortner, *Mol. Phys.* **1970**, *18*, 145–164.
- [136] C.-H. Yang, M. Mauro, F. Polo, S. Watanabe, I. Muenster, R. Fröhlich, L. de Cola, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3684–3695.
- [137] S. DiLuzio, V. Mdluli, T. U. Connell, J. Lewis, V. VanBenschoten, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1179–1194.
- [138] M. S. Mehata, Y. Yang, Z.-J. Qu, J.-S. Chen, F.-J. Zhao, K.-L. Han, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 34094–34099.
- [139] L. Stein, P. Boden, R. Naumann, C. Förster, G. Niedner-Schatteburg, K. Heinze, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3701–3704.
- [140] S. Sun, W. Sun, D. Mu, N. Jiang, X. Peng, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2529–2531.
- [141] C. K. Jørgensen in *Advances in Chemical Physics, Band 5* (Hrsg.: I. Prigogine), John Wiley & Sons, New York, **1963**, S. 33–146.
- [142] N. Sinha, J.-R. Jiménez, B. Pfund, A. Prescimone, C. Pigué, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 23722–23728; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 23915–23921.
- [143] N. Sawicka, C. J. Craze, P. N. Horton, S. J. Coles, E. Richards, S. J. A. Pope, *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 5733–5736.
- [144] H. L. Schläfer, H. Gausmann, H. Witzke, *J. Mol. Spectrosc.* **1966**, *21*, 125–129.
- [145] R. D. Dill, R. I. Portillo, S. G. Shepard, M. P. Shores, A. K. Rappé, N. H. Damrauer, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 14706–14715.
- [146] A. C. Sell, J. C. Wetzel, M. Schmitz, A. W. Maijenburg, G. Woltersdorf, R. Naumann, C. Kerzig, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 10799–10808.
- [147] J.-H. Lee, C.-H. Chen, P.-H. Lee, H.-Y. Lin, M. Leung, T.-L. Chiu, C.-F. Lin, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 5874–5888.
- [148] J. A. Treadway, B. Loeb, R. Lopez, P. A. Anderson, F. R. Keene, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2242–2246.
- [149] M. Wada, S. Ito, H. Uno, T. Murashima, N. Ono, T. Urano, Y. Urano, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 6711–6713.
- [150] P. Herr, F. Glaser, L. A. Büldt, C. B. Larsen, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 14394–14402.
- [151] M. W. Perkovic, M. J. Heeg, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3140–3147.
- [152] A. M. McDaniel, H.-W. Tseng, E. A. Hill, N. H. Damrauer, A. K. Rappé, M. P. Shores, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1368–1378.
- [153] A. Breivogel, C. Förster, K. Heinze, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7052–7056.
- [154] M. F. K. Trautnitz, C. Doffek, M. Seitz, *ChemPhysChem* **2019**, *20*, 2179–2186.
- [155] W. Browne, J. G. Vos, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219–221*, 761–787.
- [156] C. Wang, S. Otto, M. Dorn, E. Kreidt, J. Lebon, L. Sršan, P. Di Martino-Fumo, M. Gerhards, U. Resch-Genger, M. Seitz, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1112–1116; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 1125–1130.
- [157] S. F. McClanahan, J. R. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3840–3841.
- [158] G. J. Wilson, W. H. F. Sasse, A. W.-H. Mau, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 583–588.
- [159] D. S. Tyson, J. Bialecki, F. N. Castellano, *Chem. Commun.* **2000**, 2355–2356.
- [160] M. Hissler, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3366–3381.
- [161] N. D. McClenaghan, Y. Leydet, B. Maubert, M. T. Indelli, S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1336–1350.
- [162] A. J. Howarth, M. B. Majewski, M. O. Wolf, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *282–283*, 139–149.
- [163] J. Langelaar, R. P. H. Rettschnick, G. J. Hoijtink, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 1–7.
- [164] C. Wang, F. Reichenauer, W. R. Kitzmann, C. Kerzig, K. Heinze, U. Resch-Genger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202238; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202202238.
- [165] P. A. Scattergood, A. M. Ranieri, L. Charalambou, A. Comia, D. A. W. Ross, C. R. Rice, S. J. O. Hardman, J.-L. Heully, I. M. Dixon, M. Massi, F. Alary, P. I. P. Elliott, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 1785–1803.
- [166] F. Geist, A. Jackel, R. F. Winter, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10946–10957.
- [167] A. S. Gowda, T. S. Lee, M. C. Rosko, J. L. Petersen, F. N. Castellano, C. Milsman, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 7338–7348.
- [168] E. V. Puttock, A. Sil, D. S. Yufit, J. A. Gareth Williams, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 10463–10476.
- [169] P. Pander, R. Daniels, A. V. Zaytsev, A. Horn, A. Sil, T. J. Penfold, J. A. Gareth Williams, V. N. Kozhevnikov, F. B. Dias, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6172–6180.
- [170] C. E. Housecroft, E. C. Constable, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4456–4482.
- [171] T. Hofbeck, U. Monkowius, H. Yersin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 399–404.
- [172] P. Li, Z. Wang, S. Wang, C. Zhou, Y. Zhang, C. Zheng, R. Chen, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 26770–26777.
- [173] K. Li, Y. Chen, J. Wang, C. Yang, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *433*, 213755.
- [174] G. Li, Z.-Q. Zhu, Q. Chen, J. Li, *Org. Electron.* **2019**, *69*, 135–152.
- [175] R. Gómez-Bombarelli, J. Aguilera-Iparraguirre, T. D. Hirzel, D. Duvenaud, D. Maclaurin, M. A. Blood-Forsythe, H. S.

- Chae, M. Einzinger, D.-G. Ha, T. Wu, G. Markopoulos, S. Jeon, H. Kang, H. Miyazaki, M. Numata, S. Kim, W. Huang, S. I. Hong, M. Baldo, R. P. Adams, A. Aspuru-Guzik, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 1120–1127.
- [176] H. U. Güdel, T. R. Snellgrove, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1617–1620.
- [177] A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 798–808.
- [178] S. Otto, N. Scholz, T. Behnke, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12131–12135.
- [179] C. Wang, S. Otto, M. Dorn, K. Heinze, U. Resch-Genger, *Anal. Chem.* **2019**, *91*, 2337–2344.
- [180] G. D. Hager, R. J. Watts, G. A. Crosby, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 7037–7042.
- [181] M. L. Fetterolf, H. W. Offen, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3320–3323.
- [182] Y. R. Shen, K. L. Bray, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 10882–10891.
- [183] J. W. Kenney III, J. W. Clymire, S. F. Agnew, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1645–1646.
- [184] H. Yersin, E. Gallhuber, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3745–3748.
- [185] E. Krausz, J. Ferguson in *Progress in Inorganic Chemistry, Band 37* (Hrsg.: S. J. Lippard), John Wiley & Sons, Hoboken, **1989**, S. 293–390.
- [186] H. G. Drickamer, J. M. Lang, Z. A. Dreger, *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44*, 1149–1155.
- [187] J. M. Lang, Z. A. Dreger, H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 2289–2294.
- [188] G. J. Piermarini, S. Block, J. D. Barnett, R. A. Forman, *J. Appl. Phys.* **1975**, *46*, 2774–2780.
- [189] R. A. Forman, G. J. Piermarini, J. D. Barnett, S. Block, *Science* **1972**, *176*, 284–285.
- [190] H.-T. Macholdt, R. van Eldik, H. Kelm, H. Elias, *Inorg. Chim. Acta* **1985**, *104*, 115–118.
- [191] A. Pannwitz, S. Poirier, N. Bélanger-Desmarais, A. Prescimone, O. S. Wenger, C. Reber, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 7830–7833.
- [192] P. Chen, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1439–1478.
- [193] E. M. Kober, B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2098–2104.
- [194] S. D. Helland, A. S. Chang, K. W. Lee, P. S. Hutchison, W. W. Brennessel, W. T. Eckenhoff, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 705–716.
- [195] W. Kaim, S. Kohlmann, S. Ernst, B. Olbrich-Deussner, C. Bessenbacher, A. Schulz, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, 215–226.
- [196] N. M. Ali, V. L. MacLeod, P. Jennison, I. V. Sazanovich, C. A. Hunter, J. A. Weinstein, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2408–2419.
- [197] D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3825–3828.
- [198] S. Nigam, S. Rutan, *Appl. Spectrosc.* **2001**, *55*, 362A–370A.
- [199] C. Reichardt, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2319–2358.
- [200] L. Fodor, G. Lendvai, A. Horváth, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 12891–12900.
- [201] J. D. Earley, A. Zieleniewska, H. H. Ripberger, N. Y. Shin, M. S. Lazorski, Z. J. Mast, H. J. Sayre, J. K. McCusker, G. D. Scholes, R. R. Knowles, O. G. Reid, G. Rumbles, *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 746–753.
- [202] E. P. Farney, S. J. Chapman, W. B. Swords, M. D. Torelli, R. J. Hamers, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6385–6391.
- [203] R. Mondal, I. B. Lozada, R. L. Davis, J. A. Gareth Williams, D. E. Herbert, *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 3772–3778.
- [204] Y. Ma, Y. Dong, P. She, S. Liu, M. Xie, Y. Yu, Y. Li, Q. Zhao, W. Huang, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1801065.
- [205] Y. Zhu, Y. Ma, J. Zhu, *J. Lumin.* **2013**, *137*, 198–203.
- [206] D. Ma, L. Duan, Y. Wei, L. He, L. Wang, Y. Qiu, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 530–532.
- [207] M. S. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6138–6139.
- [208] M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233–234, 351–371.
- [209] M.-A. Schmid, J. Brückmann, J. Bösking, D. Nauroozi, M. Karnahl, S. Rau, S. Tschierlei, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202103609.
- [210] S. Otto, A. M. Nauth, E. Ermilov, N. Scholz, A. Friedrich, U. Resch-Genger, S. Lochbrunner, T. Opatz, K. Heinze, *Chem-PhotoChem* **2017**, *1*, 344–349.
- [211] C. Grundke, R. C. Silva, W. R. Kitzmann, K. Heinze, K. T. de Oliveira, T. Opatz, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 5630–5642.
- [212] U. Basu, S. Otto, K. Heinze, G. Gasser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 37–41.
- [213] S. Monro, K. L. Colón, H. Yin, J. Roque, P. Konda, S. Gujar, R. P. Thummel, L. Lilge, C. G. Cameron, S. A. McFarland, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 797–828.
- [214] M. A. Filatov in *Detection Science, Band 11* (Hrsg.: D. B. Papkovsky, R. I. Dmitriev), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2018**, S. 91–116.
- [215] L. Stein, C. Wang, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 17664–17670.
- [216] M. Wrighton, D. L. Morse, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 998–1003.
- [217] A. Harriman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 777–778.
- [218] G. A. Crosby, W. G. Perkins, D. M. Klassen, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 1498–1503.
- [219] E. L. Sciuto, M. F. Santangelo, G. Villaggio, F. Sinatra, C. Bongiorno, G. Nicotra, S. Libertino, *Sens. Bio.-Sens. Res.* **2015**, *6*, 67–71.
- [220] W. E. Jones, M. A. Fox, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5095–5099.
- [221] J. L. Brennan, T. E. Keyes, R. J. Forster, *Langmuir* **2006**, *22*, 10754–10761.
- [222] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*, 3. Aufl., Springer, New York, **2010**.
- [223] T. H. Bürgin, F. Glaser, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 14181–14194.
- [224] L. A. Büldt, X. Guo, A. Prescimone, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11247–11250; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11413–11417.
- [225] K.-T. Yeung, W.-P. To, C. Sun, G. Cheng, C. Ma, G. S. M. Tong, C. Yang, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 133–137; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 139–143.
- [226] D. Yu, W.-P. To, G. S. M. Tong, L.-L. Wu, K.-T. Chan, L. Du, D. L. Phillips, Y. Liu, C.-M. Che, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 6370–6382.
- [227] S. M. Stevenson, M. P. Shores, E. M. Ferreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6506–6510; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6606–6610.
- [228] R. F. Higgins, S. M. Fatur, S. G. Shepard, S. M. Stevenson, D. J. Boston, E. M. Ferreira, N. H. Damrauer, A. K. Rappé, M. P. Shores, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5451–5464.
- [229] R. F. Higgins, S. M. Fatur, N. H. Damrauer, E. M. Ferreira, A. K. Rappé, M. P. Shores, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9216–9225.
- [230] S. M. Stevenson, R. F. Higgins, M. P. Shores, E. M. Ferreira, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 654–660.
- [231] F. A. Baptista, D. Krizsan, M. Stitch, I. V. Sazanovich, I. P. Clark, M. Towrie, C. Long, L. Martinez-Fernandez, R. Improta, N. A. P. Kane-Maguire, J. M. Kelly, S. J. Quinn, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 14766–14779.
- [232] L. Schmid, C. Kerzig, A. Prescimone, O. S. Wenger, *JACS Au* **2021**, *1*, 819–832.
- [233] P. M. Becker, C. Förster, L. M. Carrella, P. Boden, D. Hunger, J. van Slageren, M. Gerhards, E. Rentschler, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 7199–7204.
- [234] L. Förster, M. Dorn, T. Reuter, S. Otto, G. Davarci, T. Reich, C. Carrella, E. Rentschler, K. Heinze, *Inorganics* **2018**, *6*, 86.
- [235] Y. Cheng, J. Yang, Y. Qu, P. Li, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 98–101.

- [236] S. Ji, W. Wu, W. Wu, H. Guo, J. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1626–1629; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1664–1667.
- [237] A. Gafni, I. Z. Steinberg, *Isr. J. Chem.* **1976**, *15*, 102–105.
- [238] L. Arrico, L. Di Bari, F. Zinna, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 2920–2934.
- [239] C. Dee, F. Zinna, W. R. Kitzmann, G. Pescitelli, K. Heinze, L. Di Bari, M. Seitz, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13078–13081.
- [240] R. T. Watson, N. Desai, J. Wildsmith, J. F. Wheeler, N. A. P. Kane-Maguire, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2683–2687.
- [241] V. G. Vaidyanathan, B. U. Nair, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1840–1846.
- [242] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190–7202.
- [243] F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius, *Chem* **2020**, *6*, 1888–1903.
- [244] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2560–2573.
- [245] J. Zhao, S. Ji, H. Guo, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 937.
- [246] R. R. Islangulov, F. N. Castellano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5957–5959; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6103–6105.
- [247] B. Jing, T. Wu, C. Tian, M. Zhang, T. Shen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73*, 1749–1755.
- [248] C. Müller, D. Isakov, S. Rau, B. Dietzek, *J. Phys. Chem. A* **2021**, *125*, 5911–5921.
- [249] T.-T. Meng, H. Wang, Z.-B. Zheng, K.-Z. Wang, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 4775–4779.
- [250] L. Tormo, N. Bustamante, G. Colmenarejo, G. Orellana, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 5195–5204.
- [251] S. J. Payne, G. L. Fiore, C. L. Fraser, J. N. Demas, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 917–921.
- [252] J. W. Kenney III, J. J. Lee, *Chemosensors* **2021**, *9*, 109.
- [253] M. Wu, Z. Zhang, J. Yong, P. M. Schenk, D. Tian, Z. P. Xu, R. Zhang, *Top. Curr. Chem.* **2022**, *380*, 29.
- [254] J. Ru, X. Mi, L. Guan, X. Tang, Z. Ju, G. Zhang, C. Wang, W. Liu, *J. Mater. Chem. B* **2015**, *3*, 6205–6212.
- [255] D.-W. Zhang, M. Li, C.-F. Chen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1331–1343.
- [256] J. P. Riehl, F. S. Richardson, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1–14.
- [257] N. F. M. Mukthar, N. D. Schley, G. Ung, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 6148–6153.
- [258] S. C. J. Meskers, *ChemPhotoChem* **2022**, *6*, e202100154.
- [259] J. Kumar, T. Nakashima, T. Kawai, *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3445–3452.
- [260] J. Gong, X. Zhang, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *453*, 214329.
- [261] L. E. MacKenzie, R. Pal, *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 109–124.
- [262] P. Stachelek, L. MacKenzie, D. Parker, R. Pal, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 553.
- [263] Y. Deng, M. Wang, Y. Zhuang, S. Liu, W. Huang, Q. Zhao, *Light: Sci. Appl.* **2021**, *10*, 76.
- [264] E. Kreidt, L. Arrico, F. Zinna, L. Di Bari, M. Seitz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 13556–13564.
- [265] M. Poncet, A. Benchohra, J.-R. Jiménez, C. Piguet, *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 880–892.
- [266] B. Doistau, J.-R. Jiménez, C. Piguet, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 555.
- [267] R. Aoki, R. Toyoda, J. F. Kögel, R. Sakamoto, J. Kumar, Y. Kitagawa, K. Harano, T. Kawai, H. Nishihara, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 16024–16027.
- [268] J. F. Kögel, S. Kusaka, R. Sakamoto, T. Iwashima, M. Tsuchiya, R. Toyoda, R. Matsuoka, T. Tsukamoto, J. Yuasa, Y. Kitagawa, T. Kawai, H. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1377–1381; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1399–1403.
- [269] N. Sinha, B. Pfund, C. Wegeberg, A. Prescimone, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 9859–9873.
- [270] H. Yoon, Y.-M. Lee, X. Wu, K.-B. Cho, R. Sarangi, W. Nam, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9186–9194.
- [271] P. Chábera, Y. Liu, O. Prakash, E. Thyraug, A. E. Nahhas, A. Honarfar, S. Essén, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, K. S. Kjær, K. Handrup, F. Ericson, H. Tatsuno, K. Morgan, J. Schnadt, L. Hægström, T. Ericsson, A. Sobkowiak, S. Lidin, P. Huang, S. Styring, J. Uhlig, J. Bendix, R. Lomoth, V. Sundström, P. Persson, K. Wärnmark, *Nature* **2017**, *543*, 695–699.
- [272] K. S. Kjær, N. Kaul, O. Prakash, P. Chábera, N. W. Rosemann, A. Honarfar, O. Gordivska, L. A. Fredin, K.-E. Bergquist, L. Hægström, T. Ericsson, L. Lindh, A. Yartsev, S. Styring, P. Huang, J. Uhlig, J. Bendix, D. Strand, V. Sundström, P. Persson, R. Lomoth, K. Wärnmark, *Science* **2019**, *363*, 249–253.
- [273] M. Grübel, I. Bosque, P. J. Altmann, T. Bach, C. R. Hess, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3313–3317.
- [274] Y. Zhang, D. C. Leary, A. M. Belldina, J. L. Petersen, C. Milsman, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 14716–14730.
- [275] S. Kaufhold, N. W. Rosemann, P. Chábera, L. Lindh, I. Bolaño Losada, J. Uhlig, T. Pascher, D. Strand, K. Wärnmark, A. Yartsev, P. Persson, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1307–1312.
- [276] A. K. Pal, C. Li, G. S. Hanan, E. Zysman-Colman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8027–8031; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 8159–8163.
- [277] P. Herr, A. Schwab, S. Kupfer, O. S. Wenger, *ChemPhotoChem* **2022**, *6*, e202200052.
- [278] J.-R. Jiménez, B. Doistau, C. Besnard, C. Piguet, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13228–13231.
- [279] J. Chong, C. Besnard, C. M. Cruz, C. Piguet, J.-R. Jiménez, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 4297–4309.
- [280] J. Kalmbach, C. Wang, Y. You, C. Förster, H. Schubert, K. Heinze, U. Resch-Genger, M. Seitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 18804–18808; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 18966–18970.
- [281] P. Boden, P. Di Martino-Fumo, G. Niedner-Schatteburg, W. Seidel, K. Heinze, M. Gerhards, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 13808–13818.

Manuskript erhalten: 7. September 2022

Akzeptierte Fassung online: 4. Oktober 2022

Endgültige Fassung online: 6. Februar 2023