

VIP Photochemie Very Important Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202215340

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202215340

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202215340

Aufwärtskonversion von blauem Licht zu UVB-Strahlung, Lösungsmittelsensibilisierung und anspruchsvolle Bindungsaktivierungen durch einen Benzol-Annihilator

Till J. B. Zähringer, Julian A. Moghtader, Maria-Sophie Bertrams, Bibhisan Roy, Masanori Uji, Nobuhiro Yanai,* und Christoph Kerzig*

Abstract: Viele energetisch anspruchsvolle Photoreaktionen benötigen schädliches UV-Licht aus ineffizienten Lichtquellen. Die Umwandlung von niederenergetischem sichtbarem Licht in hochenergetische Singulett-Zustände über die Aufwärtskonversion durch Triplet-Triplett-Annihilierung (TTA-UC) könnte eine Lösung bieten, um solche Reaktionen unter milden Bedingungen durchzuführen. Wir präsentieren den ersten Annihilator mit einem Emissionsmaximum im UVB-Bereich, der in Kombination mit einem organischen Sensibilisator für die Aufwärtskonversion von blauem Licht zu UVB geeignet ist. Der angeregte Singulett-Zustand des Annihilators wurde erfolgreich als Energiedonor in einer nachgelagerten FRET-Aktivierung von aliphatischen Carbonylen eingesetzt. Die bislang weitestgehend unbekannte UC-FRET-Reaktionssequenz wurde mittels Laserspektroskopie direkt untersucht und in mechanistischen Bestrahlungsexperimenten eingesetzt, um die Machbarkeit von anspruchsvoller Norrish-Chemie zu demonstrieren. Unsere Ergebnisse liefern eindeutige Beweise für eine neuartige durch blaues Licht angetriebene Aktivierungsstrategie von Substrat- oder Lösungsmittelmolekülen, die im Zusammenhang mit der Entwicklung von nachhaltigen Systemen zur Umwandlung von Licht in chemische Energie von hoher Relevanz ist.

Einleitung

Energereiche Photonen mit Wellenlängen im UVB-Bereich (280–315 nm) sind unverzichtbar, um zahlreiche wichtige photochemische Reaktionen anzutreiben^[1,2] und um viele Schadstoffe photochemisch zu zersetzen.^[3,4] Zwei wesentliche Nachteile erschweren jedoch die Anwendung von UVB-getriebenen Reaktionen. Einerseits ist UVB-Strahlung praktisch nicht im Sonnenspektrum enthalten, und für die Erzeugung von UVB-Photonen sind in der Regel Quecksilberlampen,^[5] Excimer-Lampen,^[6] oder die hochenergetische Emissionskante von Xenon-Bogenlampen^[4] notwendig. Alle diese Lampen leiden unter sehr kurzen Betriebszeiten weit unter 2000 h und einem Wirkungsgrad der Umwandlung von Elektrizität in UVB-Strahlung nahe Null. Andererseits haben herkömmliche Glasgeräte, die für chemische Zwecke genutzt werden, eine geringe UVB-Transparenz, weshalb für die herkömmliche UVB-Photochemie teureres Quarzglas erforderlich ist.

Um ähnliche Reaktivitäten wie bei direkter UVB-Anregung zu erzielen, kann im Prinzip die Energie von zwei sichtbaren Photonen zusammengeführt werden. Letztere können von langzeitstabilen LEDs effizient erzeugt werden. Unter allen bekannten Mechanismen um zwei oder mehrere Photonen zu bündeln^[7–11] stellt die Aufwärtskonversion durch sensibilisierte Triplet-Triplett-Annihilierung (TTA-UC) die attraktivste Alternative zur direkten Ein-Photonen-Anregung dar, weil mit TTA-UC zwei niederenergetische Photonen bei moderaten Lichtintensitäten in einen hochenergetischen angeregten Singulett-Zustand umgewandelt werden können.^[12–23] Dieser kann entweder ein Photon höherer Energie emittieren oder direkt eine Verbindung aktivieren, die unter Ein-Photon-Bedingungen bei der jeweiligen Anregungswellenlänge inert wäre. Diese Methode wurde bereits für zahlreiche Photoreaktionen ausgenutzt,^[24] darunter Isomerisierungen,^[25–27] Dehalogenierungen,^[28–30] Cycloadditionen,^[31,32] C–C-Kupplungen,^[24,33,34] Cyclisierungen^[30] sowie Polymerisierungen,^[30,35–37] die mit kostengünstigen Dauerstrich-Diodenlasern angetrieben werden. Diese UC-getriebenen Reaktionen sind zwar durchaus elegant, insbesondere wenn rote/NIR-Photonen mit hoher Eindringtiefe verwendet werden,^[30,38–40] können vermutlich aber auch direkt durch LEDs ersetzt werden. Es gibt zahlreiche effiziente Hochleistungs-LEDs im sichtbaren Bereich und auch einige im UVA-Bereich (315–400 nm), aber effiziente, direkt verwendbare LEDs mit UVB-Emission sind aus technologi-

[*] T. J. B. Zähringer, J. A. Moghtader, M.-S. Bertrams, Prof. Dr. C. Kerzig
Department Chemie, Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)
E-mail: ckerzig@uni-mainz.de

Dr. B. Roy, M. Uji, Prof. Dr. N. Yanai
Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering,
Center for Molecular Systems (CMS), Kyushu University
744 Moto-oka, Nishi-ku, Fukuoka 819-0395 (Japan)
E-mail: yanai@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

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

schen Gründen nicht verfügbar.^[41] Deshalb ist es äußerst wünschenswert, mit sichtbarem Licht betriebene UC-Systeme zu entwickeln, die in der Lage sind, UVB-Photonen zu erzeugen, um damit bedenkliche und ineffiziente Lichtquellen ersetzen zu können.

Das erste mit sichtbarem Licht angetriebene TTA-UC-System mit ausgeprägter UV-Emission wurde im Jahr 2009 beschrieben.^[42] Das Interesse an dieser Methode wurde in letzter Zeit durch einige wegweisende Arbeiten und Anwendungen unter besonders milden Reaktionsbedingungen geweckt. Dazu zählen die photokatalytische Aktivierung von Arylbromiden,^[43] die Spaltung von Wasser,^[44,45] die Zersetzung eines typischen Wasserschadstoffs,^[28] und die Entwicklung von Systemen mit sehr hohen Quantenausbeuten für die Erzeugung von UVA-Strahlung.^[46–48] Allerdings wurden bisher nur einige wenige Grundstrukturen von UV-Annihilatoren identifiziert (Biphenyl,^[49–51] PPO und stark verwandte Heterocyclen,^[42,48,52–54] Terphenyl,^[54,55] Quaterphenyl,^[55] Pyren^[34,56–58] sowie Naphthalin^[28,37,46,51,54,59–61]), und allesamt emittieren im UVA- und violetten Bereich mit einem unbedeutenden^[62] oder gar nicht vorhandenen UVB-Anteil. Aus diesem Grund würde die Entwicklung eines Annihilators mit vorwiegender UVB-Emission und der damit einhergehenden hohen Singulett-Energie (>4 eV) das Repertoire der Photochemie für anspruchsvolle Reaktionen erheblich erweitern.^[63,64] Wir stellen hier die erste Verbindung vor, die als UVB-Annihilator bezeichnet werden kann: Ihr Emissionsmaximum liegt bei 309 nm und etwa die Hälfte der über Fluoreszenz emittierten Photonen liegt im UVB-Bereich (Abbildung 1). In Kombination mit einem geeigneten Sensibilisator, der blaues Licht absorbiert, kann so mit einem Diodenlaser eine Umwandlung von Blau-zu-UV erreicht werden. Das hier beschriebene Aufwärtskonversionssystem wurde durch umfangreiche mechanistische Studien mittels verschiedener spektroskopischer Methoden charakterisiert und für eine weitgehend unbekannte Reaktionssequenz einer Aufwärtskonversion mit anschließendem Förster-Resonanz-Energie-Transfer (UC-FRET)^[65,66] eingesetzt. Durch

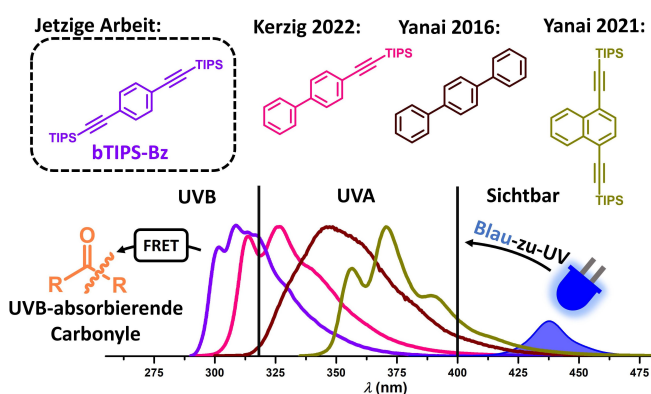


Abbildung 1. Strukturen und Emissionsspektren von in letzter Zeit verwendeten Annihilatoren für die Blau-zu-UV-Aufwärtskonversion. **Jetzige Arbeit:** Neuartiger auf Benzol-basierender Annihilator (**bTIPS-Bz**), der sich für die Blau-zu-UVB-Umwandlung eignet und erfolgreich als Energiedonor in einer anschließenden FRET-Aktivierung von UVB-absorbierenden Carbonylverbindungen eingesetzt wurde.

aussagekräftige Machbarkeitsstudien zeigen wir, dass diese neuartige Strategie nicht nur für die Anregung von Lösungsmittelmolekülen – eine klassische Methode in der synthetischen UVB-Photochemie^[1,2,6,67] – sondern auch zur Aktivierung von energieintensiver Carbonyl-Chemie verwendet werden kann.^[68,69]

Ergebnisse und Diskussion

Intuitive chemische Überlegungen lassen vermuten, dass durch die Verringerung des konjugierten π -Systems von Biphenyl zu Benzol die Energie des angeregten Singulett-Zustands erhöht wird und das Emissionsmaximum von UVA in die energiereiche Region des UVBs verschoben werden könnte. Die Triplett-Energie von Benzol liegt jedoch bei 3,9 eV^[70] und ist damit nicht zugänglich, wenn blaues Anregungslicht mit einer Energie von ungefähr 2,7 eV für die Aufwärtskonversion verwendet werden soll. Es hat sich aber gezeigt, dass durch die Modifikation des Annihilators mit der Schutzgruppe TIPS-Ethynyl (Triisopropylsilylethynyl) die Triplett-Energie deutlich herabgesenkt werden kann, während die relativ energiereiche Emission bei der Aufwärtskonversion erhalten bleibt.^[46,50,71–74] Wir vermuteten, dass Benzol einem ähnlichen Trend folgt, obwohl von früheren Berechnungen eine sehr starke Abnahme des HOMO–LUMO-Abstands vorausgesagt wurde.^[75] DFT-Berechnungen der Triplett-Energien von mehreren Benzolderivaten mit verschiedenen TIPS-Ethynyl-Substitutionsmustern lieferten uns erste Hinweise (Abbildung 2B, siehe Kapitel S3 der Hintergrundinformationen für weitere Details). Während die berechneten Triplett-Ener-

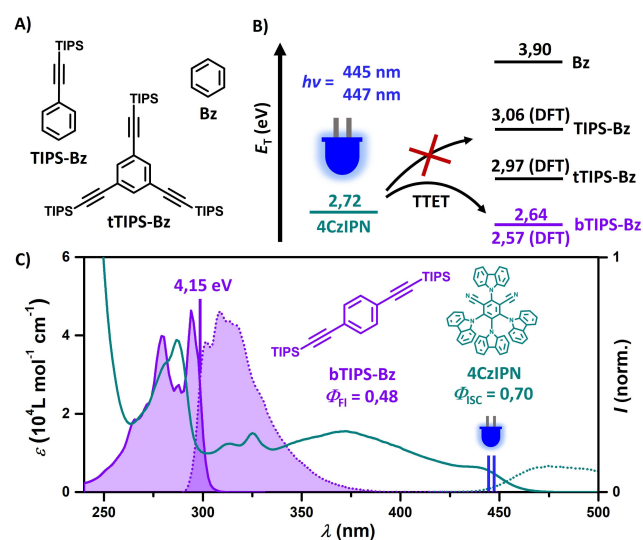


Abbildung 2. A) Molekulare Struktur von **TIPS-Bz**, **tTIPS-Bz** und **Bz**. B) Energiediagramm zur Veranschaulichung der niedrigsten Triplett-Energien von **4CzIPN**, Benzol und mit TIPS-Ethynyl substituierten Benzol-Derivaten. C) Struktur, Absorptions- (durchgezogene Linie) und normierte Emissionsspektren (gepunktete Linie) von **bTIPS-Bz** und **4CzIPN** in Cyclohexan. Die Anregungswellenlängen (445 nm und 447 nm), die für die Aufwärtskonversion verwendet wurden, sind durch blaue vertikale Linien gekennzeichnet.

in Kombination wurden vorbereitet und mithilfe der zeitaufgelösten Emissionsspektroskopie untersucht. Das Detektionsfenster nach Anregung bei 355 nm wurde so gewählt, dass die direkte Emission von Annihilator oder Sensibilisator ausgeschlossen werden kann. Von den drei Lösungen zeigte nur jene mit **4CzIPN** und **bTIPS-Bz** die zu erwartende Singulett-Emission im UV-Bereich (Abbildung 3C). Dies ist ein eindeutiger Nachweis von verzögerter Fluoreszenz, die nur vom TTA-Prozess resultieren kann. Die recht ähnlichen Triplett-Energien legen nahe, dass ein Energierücktransfer zum Sensibilisator möglich ist. Kinetische Messungen der verzögerten $^1\text{bTIPS-Bz}^*$ -Emission bei 350 nm mit zunehmender Sensibilisator-Konzentration zeigen eine Abnahme der Lebenszeit und bestätigen damit einen gewissen Energierücktransfer (Abbildung 3C, Einschub).^[28,89,90] Zudem korreliert die Triplett-Lebenszeit von $^3\text{bTIPS-Bz}$ stark mit der schwachen verzögerten Emission von **4CzIPN** durch Rück-TTET (Abbildung S13), und daher wird die verbleibende spektrale Emission von **4CzIPN** in Abbildung 3C auf dieses Energietransfer-Gleichgewicht zurück geführt.^[50,89]

Ein weiterer direkter Nachweis dafür, dass die UV-Strahlung aus TTA-UC stammt, ist in Abbildung 3D gegeben. Die gleichzeitig gemessenen kinetischen Verläufe von $^3\text{bTIPS-Bz}$ (Absorption bei 342 nm) und $^1\text{bTIPS-Bz}^*$ (Emission bei 319 nm) erreichen ihren maximalen Wert bei $t = 6 \mu\text{s}$. Aufgrund des bimolekularen Charakters des Anihilierungsprozesses steigt und sinkt die Singulett-Emission mit quadratischer Abhängigkeit bzgl. der Triplett-Konzentration [$^3\text{bTIPS-Bz}$], was zu dem charakteristischen Verhalten der Kurven in Abbildung 3D führt.^[91]

Als nächstes wurde die Effizienz des neuen Blau-zu-UVB TTA-UC-Systems mithilfe von zwei blauen Dauerstrichlasern mit den Wellenlängen 445 nm bzw. 447 nm bestimmt (siehe Hintergrundinformationen für mehr Details zum Versuchsaufbau). Es hat sich gezeigt, dass eine Sensibilisator-Konzentration von $44 \mu\text{M}$ einen guten Kompromiss zwischen der UC-Quantenausbeute und der "threshold"-Intensität I_{th} ergab. Obwohl eine höhere Konzentration typischerweise die I_{th} absenkt^[92] und damit auch zu höheren Quantenausbeuten bei geringeren Lichtintensitäten führt, wurde bei $88 \mu\text{M}$ eine erhöhte I_{th} festgestellt (siehe Abbildung S7). Dieses Phänomen ist höchstwahrscheinlich das Ergebnis vom Rück-TTET als weiterer Deaktivierungsweg von $^3\text{bTIPS-Bz}$.

Abbildung 4A zeigt die UC-Emission bei zunehmender Laserintensität (10–800 mW), wobei das Emissionsmaximum bei 318 nm zu beobachten ist und ein ausgeprägter UVB-Anteil vorliegt. Das Emissionsmaximum ist aufgrund der hohen Annihilator-Konzentration leicht rotverschoben, da im Bereich der Überlappung von Absorption und Emission Filtereffekte auftreten (vergleiche die Spektren in Abbildung 2C und 4A). In Lösung kann die Emission von $^1\text{bTIPS-Bz}^*$ jedoch auch unterhalb von 310 nm von einer weiteren Substanz reabsorbiert werden; sie würde lediglich mit der Eigenabsorption konkurrieren. Eine Anti-Stokes-Verschiebung von 1,04 eV ergibt sich, wenn das Emissionsmaximum des UC-Systems und das langwellige Absorptionsmaximum von **4CzIPN** (435 nm) zur Bestimmung verwendet werden.^[16] Eine häufig angewandte aber weniger

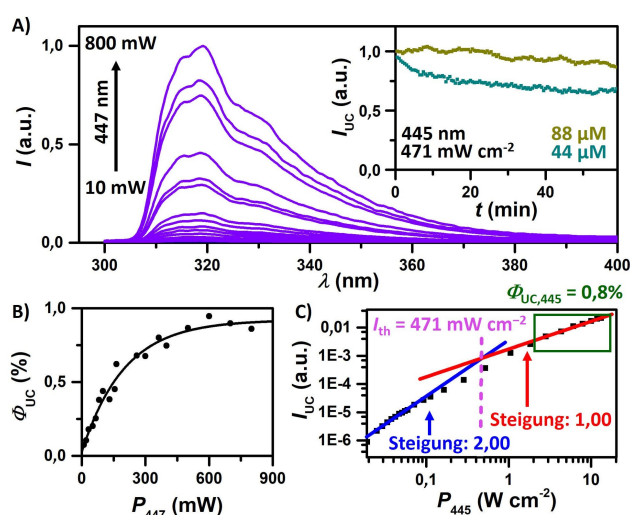


Abbildung 4. Messungen zur Aufwärtskonversion mit sauerstofffreien Lösungen, die $44 \mu\text{M}$ oder $88 \mu\text{M}$ **4CzIPN** und 10 mM **bTIPS-Bz** in Cyclohexan:Toluol (9:1) enthalten, angeregt mit einem Dauerstrichlaser bei 447 nm oder 445 nm. A) Normierte UC-Emission mit steigender Laserintensität. Einschub: Messung der Photostabilität bei verschiedenen Sensibilisator-Konzentrationen bei einer Laserleistung von 471 mW cm^{-2} . B) Externe Quantenausbeute der Aufwärtskonversion, Φ_{UC} , aufgetragen gegen die Laserleistung (mit $44 \mu\text{M}$ **4CzIPN**). C) Normierte UC-Emission, aufgetragen gegen die Laserleistung auf einer doppellogarithmischen Skala (mit $44 \mu\text{M}$ **4CzIPN**). Die "threshold"-Intensität I_{th} wurde anhand des Schnittpunkts bestimmt. Siehe Hintergrundinformationen für Einzelheiten.

konservative Methode basiert auf der Verwendung der Anregungswellenlänge (447 nm) und des Emissionsmaximums (309 nm) ohne innere Filtereffekte, und diese ergibt eine Anti-Stokes-Verschiebung von 1,24 eV. Unabhängig von der Methode zählt die Anti-Stokes-Verschiebung zu den höchsten Werten, die durch UC-Systeme mit sichtbarem Anregungslicht bisher erzielt werden konnten.^[72,82,93–100]

In den Abbildungen 4B und C werden die intensitätsabhängigen UC-Messungen dargestellt. Unter Verwendung beider Lasersysteme (445 nm und 447 nm) erreicht die Quantenausbeute des UC-Systems Φ_{UC} bei hohen Laserintensitäten Werte bis zu 1 % (bei einem theoretischen Maximum von 50 %). Eine verhältnismäßig niedrige "threshold"-Intensität I_{th} von 471 mW cm^{-2} wurde mithilfe des 445 nm Lasersystems bestimmt, das eine besonders gute Strahlqualität vorweist. Durch die niedrige I_{th} werden schon mit kommerziell erhältlichen, blauen LEDs hohe Quantenausbeuten ermöglicht (Abbildung S15). Zusätzlich wurde nur eine geringfügige Zersetzung des Systems nach einstündiger Bestrahlung festgestellt (Abbildung 4A, Einschub). Auch zeigt die Lösung eine bessere Stabilität bei einer höheren Sensibilisator-Konzentration von $88 \mu\text{M}$. Ähnlich wie bei vielen anderen UC-Systemen, die sichtbares Licht in UV-Strahlung umwandeln,^[49,101] fällt die Leistungsfähigkeit noch moderat aus und zeigt damit, dass ein tieferes Verständnis der zugrundeliegenden Faktoren zur Aufwärtskonversion in den UV-Bereich notwendig ist. Zu den naheliegenden Ansatzpunkten, um die UC-Quantenausbeute der UVB-Erzeugung zu erhöhen, zählen wohl die Entwicklung von

Annihilatoren mit höheren Fluoreszenzquantenausbeuten und die Verwendung von Sensibilisatoren mit höheren Triplett-Energien, wodurch einerseits der Rück-TTET unterdrückt, und andererseits eine geringere Annihilator-Konzentration eingesetzt werden kann (weniger Filtereffekte). Dennoch lässt sich bei der erfolgsversprechenden Stabilität und Effizienz des Systems vermuten, dass die hochenergetische UVB-Emission für nachgelagerte anspruchsvolle Reaktionen eingesetzt werden kann, welche normalerweise nur unter Bestrahlung mit UVB stattfinden. Die Energie des UVB-Photons kann dabei entweder über eine Emissions-Absorptions-Sequenz oder strahlungslos direkt vom angeregten Annihilator-Singulett übertragen werden.^[102]

Die hohe Singulett-Energie von **bTIPS-Bz** könnte zur FRET-Aktivierung von relativ inerten Substanzen (Abbildung 5A) mit umfangreicher UV-Photochemie genutzt werden. Solch eine UC-FRET-Sequenz wurde bereits von anderen Forschungsgruppen beschrieben,^[65,66,103] jedoch mit niedrigeren Photonenergien, die auch von LEDs noch gut bereit gestellt werden können. In unserem Fall sind die energetisch hohen Zustände dadurch nicht zu erreichen. Für diese Studie wurden Pinakolon (**PC**) und Aceton (**AC**) ausgewählt, die nur bei Wellenlängen kleiner 320 nm merklich absorbieren und daher auf bedenkliche UVB-Quellen zur Anregung angewiesen sind. In Abbildung 5B wird das spektrale Überlappungsintegral zwischen der Emission von

bTIPS-Bz und der Absorption der Carbonyle dargestellt. Obwohl der molare Absorptionskoeffizient für aliphatische Carbonyle typischerweise klein ist (symmetrieverbotener $n\pi^*$ -Übergang), ist der spektrale Überlapp, der in einem linearen Zusammenhang mit der FRET-Geschwindigkeit steht, stark ausgeprägt.^[104] NMR- und LFP-Experimente wurden durchgeführt um den Mechanismus der UC-FRET-Sequenz genauestens zu untersuchen. Der zeitliche Verlauf der UC-Emission mit zunehmender **PC**- und **AC**-Konzentration wird in Abbildung 5E gezeigt. Die Intensität der Emission wird durch die Zugabe der Carbonyle stark verringert, während die Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit im Wesentlichen unverändert bleiben. Im starken Kontrast dazu ist der kinetische Verlauf des Triplets von **bTIPS-Bz** bzgl. Konzentration und Lebenszeit durch die Zugabe der Carbonyle unverändert (Abbildung S8). Es lässt sich daher annehmen, dass unabhängig von der Carbonyl-Konzentration immer dieselbe Anzahl an **bTIPS-Bz*** durch Annihilierung entsteht und die Emissionslöschung nur mit dem angeregten Singulett des Annihilators (höchstwahrscheinlich durch FRET) oder durch Reabsorption stattfindet.^[43] Eine Abschätzung des Einflusses der Reabsorption bei der Detektionswellenlänge zeigt, dass der Energietransfer hauptsächlich strahlungslos abläuft (siehe Hintergrundinformationen Kapitel S6). Weiterhin wurden Emissionsspektren mit einem Integrationsfenster über die gesamte UC-

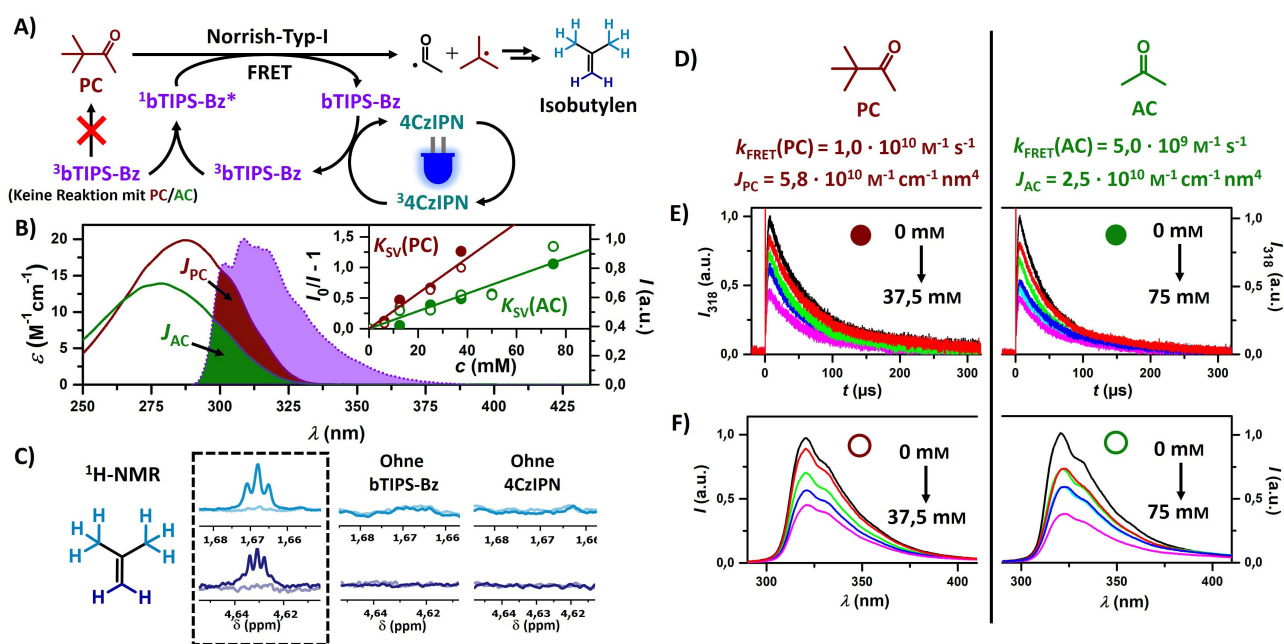


Abbildung 5. A) Mechanismus der Aufwärtskonversion mit anschließender FRET-Sensibilisierung von Pinakolon, die zu einer Norrish-Typ-I-Reaktion und der Bildung von Isobutylen führt. B) Absorptionsspektren (durchgezogene Linie) von Pinakolon (dunkelrot), Aceton (grün) und normierte Emission (gepunktete Linie) von **bTIPS-Bz** in Cyclohexan, wobei das spektrale Überlappungsintegral J hervorgehoben ist. Einschub: Stern-Volmer-Graph, der die Löschung der **bTIPS-Bz**-Emission durch die Carbonylverbindungen zeigt (Messdaten aus 5E/F). C) NMR-Experiment mit $100 \mu\text{M}$ **4CzIPN**, 10 mM **bTIPS-Bz** und 100 mM Pinakolon in Ar-gesättigtem Cyclohexan:Toluol (9:1) mit Kontrollexperimenten vor und nach 30-minütiger Bestrahlung mit einem Dauerstrichlaser (447 nm , $1,1 \text{ W}$). Gezeigt sind die ^1H -NMR-Signale von Isobutylen als stabiles Produkt der UC-FRET-gesteuerten Norrish-Reaktion. D) Vergleich der FRET-Effizienzen zwischen Pinakolon und Aceton. E) und F) Mechanistische LFP-Experimente mit 355 nm Laserpulsen (Dauer $\approx 5 \text{ ns}$) von $20 \mu\text{M}$ **4CzIPN** und 10 mM **bTIPS-Bz** in Ar-gesättigtem Cyclohexan:Toluol (9:1) mit verschiedenen Konzentrationen an Pinakolon und Aceton, die für die Stern-Volmer-Graphen in Abbildung (B) verwendet wurden. E) Zeitaufgelöste Emission bei 318 nm . F) Normierte Emissionsspektren aufgenommen mit einer Verzögerung von $6 \mu\text{s}$ über ein Zeitfenster von $500 \mu\text{s}$ integriert.

Emission (Abbildung 5F) aufgenommen. Die Signalintensität bei Wellenlängen über 330 nm, wo beide Carbonyle nicht absorbieren, wird im Vergleich zum Maximum bei 318 nm in fast gleichem Ausmaß verringert (Abbildung S9). Alle diese Befunde weisen eindeutig auf einen Förster-Resonanz-Energie-Transfer als dominierenden Löschemechanismus zwischen **bTIPS-Bz*** und den Carbonylverbindungen hin. Um die Machbarkeit auch mit blauem Licht zu zeigen, wurden ähnliche Löschemperimente mit einem Dauerstrichlaser (447 nm) durchgeführt (Abbildung S10). Anschließend wurde die Effizienz der Energieübertragung genauer untersucht. Im Prinzip ist FRET auch bei größeren Molekülabständen (bis zu 100 nm) möglich. Folglich könnte die Energietransfergeschwindigkeit auch das konventionelle Diffusionslimit für kollisionsinduzierte Reaktionen überschreiten. Für **AC** und **PC** wurde aufgrund der geringen molaren Absorptionskoeffizienten ein eher kleiner Försterradius von 0,7 nm und 0,8 nm berechnet (siehe Hintergrundinformationen Kapitel S1.8). Daher sollte die Energietransfergeschwindigkeit nahe bei oder leicht über dem Diffusionslimit in Cyclohexan sein ($k_{\text{diff}} = 6,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).^[105] Die integrale Fluoreszenz der kinetischen Messungen (geschlossene Kreise, Rohdaten aus Abbildung 5E) bzw. der spektralen Messungen (offene Kreise, Rohdaten aus Abbildung 5F) wurden in einem Stern-Volmer-Graph gegen die Carbonyl-Konzentration aufgetragen (Abbildung 5B, Einschub). Die klassische Stern-Volmer-Analyse ergab eine Löschengeschwindigkeit von $k_{\text{FRET}} = 5,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für **AC** und $1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für **PC** (Abbildung 5D). Direkte Fluoreszenzlöschemexperimente von **bTIPS-Bz** mit UVB-Anregung ergaben für Aceton ein ähnliches Ergebnis ($k_{\text{FRET}} = 6,4 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, siehe Abbildung S11 und die zugehörige Diskussion in den Hintergrundinformationen). Das Verhältnis zwischen den FRET-Geschwindigkeitskonstanten und den entsprechenden spektralen Überlappungsintegralen J_{PC} und J_{AC} ist im Wesentlichen identisch und liefert damit einen weiteren Beweis für die Blau-zu-UVB UC-FRET-Sequenz. Elektronentransferreaktionen zwischen dem Annihilator-Singulett und den Carbonylen oder dem Sensibilisator können weitgehend ausgeschlossen werden, da keine charakteristischen Signale von Radikationen detektiert wurden (Abbildungen S8 und S18).

Die vielfältige Photochemie von Carbonylverbindungen ist in der Literatur sehr ausführlich beschrieben.^[1,2,67–69] Aceton bildet nach Anregung fast quantitativ einen energetisch hochliegenden Triplett-Zustand aus (Triplett-Energie $\approx 3,5 \text{ eV}$), und wird daher oft in der klassischen UVB-Chemie gleichzeitig als Lösemittel und Sensibilisator eingesetzt. Aufgrund der langsamen Bildung und der hohen Konzentration an potenziellen Triplett-Akzeptoren ist es sehr schwierig, den Triplett-Zustand von Aceton über die UC-FRET-Sequenz in Lösung spektroskopisch zu beobachten. Im Vergleich dazu fragmentiert Pinakolon (Norrish-Typ-I-Reaktion) nach Anregung sehr effizient unter Bildung eines deutlich stabileren Kohlenstoff-zentrierten Radikals (Abbildung 5A).^[106] Das dabei entstehende Isobutyl-Radikal ist spektroskopisch schwer zu detektieren,^[107] disproportioniert aber zum stabilen Isobutylen. Dieses ist in Cyclohexan hinreichend löslich und besitzt charakteristische ¹H-NMR-

Signale.^[108] Dementsprechend wurde das UC-System zusammen mit 100 mM **PC** mit einem Dauerstrichlaser (447 nm) für 30 min bestrahlt und mittels NMR-Spektroskopie auf Zersetzungsprodukte untersucht. Es konnte eindeutig die Ausbildung der Isobutyl-Signale nachgewiesen werden, während bei den Kontrollexperimenten (ohne Annihilator/Sensibilisator) keine Veränderung zu beobachten war (Abbildung 5C, siehe Kapitel S8.2 für mehr Informationen). Ein ähnliches Ergebnis ließ sich mit zwei blauen LEDs (440 nm) erreichen (Abbildung S29). Demnach lässt sich energetisch anspruchsvolle Norrish-Chemie auch mit kommerziellen LEDs betreiben. Diese Experimente ebnet den Weg für weitere Anwendungen des UC-Systems im Labormaßstab als Alternative zu konventionellen UVB-Lampen. Schließlich wurde Dibenzylketon untersucht, das bekanntermaßen bei UVB-Bestrahlung ($\lambda < 325 \text{ nm}$) zunächst fragmentiert. Die entstehenden Radikale können dann unter einer C–C Bindungsknüpfung dimerisieren.^[69] Wir konnten das Kupplungsprodukt Dibenzyl eindeutig nach Bestrahlung in unserem UC-FRET-System mit zwei blauen LEDs nachweisen (Abbildung S31–S33). Dieses Beispiel unter sehr milden Bedingungen und ohne Einsatz einer Hg-Lampe legt nahe, dass auch synthetisch nützlichere photochemische Reaktionen mit unserem Ansatz möglich sind.

Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde hier gezeigt, dass UVB-Emitter in durch blaues Licht angetriebene Aufwärtskonversionssysteme integriert werden können. Das erstmalige Erreichen des UVB-Bereichs mit blauem Anregungslicht ist mehr als nur die Etablierung einer neuen oberen Grenze, da diese Technologie bisher unbekannte Substrat- und Lösungsmittelaktivierungsstrategien ermöglicht, die mit effizienten und nachhaltigen Lichtquellen nicht auf direktem Wege durchgeführt werden können. Unsere mechanistischen Studien liefern eindeutige Nachweise der bisher unbekanntes Blau-zu-UVB UC-FRET-Sequenz, die die Anwendbarkeit der Aufwärtskonversion auf energetisch anspruchsvolle Reaktionen erweitert. Diese Schlüsselergebnisse ebnet den Weg, um das volle Potential des Zwei-Photonen-Mechanismus für die photochemische Aktivierung chemischer Bindungen auszuschöpfen. Die Einbettung solcher hochenergetischen Aufwärtskonversionssysteme in feste oder gelartige Systeme für die breite Anwendung stellt die nächste Herausforderung dar. Sogar die durch LEDs angetriebene Aufwärtskonversion von UVA-zu-UVC ist in greifbarer Nähe und könnte Hg-Lampen komplett ersetzen. Um ein solches System zu entwickeln, müssen sowohl neuartige Annihilatoren als auch energieangepasste Sensibilisatoren entwickelt werden, die unter den UC-Bedingungen stabil sind. Dafür ist auch ein tieferes Verständnis des TTA-Mechanismus nötig.^[73,109–112] Bezüglich der Entwicklung von Sensibilisatoren wird die UC-Forschung stark von den Fortschritten der Dexter-Energie-Transfer-Katalyse profitieren.^[49,113–116]

Danksagung

Wir bedanken uns für die großzügige finanzielle Unterstützung durch die JGU Mainz, SusInnoScience, die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, Aktenzeichen KE 2313/3-1), die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU, Promotionsstipendium für T.J.B.Z., Aktenzeichen 20022/028), die Murata Science Foundation, die Research Foundation for Opto-Science and Technology und JSPS KAKENHI (JP20H02713, JP22K19051, JP22F21031). C.K. dankt dem Fonds der chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium. B.R. dankt der JSPS für ein Stipendium zur Durchführung von Forschungsarbeiten in Japan (P21031). Wir danken Johannes Rocker für die Aufnahme von Massenspektren und Prof. Till Opatz dafür, dass wir seine Messgeräte benutzen durften. Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Die Daten, die die Ergebnisse dieser Studie unterstützen, sind in den Hintergrundinformationen zu diesem Artikel verfügbar. Die im Hauptmanuskript enthaltenen Rohdatensätze sind unter <http://doi.org/10.25358/openscience-8436> zu finden.

Stichwörter: Aufwärtskonversion · Energietransfer · Nachhaltige Chemie · Photochemie · Zeitaufgelöste Spektroskopie

- [1] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of Organic Compounds: From Concepts to Practice*, Wiley, Chichester, **2009**.
- [2] N. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1052–1103.
- [3] G. S. Pozan, A. Kambur, *Appl. Catal. B* **2013**, *129*, 409–415.
- [4] N. Zhang, G. Liu, H. Liu, Y. Wang, Z. He, G. Wang, *J. Hazard. Mater.* **2011**, *192*, 411–418.
- [5] O. Shvydkiv, S. Gallagher, K. Nolan, M. Oelgemöller, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 5170–5173.
- [6] A. G. Griesbeck, N. Maptue, S. Bondock, M. Oelgemöller, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 450–451.
- [7] F. Glaser, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 10266–10284; *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 10350–10370.
- [8] J. Castellanos-Soriano, J. C. Herrera-Luna, D. Díaz Díaz, M. C. Jiménez, R. Pérez-Ruiz, *Org. Chem. Front.* **2020**, *7*, 1709–1716.
- [9] Y. Kobayashi, J. Abe, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, *51*, 2397–2415.
- [10] I. Ghosh, L. Marzo, A. Das, R. Shaikh, B. König, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1566–1577.
- [11] M. Cybularczyk-Cecotka, J. Szczepanik, M. Giedyk, *Nat. Catal.* **2020**, *3*, 872–886.
- [12] V. Gray, D. Dzebo, M. Abrahamsson, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 10345–10352.
- [13] J. Zhao, S. Ji, H. Guo, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 937–950.
- [14] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2560–2573.
- [15] T. F. Schulze, T. W. Schmidt, *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 103–125.
- [16] Y. Zhou, F. N. Castellano, T. W. Schmidt, K. Hanson, *ACS Energy Lett.* **2020**, *5*, 2322–2326.
- [17] Z. Xu, Z. Huang, T. Jin, T. Lian, M. L. Tang, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 70–80.
- [18] J. Pedrini, A. Monguzzi, *J. Photonics Energy* **2017**, *8*, 022005.
- [19] L. Zeng, L. Huang, J. Han, G. Han, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 2604–2615.
- [20] T. Lin, C. F. Perkinson, M. A. Baldo, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1908175.
- [21] H. Liu, X. Yan, L. Shen, Z. Tang, S. Liu, X. Li, *Mater. Horiz.* **2019**, *6*, 990–995.
- [22] S. Balushev, T. Miteva, V. Yakutkin, G. Nelles, A. Yasuda, G. Wegner, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 143903.
- [23] F. Edhborg, A. Olesund, B. Albinsson, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2022**, *21*, 1143–1158.
- [24] R. Pérez-Ruiz, *Top. Curr. Chem.* **2022**, *380*, 23.
- [25] J. B. Bilger, C. Kerzig, C. B. Larsen, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 1651–1663.
- [26] Y. Wei, H. Xian, X. Lv, F. Ni, X. Cao, C. Yang, *Mater. Horiz.* **2021**, *8*, 606–611.
- [27] A. Tokunaga, L. M. Uriarte, K. Mutoh, E. Fron, J. Hofkens, M. Sliwa, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17744–17753.
- [28] B. Pfund, D. M. Steffen, M. R. Schreier, M.-S. Bertrams, C. Ye, K. Börjesson, O. S. Wenger, C. Kerzig, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10468–10476.
- [29] C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6670–6678.
- [30] B. D. Ravetz, A. B. Pun, E. M. Churchill, D. N. Congreve, T. Rovis, L. M. Campos, *Nature* **2019**, *565*, 343–346.
- [31] 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.
- [32] R. R. Islangulov, F. N. Castellano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5957–5959; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6103–6105.
- [33] C. G. López-Calixto, M. Liras, V. A. de la Peña O'Shea, R. Pérez-Ruiz, *Appl. Catal. B* **2018**, *237*, 18–23.
- [34] F. Glaser, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9922–9933.
- [35] N. Awwad, A. T. Bui, E. O. Danilov, F. N. Castellano, *Chem* **2020**, *6*, 3071–3085.
- [36] A. Caron, G. Noirbent, D. Gimes, F. Dumur, J. Lalevée, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100047.
- [37] Y. Wei, K. Pan, X. Cao, Y. Li, X. Zhou, C. Yang, *CCS Chem.* **2022**, *4*, 3852–3863.
- [38] B. D. Ravetz, N. E. S. Tay, C. L. Joe, M. Sezen-Edmonds, M. A. Schmidt, Y. Tan, J. M. Janey, M. D. Eastgate, T. Rovis, *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6*, 2053–2059.
- [39] L. Huang, W. Wu, Y. Li, K. Huang, L. Zeng, W. Lin, G. Han, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18460–18470.
- [40] P. Bharmoria, H. Bildirir, K. Moth-Poulsen, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6529–6554.
- [41] H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Kamata, *Electron. Commun. Jpn.* **2015**, *98*, 1–8.
- [42] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5912–5917.
- [43] M. Majek, U. Faltermeier, B. Dick, R. Pérez-Ruiz, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15496–15501.
- [44] A. Monguzzi, A. Oertel, D. Braga, A. Riedinger, D. K. Kim, P. N. Knüsel, A. Bianchi, M. Mauri, R. Simonutti, D. J. Norris, F. Meinardi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 40180–40186.
- [45] M. Barawi, F. Fresno, R. Pérez-Ruiz, V. A. de la Peña O'Shea, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 207–211.

- [46] N. Harada, Y. Sasaki, M. Hosoyamada, N. Kimizuka, N. Yanai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 142–147; *Angew. Chem.* **2021**, *133*, 144–149.
- [47] M. Uji, N. Harada, N. Kimizuka, M. Saigo, K. Miyata, K. Onda, N. Yanai, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4558–4562.
- [48] A. Olesund, J. Johnsson, F. Edhborg, S. Ghasemi, K. Moth-Poulsen, B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3706–3716.
- [49] L. Schmid, F. Glaser, R. Schaer, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 963–976.
- [50] T. J. B. Zähringer, M.-S. Bertrams, C. Kerzig, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4568–4573.
- [51] X. Lin, Z. Chen, Y. Han, C. Nie, P. Xia, S. He, J. Li, K. Wu, *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 914–919.
- [52] S. He, X. Luo, X. Liu, Y. Li, K. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 5036–5040.
- [53] V. Gray, P. Xia, Z. Huang, E. Moses, A. Fast, D. A. Fishman, V. I. Vullev, M. Abrahamsson, K. Moth-Poulsen, M. Lee Tang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5488–5496.
- [54] L. Hou, A. Olesund, S. Thurakkal, X. Zhang, B. Albinsson, *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31*, 2106198.
- [55] N. Yanai, M. Kozue, S. Amemori, R. Kabe, C. Adachi, N. Kimizuka, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 6447–6451.
- [56] W. Zhao, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11440–11445.
- [57] Q. Chen, Y. Liu, X. Guo, J. Peng, S. Garakyaraghi, C. M. Papa, F. N. Castellano, D. Zhao, Y. Ma, *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 6673–6682.
- [58] P. Duan, N. Yanai, N. Kimizuka, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 13111–13113.
- [59] Y. Murakami, A. Motooka, R. Enomoto, K. Niimi, A. Kaiho, N. Kiyoyanagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 27134–27143.
- [60] Z. A. VanOrman, L. Nienhaus, *Matter* **2021**, *4*, 2625–2626.
- [61] J. A. Kübler, B. Pfund, O. S. Wenger, *JACS Au* **2022**, *2*, 2367–2380.
- [62] Das einzige bekannte durch sichtbares Licht angetriebene UC-System mit ausgeprägter UVB-Emission (Ref. [49]) erfordert violettes Anregungslicht (405 nm) und liefert eine Quantenausbeute und “threshold“-Intensität, die für Anwendungen im Labormaßstab unattraktiv sind.
- [63] B. S. Richards, D. Hudry, D. Busko, A. Turshatov, I. A. Howard, *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 9165–9195.
- [64] Y. Du, X. Ai, Z. Li, T. Sun, Y. Huang, X. Zeng, X. Chen, F. Rao, F. Wang, *Adv. Photonics Res.* **2021**, *2*, 2000213.
- [65] S. H. C. Askes, M. Kloz, G. Bruylants, J. T. M. Kennis, S. Bonnet, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 27380–27390.
- [66] W. Wang, Q. Liu, C. Zhan, A. Barhoumi, T. Yang, R. G. Wylie, P. A. Armstrong, D. S. Kohane, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 6332–6338.
- [67] C. Michelin, N. Hoffmann, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 12046–12055.
- [68] A. Albin, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2021**, *20*, 161–181.
- [69] J. C. Scaiano, K. G. Stamplecoskie, G. L. Hallett-Tapley, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4798–4808.
- [70] J. P. Doering, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 2866–2870.
- [71] P. Bharmoria, F. Edhborg, H. Bildirir, Y. Sasaki, S. Ghasemi, A. Mårtensson, N. Yanai, N. Kimizuka, B. Albinsson, K. Börjesson, K. Moth-Poulsen, *J. Mater. Chem. A* **2022**, *10*, 21279–21290.
- [72] N. Nishimura, V. Gray, J. R. Allardice, Z. Zhang, A. Pershin, D. Beljonne, A. Rao, *ACS Mater. Lett.* **2019**, *1*, 660–664.
- [73] K. J. Fallon, E. M. Churchill, S. N. Sanders, J. Shee, J. L. Weber, R. Meir, S. Jockusch, D. R. Reichman, M. Y. Sfeir, D. N. Congreve, L. M. Campos, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 19917–19925.
- [74] A. Maliakal, K. Raghavachari, H. Katz, E. Chandross, T. Siegrist, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4980–4986.
- [75] G. Mallocci, G. Cappellini, G. Mulas, A. Mattoni, *Thin Solid Films* **2013**, *543*, 32–34.
- [76] S. J. Strickler, R. A. Berg, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 814–822.
- [77] J. Mohanty, W. M. Nau, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, *3*, 1026.
- [78] M.-S. Bertrams, C. Kerzig, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6752–6755.
- [79] M. Luria, M. Ofran, G. Stein, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1904–1909.
- [80] W. R. Dawson, M. W. Windsor, *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 3251–3260.
- [81] S. He, Y. Han, J. Guo, K. Wu, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 1713–1718.
- [82] J. Isokuortti, S. R. Allu, A. Efimov, E. Vuorimaa-Laukkanen, N. V. Tkachenko, S. A. Vinogradov, T. Laaksonen, N. A. Durandin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 318–324.
- [83] F. Strieth-Kalthoff, C. Henkel, M. Teders, A. Kahnt, W. Knolle, A. Gómez-Suárez, K. Dirian, W. Alex, K. Bergander, C. G. Daniliuc, B. Abel, D. M. Guldi, F. Glorius, *Chem* **2019**, *5*, 2183–2194.
- [84] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- [85] M. A. Bryden, F. Millward, T. Matulaitis, D. Chen, M. Villa, A. Fermi, S. Cetin, P. Ceroni, E. Zysman-Colman, *J. Org. Chem.* **2022**, <https://doi.org/10.1021/acs.joc.2c01137>.
- [86] M. A. Bryden, E. Zysman-Colman, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 7587–7680.
- [87] T. C. Wu, D. N. Congreve, M. A. Baldo, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *107*, 031103.
- [88] R. Ishimatsu, S. Matsunami, K. Shizu, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 5607–5612.
- [89] D. Meroni, A. Monguzzi, F. Meinardi, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 114302.
- [90] J. Perego, J. Pedrini, C. X. Bezuidenhout, P. E. Sozzani, F. Meinardi, S. Bracco, A. Comotti, A. Monguzzi, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1903309.
- [91] Y. Murakami, K. Kamada, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 18268–18282.
- [92] A. Haefele, J. Blumhoff, R. S. Khnayzer, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 299–303.
- [93] Z. A. VanOrman, C. R. Conti, G. F. Strouse, L. Nienhaus, *Chem. Mater.* **2021**, *33*, 452–458.
- [94] C. J. Imperiale, P. B. Green, M. Hasham, M. W. B. Wilson, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 14111–14120.
- [95] W. Yin, T. Yu, J. Chen, R. Hu, G. Yang, Y. Zeng, Y. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 57481–57488.
- [96] R. Haruki, Y. Sasaki, K. Masutani, N. Yanai, N. Kimizuka, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 7017–7020.
- [97] C. Fan, L. Wei, T. Niu, M. Rao, G. Cheng, J. J. Chruma, W. Wu, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15070–15077.
- [98] Y. Wei, Y. Li, M. Zheng, X. Zhou, Y. Zou, C. Yang, *Adv. Opt. Mater.* **2020**, *8*, 1902157.
- [99] Y. Wei, M. Zheng, L. Chen, X. Zhou, S. Liu, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11763–11771.
- [100] L. Huang, Y. Zhao, H. Zhang, K. Huang, J. Yang, G. Han, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 14400–14404; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 14592–14596.
- [101] V. Gray in *Photochemistry* (Hrsg.: A. Albin, S. Protti), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2019**, S. 404–420.
- [102] S. H. C. Askes, A. Bahreman, S. Bonnet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1029–1033; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1047–1051.
- [103] M. S. Meijer, V. S. Talens, M. F. Hilbers, R. E. Kieltyka, A. M. Brouwer, M. M. Natile, S. Bonnet, *Langmuir* **2019**, *35*, 12079–12090.
- [104] Th. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, *437*, 55–75.
- [105] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.

- [106] M. C. Jiménez, P. Leal, M. A. Miranda, R. Tormos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2009–2010.
- [107] D. H. Slater, S. S. Collier, J. G. Calvert, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 268–273.
- [108] S. J. Peters, T. M. Blood, M. E. Kassabaum, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 6104–6108.
- [109] V. Gray, A. Dreos, P. Erhart, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen, M. Abrahamsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 10931–10939.
- [110] C. Ye, V. Gray, J. Mårtensson, K. Börjesson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 9578–9584.
- [111] D. G. Bossanyi, Y. Sasaki, S. Wang, D. Chekulaev, N. Kimizuka, N. Yanai, J. Clark, *JACS Au* **2021**, *1*, 2188–2201.
- [112] L. Vaghi, F. Rizzo, J. Pedrini, A. Mauri, F. Meinardi, U. Cosentino, C. Greco, A. Monguzzi, A. Papagni, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2022**, *21*, 913–921.
- [113] Y. Zhang, Y. Niu, Y. Guo, J. Wang, Y. Zhang, S. Liu, X. Shen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212201; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202212201.
- [114] M. R. Schreier, X. Guo, B. Pfund, Y. Okamoto, T. R. Ward, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1290–1300.
- [115] E. A. Martynova, V. A. Voloshkin, S. G. Guillet, F. Bru, M. Beliš, K. Van Hecke, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 6852–6857.
- [116] T. O. Paulisch, L. A. Mai, F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, C. Henkel, D. M. Guldi, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112695; *Angew. Chem.* **2022**, *134*, e202112695.

Manuskript erhalten: 18. Oktober 2022

Akzeptierte Fassung online: 18. November 2022

Endgültige Fassung online: 16. Januar 2023