

Mechanistische Studien und Katalysatordesign für effizientere photokatalytische Anwendungen unter nachhaltigen Reaktionsbedingungen

Dissertation zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

am Fachbereich Chemie, Pharmazie, Geographie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

JOHANNES GUTENBERG
UNIVERSITÄT MAINZ



Arne Christian Sell

geboren in Frankfurt-Höchst

Mainz, 2025

Dekanin: Prof. Dr. Eva Rentschler

1. Gutachter: [REDACTED]

2. Gutachter: [REDACTED]

Eigenständigkeitserklärung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2021 bis März 2025 im Arbeitskreis von [REDACTED] am Department Chemie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz angefertigt.

Hiermit versichere ich, Arne Christian Sell, dass die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden. Alle Ausführungen, die anderen wörtlich oder sinngemäß entnommen wurden, habe ich als solche kenntlich gemacht. Ferner versichere ich, dass die vorliegende wissenschaftliche Arbeit oder Teile davon noch nicht an einer ausländischen oder deutschen Hochschule oder vergleichbaren Einrichtung zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt wurde. Ich habe auch noch kein Promotions- oder vergleichbares Graduierungsverfahren erfolglos oder erfolgreich abgeschlossen.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)

Danksagung

[REDACTED]

Kurzzusammenfassung

Die Photokatalyse stellt eine Synthesestrategie dar, die auf einer erneuerbaren, sauberen und reichhaltigen Energiequelle basieren kann und eine Vielzahl diverser organischer Umwandlungen ermöglicht. Da jedoch gängige Photokatalysatoren seltene Metalle wie Ruthenium oder Iridium enthalten, besteht Forschungsbedarf bezüglich einer effizienteren Nutzung dieser Stoffe. Ein weiterer Aspekt, der im Rahmen der „grünen“ Chemie von Relevanz ist, ist das bewusste Nutzen von verfügbaren Ressourcen. In diesem Zusammenhang kommt dem Lösungsmittel in flüssig-chemischen Reaktionen eine entscheidende Rolle zu, wobei Wasser als eine der nachhaltigsten Möglichkeiten gehandelt wird. Bislang wurde diesem Lösungsmittel in (photo)chemischen Synthesen jedoch aufgrund der vorherrschenden organisch geprägten Chemie sowie intrinsischer Schwierigkeiten der wässrigen Photochemie nur eine untergeordnete Rolle beigemessen. Um dieses Defizit zu beheben, ist eine detaillierte, spektroskopische Untersuchung der Reaktionsabläufe erforderlich, um optimierte Photokatalysatoren für neue Reaktionswege zu entwickeln und eine effizientere sowie nachhaltigere Photochemie zu ermöglichen. In Kapitel 3.1 wird daher auf Grundlage eines der bekanntesten photoaktiven Metallkomplexe ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$) eine Anpassung des Designs durchgeführt, um dessen photochemischen Eigenschaften zu optimieren. Mithilfe eines Dyaden-Ansatzes konnten hierbei die positiven Eigenschaften des Rutheniumkomplexes mit denen organischer Moleküle kombiniert und anhand ausgewählter Energietransferreaktionen veranschaulicht werden. Eine Weiterentwicklung dieses Konzepts behandelt eine Dyaden-Variante, bei der die für einen schnellen und effizienten Energietransfer notwendige Nähe zwischen den Chromophoren nicht durch eine kovalente Bindung, sondern durch Coulomb-Anziehung gewährleistet wird. Eine weitere Untersuchung befasst sich mit wasserlöslichen Iridium(III)-Komplexen, welche durch modifizierte Liganden mit anionischen oder kationischen Ladungsträgern ausgestattet sind (Kapitel 3.2). Neben einer spektroskopischen Charakterisierung dieser Photosensibilisatoren wurde ein Hauptaugenmerk auf die Entwicklung eines Reduktionssystems in luftgesättigtem Wasser unter monophotonischer LED-Anregung gelegt. Das entwickelte Reduktionssystem ist in der Lage, eine Spezies zu erzeugen, die ein Potential von bis zu -2 V vs. NHE aufweist und anspruchsvolle Reduktionen initiieren kann. In Hinblick auf die Prinzipien der nachhaltigen Chemie wird in Kapitel 3.3 eine Abkehr von Metallkomplexen, die auf seltenen Elementen basieren, beschrieben und ein rein organisches, wasserlösliches Donor-Akzeptor-Fluorophor für die Photo(redox)katalyse vorgestellt, das zudem TADF-Verhalten aufweist. Anhand anwendungsbezogener Experimente wird dessen Reaktivität sowohl in der Energie- als auch in der Elektronentransferkatalyse erörtert. Dabei

wird aufgezeigt, dass dieses System häufig verwendete photoaktive Metallkomplexe übertrifft. Neben rein organischen Photokatalysatoren sind auch Metallkomplexe erdhäufiger Metalle im Sinne einer nachhaltigeren Photochemie von Interesse. In Kapitel 3.4 wird ein Blick in die Chromkomplex-katalysierte Mehrkomponentenreaktion geworfen, bei der mittels Photoredoxkatalyse eine SO_2 -Fixierung durchgeführt wird. Eine detaillierte Mechanismusanalyse ergab, dass die besonders hohe *cage-escape*-Ausbeute einen Schlüsselschritt der Reaktion darstellt und das Potenzial von Chrom(III)-Komplexen in der Photoredoxkatalyse unterstreicht. Abschließend wird in Kapitel 3.5 eine Möglichkeit zur breiten Nutzung des Sonnenspektrums aufgezeigt. Die Verwendung von Osmiumkomplexen, die im gesamten sichtbaren Spektrum bis in den nahinfraroten Bereich absorbieren, in Kombination mit der zuvor besprochenen Coulomb-Dyaden-Strategie ermöglicht die effiziente Übertragung der aufgenommenen Energie auf Moleküle mit langlebigen angeregten Zuständen und die Möglichkeit, diese in photochemischen Reaktionen zu nutzen.

Die vorliegende Dissertation hat zum Ziel, photokatalytische Reaktionen mit dem Fokus auf das Katalysator- und Mechanismusdesign zu analysieren und im Sinne der Nachhaltigkeit effizienter zu gestalten. Zu diesem Zweck werden detaillierte spektroskopische Studien durchgeführt, um zum einen Wasser als geeignetes Lösungsmittel für die Photochemie weiter zu fördern und zum anderen das Potenzial organischer Photosensibilisatoren oder erdhäufigerer Metallkomplexe aufzuzeigen. Durch die effiziente Nutzung von (Sonnen-)Licht unter nachhaltigeren Reaktionsbedingungen können so neue Wege und Konzepte für verschiedene Anwendungsbereiche der Photochemie eröffnet werden.

Abstract

Photocatalysis is a synthetic strategy, which can be based on a renewable, clean and abundant energy source, enabling a wide range of diverse organic transformations. However, as common photocatalysts contain rare metals such as ruthenium or iridium, there is a need for research into the more efficient use of these substances. Another aspect that is relevant in the context of “green” chemistry is the conscious use of existing resources. In this context, the solvent plays a crucial role in liquid chemical reactions, and water is one of the most sustainable options. Nevertheless, due to the prevalence of organic chemistry and the inherent challenges associated with aqueous photochemistry, this solvent has only played a minor role in (photo)-chemical syntheses. To overcome this deficit, detailed spectroscopic investigations of the reaction processes are required to develop optimized photocatalysts for new reaction pathways and to enable more efficient and sustainable photochemistry. Therefore, in chapter 3.1, one of the best known photoactive metal complexes ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$) was used as a basis for adapting the design to optimize its photochemical properties. Using a dyad approach, the positive properties of the ruthenium complex were combined with those of an organic molecule and demonstrated by selected energy transfer reactions. Further development of this concept involves a dyad variant, in which the necessary proximity for a fast and efficient energy transfer between the chromophores is ensured by Coulombic attraction instead of a covalent bond. Another study deals with water-soluble iridium complexes, which are provided with anionic or cationic charge carriers by modified ligands (chapter 3.2). In addition to the spectroscopic characterization of these photosensitizers, the focus was on the development of a reduction system in air-saturated water under monophotonic LED excitation. The developed reduction system is capable of generating a species with a potential of up to -2 V vs. NHE and can initiate challenging reductions. With regard to the principles of sustainable chemistry, chapter 3.3 shifts the focus away from rare element-based metal complexes and introduces a purely organic, water-soluble donor-acceptor fluorophore for photo(redox) catalysis that also exhibits TADF behavior. Its reactivity in both energy and electron transfer catalysis is discussed based on application-related experiments. It is shown that this sensitizer can outperform commonly used photoactive metal complexes. In addition to purely organic photocatalysts, metal complexes of earth-abundant metals are also of interest in terms of more sustainable photochemistry. In chapter 3.4, the chromium complex-catalyzed multicomponent reaction in which SO_2 fixation takes place via photoredox catalysis is investigated in detail. A comprehensive mechanism analysis revealed that the particularly high cage-escape yield is a key step of the reaction and underlines the potential of chromium(III) complexes in photoredox

catalysis. Finally, the possibility of broad exploitation of the solar spectrum is demonstrated in chapter 3.5. The utilization of osmium complexes, which absorb throughout the visible spectrum up to the near-infrared range, in conjunction with the previously discussed Coulombic dyad strategy, enables the efficient transfer of the absorbed energy to molecules with long-lived excited states and the possibility to use them in photochemical reactions.

The aim of this dissertation is to analyze photocatalytic reactions and make them more efficient in terms of sustainability. To this end, mechanistic studies are carried out and optimized catalyst designs are developed to further promote water as a suitable solvent for photochemistry. Furthermore, the dissertation will demonstrate the potential of organic photosensitizers and more earth-abundant metal complexes in the context of photocatalysis. The effective utilization of (sun-)light under more sustainable reaction conditions has the potential to reveal new pathways and concepts for various applications in photochemistry.

Inhaltsverzeichnis

<i>Eigenständigkeitserklärung</i>	<i>iii</i>
<i>Danksagung</i>	<i>v</i>
<i>Kurzzusammenfassung</i>	<i>vi</i>
<i>Abstract</i>	<i>viii</i>
<i>Abkürzungsverzeichnis</i>	<i>xiii</i>
1 EINLEITUNG	1
1.1 Licht – ein omnipräsenter Energieträger	1
1.2 Grundlagen der Photochemie	2
1.2.1 Zustände und Übergänge elektronisch angeregter Moleküle	2
1.2.2 Intermolekularer Energietransfer	4
1.2.3 Intermolekularer Elektronentransfer	7
1.2.4 Photokinetik	11
1.3 Effizienzsteigerung der Photokatalyse durch Katalysatordesign – von Ruthenium- und Iridiumkomplexen über 3d-Metalle bis hin zu Organophotokatalysatoren	13
1.3.1 Ruthenium- und Iridiumkomplexe in der Photochemie – vielseitig modifizierbar mit breitem Anwendungsspektrum	14
1.3.2 Einblick in die Photokatalyse der 3d-Metallkomplexe	16
1.3.3 Metallfreie Photokatalyse mit Organophotokatalysatoren	18
1.4 Nachhaltigkeitskonzepte in der Photochemie – Wasser als Lösungsmittel	19
2 MOTIVATION UND ZIELSETZUNG	23
3 ERGEBNISDISKUSSION	25
3.1 Effizienter Triplett-Triplett-Energietransfer mit Rutheniumkomplexen in Wasser durch Katalysatoroptimierung	25
3.2 Iridium(III)-Komplexe in Wasser	39
3.2.1 Charakterisierung der Irsp ³⁺ -Familie	41
3.2.2 Photokatalytische Reduktion anspruchsvoller Substrate in luftgesättigtem Wasser - Effiziente Anwendung und mechanistische Einblicke	45

3.2.3	Kationische Iridium(III)-Komplexe mit außerordentlich hoher Triplettenergie und Potenzial zur Energietransferkatalyse in Wasser.....	60
3.3	Organophotokatalysator in Wasser – spektroskopische Charakterisierung sowie erste Energietransfer- und Photoredoxkatalyse eines wasserlöslichen TADF-Emitters	68
3.4	Bestimmung der <i>cage-escape</i> -Effizienz von einem molekularen Rubin in photokatalysierten Elektronentransferreaktionen.....	80
3.5	Tetrakationische Osmium(II)-Komplexe als langwellige Lichtabsorber	91
4	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK.....	95
5	ANHANG	99
5.1	Chemikalien und Messmethoden	99
5.2	Synthesen und Charakterisierungsdaten der Photosensibilisatoren	105
5.2.1	[Ru(phen) ₂ (phenpy)](PF ₆) ₂	105
5.2.2	Irsp ³⁺ und IrFsp ³⁺	106
5.2.3	IrdFtBusp ³⁺	108
5.2.4	[Ir(mpyp) ₂ (bpy)] ³⁺	109
5.2.5	[Ir(mpyp) ₂ (phen)] ³⁺	111
5.2.6	[Os(bpy) ₂ (tmam)](PF ₆) ₄	113
5.2.7	[Os(phen) ₂ (tmam)](PF ₆) ₄	115
5.3	Ergänzende Informationen zu den einzelnen Projekten	117
5.4	NMR-Spektren	144
5.5	Ergänzende Informationen der Publikationen ^[90,182]	154
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	210
7	CURRICULUM VITAE	225

Abkürzungsverzeichnis

allgem.	allgemein	mpypy	1-Methyl-3-(2'-pyridyl)pyridinium
Äq.	Äquivalente	MS	Mesaconsäure
AZ	angeregter Zustand	NHE	Normal-Wasserstoffelektrode (engl. <i>normal hydrogen electrode</i>)
bpy	2,2'-Bipyridin	nr	strahlungslos (engl. <i>non-radiativ</i>)
bzgl.	bezüglich	Ph	Phosphoreszenz
bzw.	beziehungsweise	phen	1,10-Phenanthrolin
ca.	circa	phenpy	5-(Pyren-1-yl)-1,10-phenanthrolin
ClBz	<i>p</i> -(Chlormethyl)benzoesäure	ppy	2-Phenylpyridin
CT	Ladungstransfer (engl. <i>charge-transfer</i>)	PS	Photosensibilisator
EA	Elektronenakzeptor	QAV	quaternärer Ammoniumverbindung
ED	Elektronendonator	S	Singulettzustand
EnA	Energieakzeptor	s.	siehe
EnD	Energiedonor	SCE	gesättigte Kalomelektrode (engl. <i>saturated calomel electrode</i>)
f.	folgend	sppy	2-(3'-Sulfonphenyl)pyridin
Fl	Fluoreszenz	SR	Schwingungsrelaxation
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer	T	Triplettzustand
FS	Fumarsäure	TTEnt	Triplett-Triplett-Energietransfer
GZ	Grundzustand	vgl.	vergleiche
IC	Innere Konversion (engl. <i>internal conversion</i>)	vs.	gegen (lat. <i>versus</i>)
(n)IR	(Nah-)Infrarot	z.B.	zum Beispiel
IS	Itakonsäure	ZS	Zimtsäure
(r)ISC	(Rück-)Interkombination (engl. <i>(reverse) intersystem crossing</i>)		
MeCN	Acetonitril		
MLCT	Metall-zu-Ligand-Ladungstransfer (engl. <i>metal-to-ligand-charge-transfer</i>)		

1 Einleitung

1.1 Licht – ein omnipräsenter Energieträger

Die Sonne stellt für die Erde eine allgegenwärtige Energiequelle dar, die durch Licht und Wärme das Leben auf dem Planeten ermöglicht. Pro Jahr liefert sie eine Energiemenge von etwa $1.5 \cdot 10^{18}$ kWh^a zur Erdoberfläche,^[1] die den jährlichen Weltenergiebedarf der Menschheit 2023 ($1.7 \cdot 10^{14}$ kWh) um fast vier Größenordnungen übersteigt.^[2] Die Sonnenenergie wäre folglich mehr als ausreichend, um den derzeitigen und zukünftig prognostizierten Energiebedarf zu decken und die Energiegewinnung weg von fossilen Brennstoffen und in Richtung umweltverträglicher Alternativen zu lenken.^[3–5] Allerdings kann das Potenzial der Sonne nur dann genutzt werden, wenn das Licht effizient in nutzbare Energieformen umgewandelt wird.

Einen Ansatz bietet dabei die Photochemie, die sich zusammenfassend mit der Wechselwirkung von Licht und Materie beschäftigt. Dabei fungiert Licht als Energieträger und kann von Materie absorbiert (Energieaufnahme) oder emittiert (Energieabgabe) werden.^b Bereits etablierte Anwendungen sind Farbstoffsolarzellen (engl. *dye-sensitized solar cell*, DSSC), welche in der Photovoltaik-Technik absorbiertes Sonnenlicht in elektrische Energie umwandeln,^[6] sowie Leuchtdioden (engl. *light emitting diode*, LED), die nach elektrischer Anregung Licht aussenden.^[7] Andererseits kann das absorbierte Licht aber auch chemische Reaktionen antreiben, wodurch sich Möglichkeiten eröffnen, Energie in chemischen Bindungen zu speichern^[8–11] oder wertgesteigerte Chemikalien herzustellen.^[12,13] Ein bedeutendes und stetig wachsendes Forschungsgebiet ist dabei die Photokatalyse, bei der Chromophore nach Lichtanregung chemische Transformationen von Substraten initiieren. Im Vergleich zur klassischen thermischen Synthese eröffnet die Photokatalyse hierbei lichtgetriebene, selektive Reaktionswege unter milden Reaktionsbedingungen, die zusätzlich eine breite Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aufweisen können.^[14,15] Um diese Entwicklung hin zur Nutzung von Licht als Energieträger voranzutreiben, ist weitere Forschung zur Aufklärung ablaufender Prozesse erforderlich, sodass effiziente Wege gefunden werden können, die Chancen und Möglichkeiten der lichtgetriebenen katalysierten Umwandlung für breite Anwendungen zu verwirklichen.

^a Zur besseren Lesbarkeit wird in dieser Dissertation die amerikanische Punkt-Komma-Notation verwendet.

^b Ein weiterer Energieträger, der in Zusammenhang mit der Wechselwirkung von Licht und Materie steht, ist die Wärme. In der Photochemie nimmt sie jedoch keine zentrale Stellung ein.

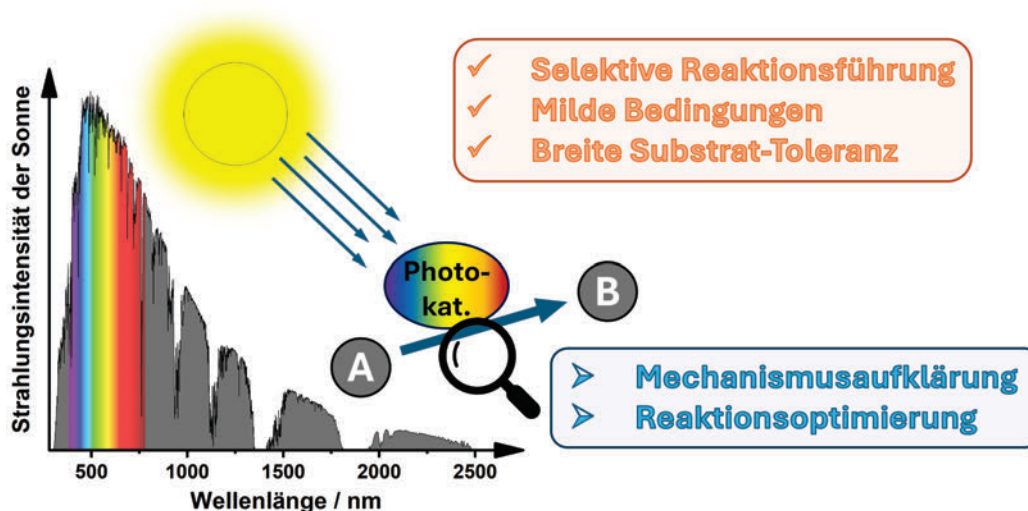


Abbildung 1.1: Motivation und Vorteile photochemisch getriebener Reaktionen mit dem Ziel eines detaillierten Prozessverständnisses. Das Sonnenspektrum stammt vom National Renewable Energy Laboratory - American Society for Testing and Materials.^[16]

1.2 Grundlagen der Photochemie

Detaillierte Einblicke in elektronisch angeregte Zustände sind von grundlegender Bedeutung, um die Prozesse der Photochemie zu verstehen. Nur mit einem soliden Verständnis der Prozesse, die nach Absorption eines Photons ablaufen, ist es möglich, Materialien für spezifische Anwendungen zu entwickeln und ihre Eigenschaften auf die jeweiligen Bedürfnisse abzustimmen. In den folgenden Abschnitten werden die photophysikalischen Prozesse erörtert, die im breiteren Kontext dieser Arbeit von Bedeutung sind.

1.2.1 Zustände und Übergänge elektronisch angeregter Moleküle

Photochemische Prozesse beginnen typischerweise mit der Absorption eines Photons ($h \cdot \nu_{\text{Abs}}$) und der Population eines angeregten Zustands (AZ) des Chromophors. In Abhängigkeit von den Absorptionseigenschaften des Chromophors wird dafür Licht der passenden Wellenlänge eingestrahlt. Die Absorptionsintensität wird bei der entsprechenden Wellenlänge durch die Symmetrie- (z.B. die Laporte-Regel) und Spin-Auswahlregeln bestimmt.^[17,18] In Abbildung 1.2 ist ein vereinfachtes Energiediagramm der relevanten photophysikalischen Übergänge eines Chromophors mit Singulett-Grundzustand (S_0) sowie Singulett- und Triplett-angeregten Zuständen (S_n und T_n) dargestellt. Die hier erörterten Prozesse gelten für Chromophore mit Singulett-Multiplizität im Grundzustand (GZ), wie sie beispielsweise in organischen Chromophoren mit abgeschlossener Elektronenhülle sowie in „low-spin“ d^6 -Metallkomplexen mit Oktaeder-Geometrie zu finden sind. In einigen Fällen können für Metallkomplexe mit abweichender elektronischer Konfiguration oder Symmetrie unterschiedliche GZ- und AZ-Multiplizitäten von Bedeutung sein, was eine Anpassung des dargestellten Energiediagramms zur Folge hat.^[19]

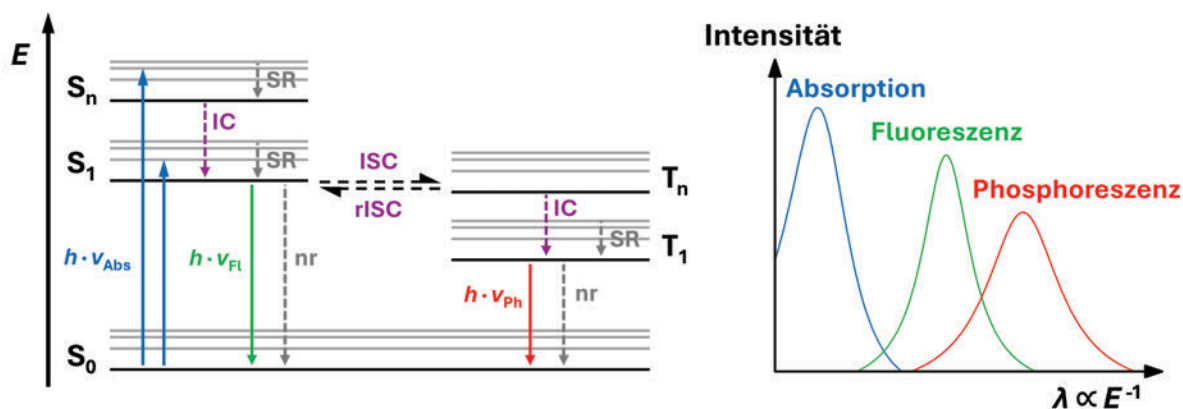


Abbildung 1.2: Vereinfachtes Energiediagramm der Anregung eines Chromophors mit Singulett-Grundzustand (S_0) und Singulett- und Triplett-angeregten Zuständen (S_n , T_n) sowie deren photo-physikalischen Übergängen (Abs = Absorption, Fl = Fluoreszenz, Ph = Phosphoreszenz, SR = Schwingungsrelaxation, IC = internal conversion, (r)ISC = (reverse) intersystem crossing, nr = non-radiative). Rechts ist das zugehörige Absorptions- und Emissionsspektrum skizziert.

Die Absorption eines Photons (Femtosekundenzeitskala) führt gemäß dem Franck-Condon-Prinzip^[20,21] zu einem vertikalen elektronischen Übergang ($S_0 \rightarrow S_n$), welcher meist von Schwingungsrelaxationsprozessen (SR) und der Inneren Umwandlung (engl. *internal conversion*, IC) gefolgt wird. Beide Folgeprozesse verlaufen strahlungslos und führen auf Zeitskalen im Pikosekundenbereich zur Besetzung des niedrigsten AZ der entsprechenden Multiplizität (Kasha-Regel).^[18,22] Im Beispiel der Abbildung 1.2 handelt es sich hierbei um den S_1 -Zustand. Dieser weist im Vergleich zu höher angeregten Zuständen eine größere Lebenszeit auf (Nanosekundenbereich) und kann seine Energie beim Übergang in den GZ unter Erhalt der Multiplizität in Form von Fluoreszenz ($h \cdot \nu_{Fl}$) oder strahlungslos (engl. *non-radiative*, nr) abgeben ($S_1 \rightarrow S_0$).^[17,18,23] Ein weiterer strahlungsloser Übergang aus dem S_1 -Zustand geht mit einem Wechsel der Multiplizität einher. Bei der Interkombination (engl. *intersystem crossing*, ISC) wird nach einer Spinzustandsänderung der energetisch niedrigste Triplettzustand (T_1) besetzt, aus diesem sich wiederum ein strahlender, die Phosphoreszenz ($h \cdot \nu_{Ph}$), und strahlungslose Desaktivierungspfade ergeben ($T_1 \rightarrow S_0$). Diese Desaktivierungswege in den GZ sind jedoch spinverboten, sodass der Triplettzustand (T_1) Lebenszeiten von Mikrosekunden bis Sekunden aufweisen kann.^[17,18] Ausnahmen von diesem Spin-Verbot bilden Moleküle, die Atome mit hoher Ordnungszahl enthalten. Ihre ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung erleichtert eine Interkombination zwischen beiden Zuständen und somit die entsprechenden Übergänge.^[17,18] Einen Sonderfall in dieser Desaktivierungskaskade nehmen Moleküle bzw. Komplexe ein, deren Energiedifferenz zwischen S_1 - und T_1 -Zustand in den Bereich der thermischen Energie bei Raumtemperatur fallen (~ 25 meV). Für diese steht der umgekehrte Interkombinationsprozess (engl. *reverse intersystem crossing*, rISC) offen ($T_1 \rightarrow S_1$), sodass die Desaktivierungspfade aus dem S_1 -Zustand nach der Triplett-Population wieder relevant werden. Ein auf diesem Weg

initiiertes strahlender Übergang wird thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (engl. *thermally activated delayed fluorescence*, TADF) genannt.^[24–26]

1.2.2 Intermolekularer Energietransfer

Die bisher beschriebenen Prozesse bilden die Grundlage der Photochemie einzelner Chromophore. In Gegenwart anderer Moleküle im Grundzustand kann die photoangeregte Verbindung ihre absorbierte Energie jedoch auch an einen geeigneten Energieakzeptor (EnA) übertragen. Während thermische Reaktionsführung zu einer breiten Anregung des gesamten Systems führen, können mit Licht durch geeignete Wahl der Anregungswellenlänge gezielt einzelne Moleküle angeregt werden, die entweder selbst Transformationen eingehen oder ihrerseits einen passenden Reaktionspartner sensibilisieren. Letzteres stellt einen wesentlichen Vorteil der Photochemie dar.^[17,27] Bei den EnA handelt es sich meist um Verbindungen, die aufgrund ihres geringen Absorptionsvermögens im Bereich des eingestrahlten Lichts nur schwer direkt angeregt werden können. Ebenso können durch die Sensibilisierung Triplettzustände organischer Moleküle populiert werden, welche aufgrund geringer ISC-Quantenausbeute durch direkte Bestrahlung kaum besetzt werden.^[27]

Für den Energietransfer werden in der Literatur drei Mechanismen diskutiert: der Strahlungsmechanismus, der Resonanzmechanismus und der Austauschmechanismus.^[17] Beim Strahlungsmechanismus absorbiert der Energieakzeptor das vom Donor emittierte Licht und geht seinerseits in einen angeregten Zustand über. Im Rahmen dieser Arbeit sind jedoch der Resonanzmechanismus (Förster-Resonanz-Energie-Transfer, FRET) und der Austauschmechanismus über den Dexter-Energietransfer von größerer Bedeutung, deren Mechanismen in Abbildung 1.3 vereinfacht dargestellt sind.

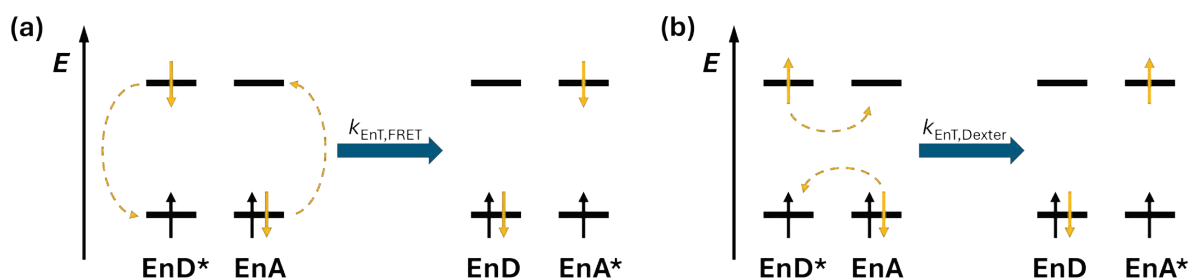


Abbildung 1.3: Vereinfachte Darstellung eines Singulett-Singulett-Energietransfers von einem Energiedonor EnD im AZ auf einen Energieakzeptor EnA nach dem FRET-Mechanismus (a) und eines Triplett-Triplett-Energietransfers nach dem Dexter-Austauschmechanismus (b).

Nach der Lichtanregung des Energiedonors (EnD) wechselwirken beim FRET (Abbildung 1.3 (a)) die Übergangsdipolmomente des Donors und des Akzeptors miteinander. Die entsprechende Energietransferrate $k_{\text{EnT,FRET}}$ ist somit proportional zum Überlappungsintegral J des Donor-Emissionsspektrums und des Akzeptor-Absorptionsspektrums. Infolge der in der Regel

geringen Dipol-Dipol Wechselwirkung zwischen Singulett- und Triplettzuständen und der praktisch nicht vorhandenen Grundzustand-Triplett-Absorption ist FRET meist auf Singulett-Singulett-Energietransfers limitiert.^[28–32] Die dipolare Natur des FRET führt zudem zu einer r^{-6} -Abhängigkeit vom Donor-Akzeptor-Abstand r , was eine Reichweite des Energietransfers von um die 10 nm ermöglicht.^[18,33]

$$k_{\text{EnT,FRET}} \propto J \cdot r^{-6} \quad (1)$$

Für einen Dexter-Energietransfer müssen sich dagegen die Orbitale der beiden beteiligten Moleküle oder Komplexe überlappen. Es sind theoretisch Singulett-Singulett- und Triplett-Triplett-Energietransfers möglich, jedoch aufgrund des doppelten Elektronenaustausches auf einen Donor-Akzeptor-Abstand von bis zu 1 nm begrenzt. Die Spinmultiplizität des betrachteten Systems aus EnD und EnA bleibt hierbei als Gesamtheit erhalten.^[27,34] Schematisch ist dieser Mechanismus in Abbildung 1.3 b dargestellt.

Der im Rahmen des Energietransfer ablaufende Löschprozess stellt somit einen weiteren strahlungslosen Desaktivierungspfad des angeregten Chromophors dar. Im Fall des Dexter-Mechanismus ist dessen maximale Rate beim dynamischen Löschen durch das Diffusionslimit im jeweiligen Lösungsmittel begrenzt.^[18] Es folgt daraus, dass der AZ eine Mindestlebenszeit im Nanosekundenbereich haben muss, um diffusionskontrollierte bimolekulare Reaktionen effizient zu katalysieren (vgl. Abbildung 1.4 sowie Kapitel 1.2.4 Photokinetik). Dies ist in der Regel bei Triplettzuständen gegeben, da Desaktivierungswege aus diesem AZ aufgrund des vorherrschenden Spinverbots gehemmt sind. Ein solcher Energietransfer von einem EnD im Triplettzustand auf einen Triplett-EnA wird als Triplett-Triplett-Energietransfer (TTEnT) bezeichnet.^[27,35]

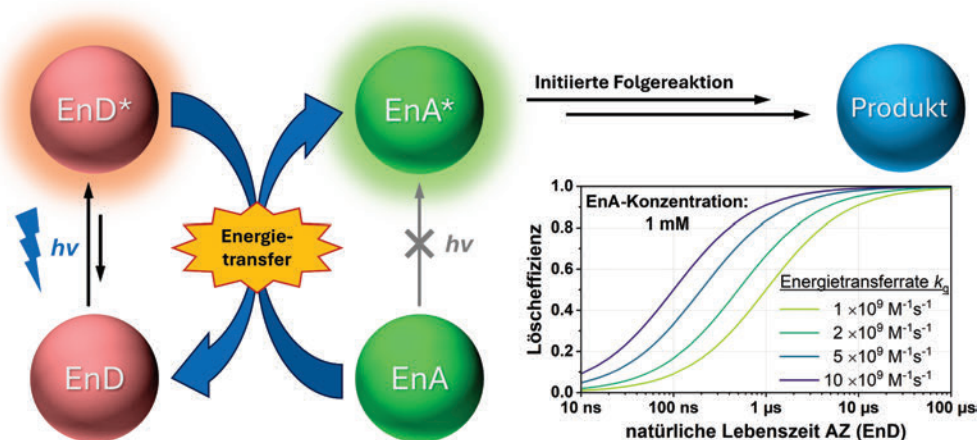


Abbildung 1.4: Energietransfer von einem Energiedonor (EnD) auf ein Energieakzeptor (EnA) gefolgt von der Produktbildung (links); kinetische Simulation des Einflusses der natürlichen Lebenszeit eines angeregten Sensibilisators auf die Löscheffizienz bei verschiedenen Energietransferraten nach Dexter (rechts unten, vgl. Gleichung (11)).

Im Zusammenhang mit der organischen Synthese und Katalyse ist der Dexter-Energietransfer von herausragender Bedeutung, da er eine indirekte Photoanregung des Triplettzustands eines Substrates ermöglicht.^[27,36] Dies kommt zum Beispiel bei der gezielten Anreicherung des *Z*-Isomers eines Olefins zu tragen (Abbildung 1.5), das durch thermisch initiierte Reaktionen nur schwer zugänglich sind. Die photochemische Selektivität resultiert hier aus der Energiedifferenz zwischen den Triplettzuständen der Isomere, von denen bei geeigneter Wahl des Photosensibilisators (PS) nur die Triplettenergie des *E*-Isomers im thermodynamisch zugänglichen Bereich des Energietransfers liegt.^[37–39]

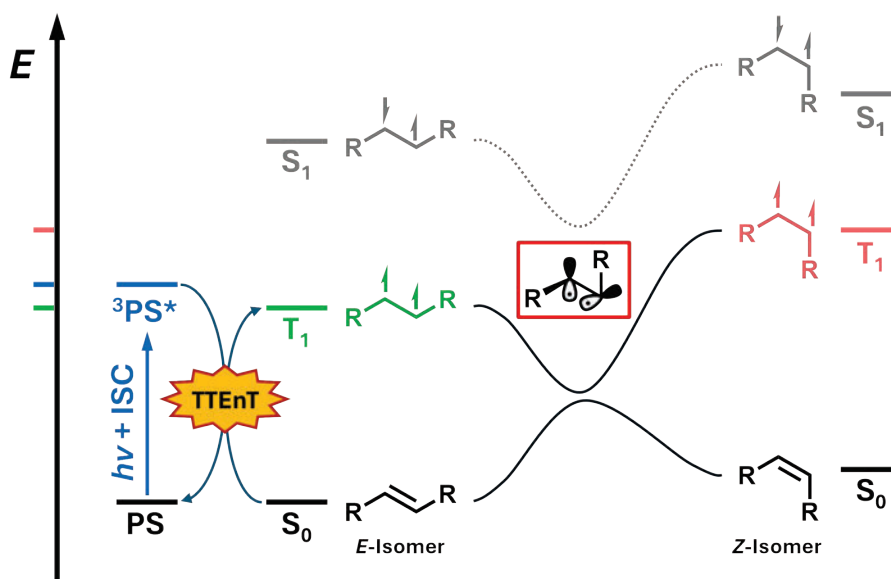
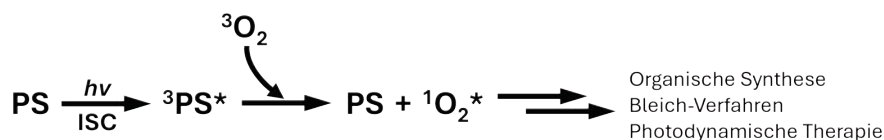


Abbildung 1.5: Photophysikalische Prozesse bei der sensibilisierten Anregung eines Olefins einschließlich der nachfolgenden geometrischen Isomerisierung.^[38]

Wie in Abbildung 1.5 gezeigt, stellt der Triplettzustand eines Olefins ein Diradikal mit gesenkter Bindungsordnung dar. Dies erlaubt eine Rotation um die C–C Bindung und führt durch die Abstoßung der ungepaarten Elektronen zu einer Verzerrung des Moleküls. Aus diesem thermodynamischen Minimum kehrt das Olefin strahlungslos wieder in seinen Singulett-GZ zurück und relaxiert nach einer statistischen Verteilung spezifisch für das Molekül in *E*- und *Z*-Isomer. Im obigen Fall liegt die Triplettenergie des *Z*-Isomers außerhalb der möglichen Anregung durch den PS, sodass es sich im Verlauf mehrerer Zyklen akkumuliert.^[18,27,37,39] Wenn die Triplettenergien des *E*- und *Z*-Isomers im thermodynamisch zugänglichen Bereich des angeregten PS liegen, stellt sich bei konstanter Lichteinstrahlung ein photostationäres Gleichgewicht ein. Die *E/Z*-Zusammensetzung ist hier unter anderem abhängig von den jeweiligen $^3\text{PS}^*$ -Löschkonstanten und der Isomerisierungsquantenausbeute für die Bildung des betrachteten Isomers.^[37]

Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet des Energietransferprozesses ist die sensibilisierte Bildung von Singulett-Sauerstoff (Schema 1.1).^[40–42] Hierbei handelt es sich um den niedrigsten

AZ des molekularen Sauerstoffs, der insbesondere in vielen natürlichen photochemischen und photobiologischen Prozessen, wie z.B. Photodegradation und Alterungsprozessen,^[43,44] aber auch in der organischen Synthese,^[45] in Bleichprozessen^[46] und in der photodynamischen Therapie zur Behandlung verschiedener Tumorarten^[47,48] eine Schlüsselrolle spielt.



Schema 1.1: Sensibilisierte Singulett-Sauerstoff Bildung mittels Photosensibilisator (PS) gefolgt von verschiedenen Anwendungsgebieten.

Mit einer Energiedifferenz von 0.97 eV^[49,50] zum Triplett-GZ kann Singulett-Sauerstoff durch Energietransfer schon durch infrarotes Licht absorbierende PS gebildet werden.^[51] Im AZ besitzt Singulett-Sauerstoff nun ein höheres Reduktionspotential ($E_{\text{red}}({}^1\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}) = 0.65 \text{ V vs. NHE}^{[52-54]}$) als im GZ ($E_{\text{red}}({}^3\text{O}_2(1 \text{ atm})/\text{O}^{\bullet-}) = -0.33 \text{ V vs. NHE}^{[54]}$) und kann typischerweise direkt durch Messung der Singulett-Sauerstoff-Phosphoreszenz bei 1270 nm^[55] nachgewiesen werden. Diese ist jedoch aufgrund der geringen Phosphoreszenzquantenausbeute in einigen Lösungsmitteln ($\Phi_{\text{Ph,H}_2\text{O}}({}^1\text{O}_2) = 9.3 \cdot 10^{-7}$ ^[56]) bei niedrigen Singulett-Sauerstoffkonzentrationen nur schwer detektierbar. Eine Alternative stellt der indirekte Nachweis mit chemischen Sonden dar. Diese reagieren selektiv mit Singulett-Sauerstoff, sodass eine Quantifizierung über den Nachweis der entstehenden Spezies möglich ist. Beispiele hierfür sind 1,3-Diphenylisobenzofuran^[57] für organische Lösungsmittel und *N,N*-Dimethyl-4-nitrosoanilin^[58] für wässrige Systeme. Beide Sonden erlauben durch Betrachtung ihres Absorptionsverlustes bei ihrer spezifischen Wellenlänge Rückschlüsse auf die gebildete Konzentration an Singulett-Sauerstoff. Es ist jedoch zu beachten, dass neben Singulett-Sauerstoff auch andere reaktive Sauerstoffspezies (Superoxide, Hydroperoxylradikale, Wasserstoffperoxid und Hydroxylradikale) existieren, die nach der Sensibilisierung von Triplett-Sauerstoff gebildet werden können und die Detektion verfälschen oder stören können.^[59]

1.2.3 Intermolekularer Elektronentransfer

Alternativ zum Energietransfer können PS im angeregten Zustand auch Elektronentransferreaktionen eingehen (photoinduzierter Elektronentransfer, PET). Nach einer Lichtanregung weisen sie im Vergleich zum GZ ein erhöhtes Oxidations- und Reduktionspotential auf (vgl. Abbildung 1.6), sodass eine Reaktion mit geeigneten Elektronendonoren (ED, reduktives Löschen) oder Elektronenakzeptoren (EA, oxidatives Löschen) möglich wird.^[60] Insbesondere Übergangsmetallkomplexe weisen nach photochemischer Anregung sowohl ein ausgeprägtes Oxidationspotential $E(\text{D}^+/\text{D}^{\bullet})$ als auch Reduktionspotential $E(\text{A}^{\bullet}/\text{A}^-)$ auf.^[14,61] Quantitative Abschätzungen dieser Redoxpotentiale lassen sich nach Gleichungen (2) und (3) ermitteln, in

der $E(D^+/D)$ bzw. $E(A/A^-)$ den Grundzustandspotentialen und e der Elementarladung entsprechen.^[18,62]

$$E(D^+/D^*) \approx E(D^+/D) - \frac{E_{0,0}}{e} \quad (2)$$

$$E(A^*/A^-) \approx E(A/A^-) + \frac{E_{0,0}}{e} \quad (3)$$

Eine schematische Darstellung dieses Zusammenhangs ist in Abbildung 1.6 anhand des Übergangsmetallkomplexes $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ skizziert (bpy = 2,2'-Bipyridin).

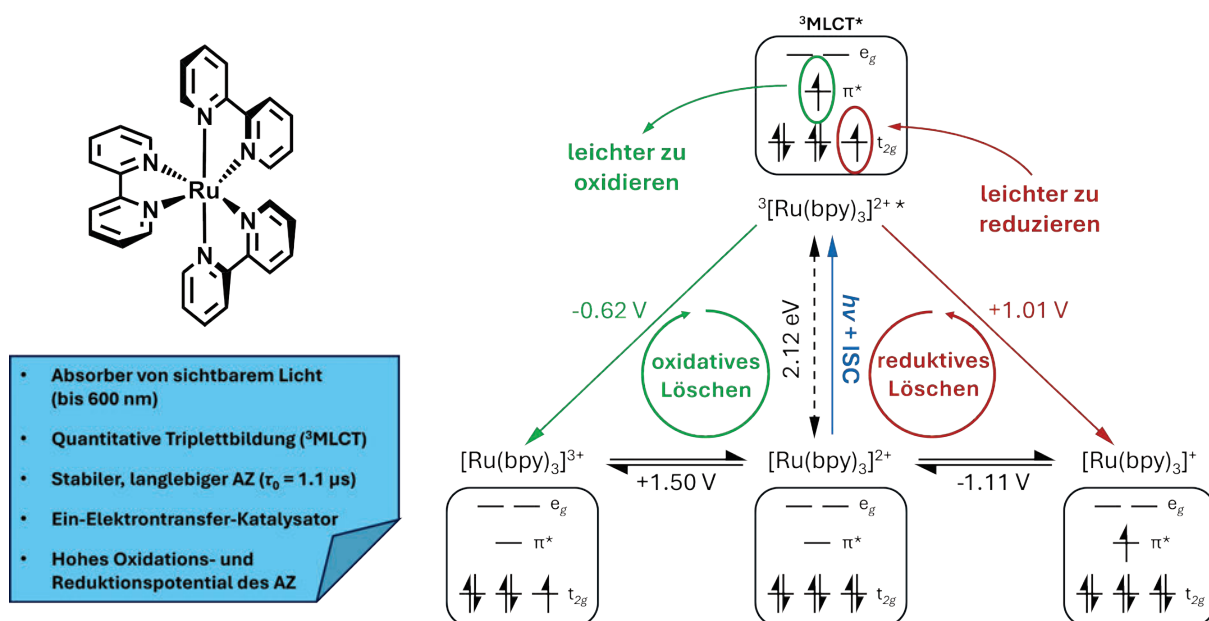


Abbildung 1.6: Charakteristische photochemische Eigenschaften^[63] und zugehöriges Potentialdiagramm (vs. NHE)^[64] des oktaedrisch koordinierten Übergangsmetallkomplexes $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ in Acetonitril.^[65]

Der zugrundeliegende Prozess eines PET zwischen einem PS und einem Löscher (EA oder ED) lässt sich in mehrere Gleichgewichtsreaktionen aufteilen (Abbildung 1.7). Nach Lichtabsorption des PS kann dieser seine aufgenommene Energie entweder strahlend als Emission oder strahlungslos als Wärme an seine Umgebung abgeben. Andererseits kann auch ein Elektronentransfer induziert werden, bei dem der angeregte PS durch Diffusion auf ein ED (bzw. EA) trifft. Es bildet sich ein Begegnungskomplex, in dem sich beide Spezies einen sogenannten Lösungsmittelkäfig teilen. In diesem kann der Elektronentransfer stattfinden, dem eine Radikal-(ionen)separation mit „Flucht“ aus diesem Käfig (engl. *cage-escape*) folgt. Auch diese Schritte unterliegen einem Gleichgewicht, sodass ein quantitatives Löschen des AZ mittels PET nicht direkt eine quantitative Bildung der Photoprodukte impliziert, da die unproduktive Rekombination die Ausbeute drastisch reduzieren kann.^[66]

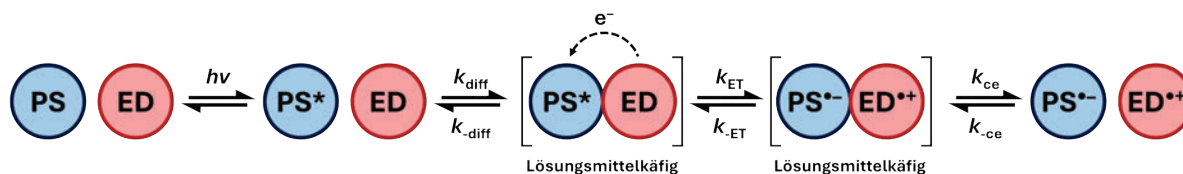


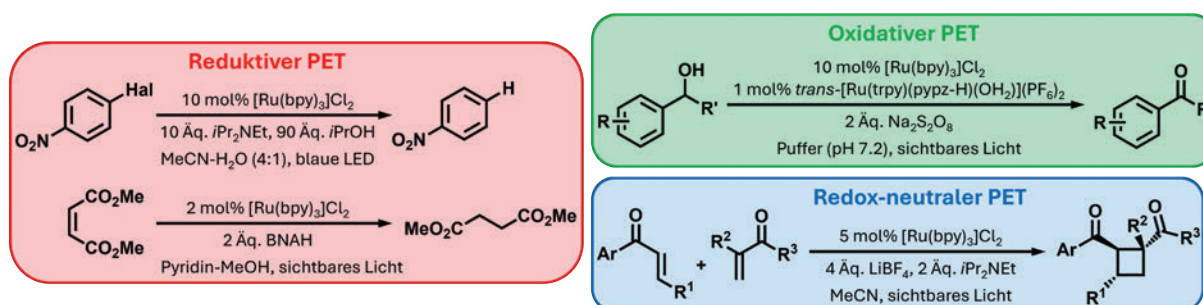
Abbildung 1.7: Vereinfachte kinetische Darstellung der Anregung eines Photosensibilisators PS und des anschließenden reduktiven Löschens durch einen Elektronendonator ED.^[61]

Für eine nähere Beschreibung der Einflüsse auf die Thermodynamik und Kinetik von PET kann die Marcus-Theorie hinzugezogen werden.^[67] Aus dieser ergibt sich eine Abhängigkeit der Elektronentransferrate k_{ET} von der thermodynamischen Triebkraft ΔG_0 , der elektronischen Kopplung zwischen Donor und Akzeptor $|H_{DA}(r_{DA})|^2$, der Reorganisationsenergie λ und der Temperatur T .

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{DA}(r_{DA})|^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_b T}} \exp\left(-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_b T}\right) \quad (4)$$

Die Reorganisationsenergie λ ist definiert als diejenige Energie, die mit den strukturellen Veränderungen einhergeht, welche durch die Oxidation des Donors und die Reduktion des Akzeptors bedingt sind. Zudem ist sie Folge der Reorganisation der Lösungsmittelmoleküle, welche durch die Umverteilung der Ladung im Rahmen des Elektronentransfers verursacht wird.

Um nach einer photochemischen Reaktion mit ablaufendem Elektronentransfer den PS zu regenerieren und einen Katalysezyklus zu ermöglichen, können dem Reaktionsgemisch Opfer-elektronendonoren^[68] oder -akzeptoren^[69] zugesetzt werden. Diese sind meist aliphatische oder aromatische Amine, Thiole oder Ascorbinsäure bzw. H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$ oder (Luft-)Sauerstoff, welche ein niedriges Oxidations- bzw. Reduktionspotential besitzen und im Vergleich zum PS kostengünstiger sind. Als gut untersuchte PET-Systeme können hierbei die photoinduzierte Hydrierung,^[70,71] die reduktive Dehalogenierung,^[72] die Oxidation funktioneller Gruppen wie z.B. Alkohole^[73] und die photokatalysierte [2+2]-Cycloaddition^[74] genannt werden. Diese sind beispielhaft in Schema 1.2 gezeigt.

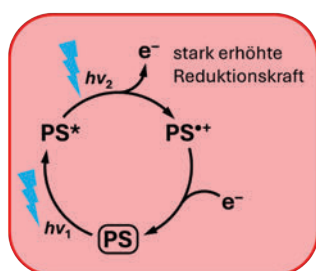


Schema 1.2: Beispiel für PET-Reaktionen, gruppiert nach der Änderung der Oxidationsstufe des Edukts (reduktiv,^[70] oxidativ^[73] und redox-neutral^[74]).

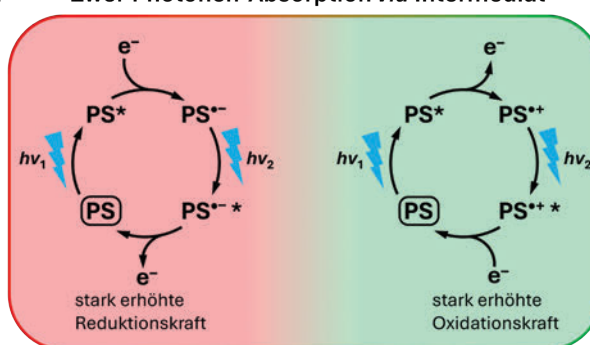
Die bisher vorgestellten PET-Reaktionen basieren auf einer monophotonischen Anregung des PS und einer anschließenden Nutzung des gewonnenen Potentials durch Elektronenübertragung. Die Wellenlängen des eingestrahnten Lichts liegen dabei meist im sichtbaren und in einigen Fällen im nahen IR-Bereich, um Nebenreaktionen durch eine breite Anregung des Reaktionssystems im UV-Bereich zu vermeiden. Allerdings sind der Photochemie auf diese Weise durch die Thermodynamik der Umwandlungsschritte und die zur Verfügung stehende Photonenenergie Grenzen gesetzt. Um diese zu umgehen, bietet sich die Multiphotonenanregung an. Während die Multiphotonenspektroskopie gut etabliert ist, hat die synthetische Photoredoxchemie erst kürzlich damit begonnen, Multiphotonenprozesse im präparativen Maßstab zu nutzen, von denen einige Ansätze im Folgenden beschrieben werden.^[75]

Der einfachste Fall ist die konsekutive Absorption von zwei Photonen durch einen PS. Dies ist bei hoher Photonendichte der Lichtquelle und einem AZ mit einer Lebenszeit im Mikrosekundenbereich möglich.^[76] Die Absorption des zweiten Photons führt dabei entweder zur Abspaltung eines Elektrons (Photoionisation) oder zur Bildung eines hochangeregten PS, der oxidativ gelöscht werden kann. Alternativ kann die Zwei-Photonen-Absorption auch über eine Zwischenstufe ablaufen, bei der der AZ des PS nach erster Anregung oxidativ oder reduktiv gelöscht wird und das PS-Radikalkation bzw. -anion anschließend das zweite Photon absorbiert. Ein solches elektronisch angeregtes Radikalanion bzw. -kation besitzt z.B. das Potential zur Reduktion aromatischer Systeme^[77] bzw. zur Oxidation von Chlorid.^[78]

Konsekutive Zwei-Photonen-Absorption



Zwei-Photonen-Absorption via Intermediat



Schema 1.3: Mechanismus der konsekutiven Zwei-Photonen-Absorption eines PS unter Photoionisation (links) und Mechanismus der Zwei-Photonen-Absorption über eine reduktiv bzw. oxidativ gebildete Zwischenstufe des PS.

Ein anderer Ansatz ist die separate Absorption von zwei Photonen, bei der zwei PS-Moleküle desselben PS angeregt werden und ihre aufgenommene Energie auf einem Substrat vereinigen. Ein Beispiel hierfür ist die sensibilisierte Triplett-Triplett-Annihilierung (TTA), die in Abbildung 1.8 schematisch dargestellt ist.^[79] Der nach TTEnt und TTA resultierende angeregte Annihilator-Singulettzustand hat nun eine höhere Energie als das eingestrahlte Licht und kann thermodynamisch anspruchsvolle Reaktionen wie die reduktive Zersetzung von

Benzyltrimethylamin unter Bestrahlung mit blauem Licht eingehen, welche sonst UV-Licht benötigen würde.^[80]

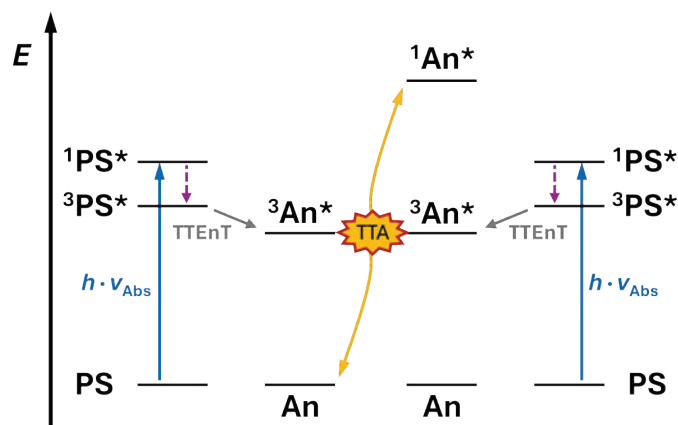


Abbildung 1.8: Schematische Darstellung der sensibilisierten TTA nach Anregung eines PS und TTEnt auf einen Annihilator An. Der entstehende Singulettzustand besitzt eine höhere Energie als das eingestrahlte und vom PS absorbierte Licht ($h \cdot \nu_{Abs}$).

1.2.4 Photokinetik

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die verschiedenen Desaktivierungswege des angeregten Zustands von Molekülen beschrieben. Da diese alle miteinander konkurrieren, ergibt sich daraus eine Gesamtkinetik des betrachteten Systems, aus der durch geeignete Messungen Rückschlüsse auf die einzelnen Geschwindigkeitskonstanten gezogen und diese quantifiziert werden können. Die Lebenszeit τ des angeregten Zustands eines Moleküls ist somit eine wichtige Messgröße und definiert als reziproken Summe der Geschwindigkeitskonstanten k aller ablaufender Teilschritte i (Gleichung (5)).^[17,18]

$$\tau = \frac{1}{\sum_i k_i} \quad (5)$$

Für Reaktionen erster Ordnung definiert sie die Zeit, nach der die Konzentration der betreffenden Spezies auf $1/e$ des Wertes zum Zeitpunkt Null gesunken ist. Unter der Annahme, dass bei photochemischen Löschexperimenten ein sehr großer Konzentrationsunterschied zwischen angeregten Molekülen und löschenden Molekülen vorliegt, kann deren Kinetik ebenfalls als pseudoerste Ordnung angesehen und entsprechend beschrieben werden. Die natürliche Lebenszeit τ_0 wird dabei als Lebenszeit in Abwesenheit von Löschermolekülen angegeben, während die Lebenszeit τ externe Wege der Desaktivierung wie zum Beispiel konzentrationsabhängige bimolekulare Energie- oder Elektronentransfers beinhaltet.^[17,18]

Experimentell können die Lebenszeiten (oder die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten) über die Emission (Emissionslebenszeit) bestimmt werden, sind aber nicht notwendigerweise auf lumineszierende angeregte Zustände beschränkt. Mit geeigneter Technik

können auch die Raten nicht emittierender Moleküle quantifiziert werden, z.B. über die Änderung der transienten Absorption (TA) bei einer festen Wellenlänge.^[61,81] Ein Vergleich der vermessenen Lebenszeit τ in Gegenwart eines Löschers Q mit der natürlichen Lebenszeit τ_0 im entsprechenden Lösungsmittel ermöglicht die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante des Löschens k_q . Dabei entspricht $[Q]$ der vorherrschenden Konzentration an Löcher Q in Lösung.

$$k = k_0 + k_q \cdot [Q] \quad (6)$$

$$\frac{k}{k_0} = \frac{k_0 + k_q \cdot [Q]}{k_0} = 1 + \frac{k_q \cdot [Q]}{k_0} \quad (7)$$

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \cdot [Q] \cdot \tau_0 = 1 + K_{SV} \cdot [Q] \quad \text{mit} \quad K_{SV} = k_q \cdot \tau_0 \quad (8)$$

Dieser Zusammenhang wurde erstmals 1919 von Otto Stern und Max Volmer publiziert und nach ihnen benannt (Stern–Volmer-Gleichung, Gleichung (8)).^[82]

Der in Gleichung (8) gezeigte Zusammenhang basiert auf Lebenszeitmessungen, wurde jedoch historisch gesehen aufgrund der verfügbaren Messinstrumente mittels statischer Emissionsintensitätsmessungen hergeleitet (Gleichung (9)).^[17,18,83] Hierbei stellt F die Emissionsintensität dar, welche im Vergleich zur Lebenszeitmessung^[84] die erste Möglichkeit zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante des Löschens darstellte.

$$\frac{F_0}{F} = 1 + k_q \cdot [Q] \cdot \tau_0 = 1 + K_{SV} \cdot [Q] \quad (9)$$

Während die Lebenszeit rein durch dynamisches Löschen (Diffusion von Löschern zum angeregten PS) beeinflusst wird, kann die Emissionsintensität sowohl durch dynamisches Löschen als auch durch statisches Löschen sinken. Das statische Löschen wird durch Assoziation zwischen dem Löcher und dem PS im GZ hervorgerufen und tritt nach Anregung des PS beispielsweise in Form eines Ladungstransferkomplexes auf. In diesem Fall emittieren nur noch ungebundene angeregte PS Moleküle, deren Lebenszeit nicht von den assoziierten PS-Löcher-Komplexen beeinflusst wird.^[17,18,61,83] Eine schematische Darstellung des Sachverhalts ist in Abbildung 1.9 gezeigt.

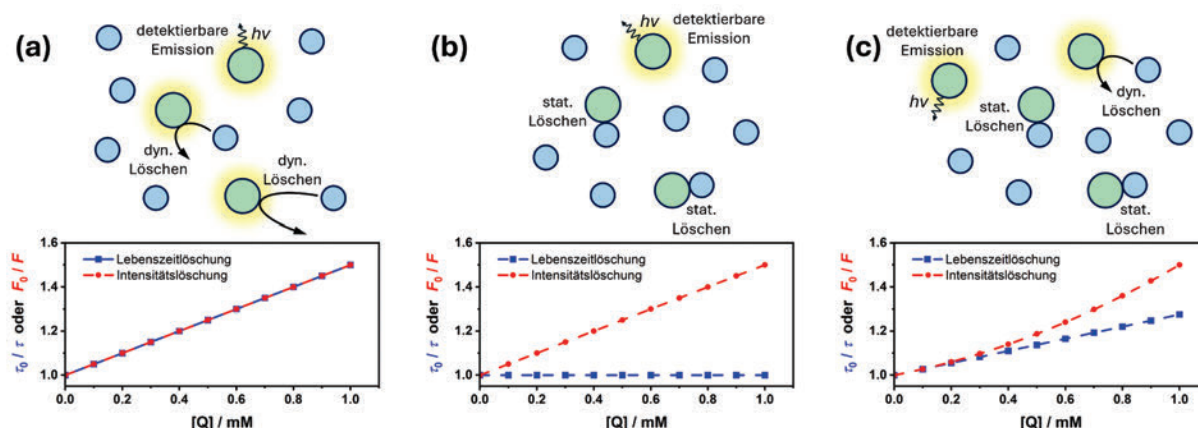


Abbildung 1.9: Stern–Volmer–Auftragung der Lebenszeit- und Emissionsintensitätsmessungen bei (a) rein dynamischem, (b) rein statischem und (c) gemischt dynamischem und statischem Löschen des PS (grün) durch einen Löscher (blau).

Weitere Größen zum quantitativen Vergleich photophysikalischer Prozesse sind die Effizienz und die Quantenausbeute. Die Effizienz η ist allgemein definiert als der Anteil eines bestimmten Teilschrittes i am Gesamtprozess und kann in der Photochemie über die Geschwindigkeitskonstanten k beschrieben werden (Gleichung (10)).

$$\eta_i = \frac{k_i}{\sum_j k_j} \quad (10)$$

Im Rahmen der Betrachtung eines bimolekularen Löschprozesses kann Gleichung (10) in Abhängigkeit der Lebenszeiten τ in Gleichung (11) überführt werden.^[17,18]

$$\eta = \frac{\tau_0 - \tau}{\tau_0} \quad (11)$$

Im Gegensatz dazu stellt die Quantenausbeute Φ den Wirkungsgrad eines Prozesses in Bezug auf die absorbierten Photonen dar. So kann mit Gleichung (12) beschrieben werden, wie viele Photonen n_{Photon} absorbiert werden, um das angestrebte Ereignis i zu erhalten.^[17,18]

$$\phi_i = \frac{n_i}{n_{\text{Photon}}} \quad (12)$$

1.3 Effizienzsteigerung der Photokatalyse durch Katalysatordesign – von Ruthenium- und Iridiumkomplexen über 3d-Metalle bis hin zu Organophotokatalysatoren

Nachdem die Grundlagen der Photochemie sowie die für diese Arbeit relevanten Reaktionstypen beschrieben wurden, erfolgt nun eine Fokussierung auf die eingesetzten Photosensibilisatoren, die im Kontext der Katalyse auch als Photokatalysatoren bezeichnet werden. Durch eine gezielte Anpassung ihres Designs können auf Basis eines vertieften Verständnisses der ablaufenden Prozesse Stellschrauben erarbeitet und optimiert werden, die eine Steigerung der Effizienz der angestrebten Reaktion ermöglichen.

1.3.1 Ruthenium- und Iridiumkomplexe in der Photochemie – vielseitig modifizierbar mit breitem Anwendungsspektrum

Mit ihren vorteilhaften Eigenschaften wie Stabilität, Absorption von sichtbarem Licht, quantitativer Triplettbildung und Modifizierbarkeit der elektronischen Zustände über die koordinierenden Liganden gehören vor allem Metallkomplexe mit $4d^6$ - und $5d^6$ -Valenzelektronenkonfiguration und Metall-zu-Ligand-Ladungstransferzuständen (engl. *metal-to-ligand-charge-transfer*, MLCT-Zustand) zu den am weitesten verbreiteten Photokatalysatoren.^[14,61,85–88] Ihre Lichtabsorption und die Reaktivität ihres AZ resultiert dabei aus der Bildung des Ladungstransferzustands (engl. *charge-transfer*, CT-Zustand). Dieser kann als photoinduzierter intramolekularer Elektronentransfer betrachtet werden und zwischen verschiedenen Komplex- bzw. Molekülteilen auftreten.^[17,85,89]

Zu den prominentesten Vertretern dieser Gruppe von Photokatalysatoren zählt $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Dieser Komplex besitzt eine breite $^1\text{MLCT}$ -Absorptionsbande im Bereich des sichtbaren Lichts ($\lambda_{\text{Abs,max}} = 450 \text{ nm}$)^[83,90] und vollzieht ein quantitativen ISC zur Population eines $^3\text{MLCT}$ -Zustands. Jener AZ weist mit 2.12 eV ^[64] und einer lösungsmittelabhängigen Lebenszeit im niedrigen Mikrosekundenbereich^[83] Tripletteigenschaften auf, die in einer Vielzahl von TTEnt-Katalysen Anwendung finden.^[83,85,88] Sein breites Anwendungsspektrum in Elektronentransferreaktionen wurde bereits in Kapitel 1.2.3 dargelegt. Darüber hinaus zeichnet sich der Photokatalysator durch eine Luft- und Feuchtigkeitsstabilität sowie seine kommerzielle Verfügbarkeit aus, was ihn zu einem attraktiven Kandidaten für den Einsatz in der Photochemie macht. In Abhängigkeit der angestrebten Reaktion sind in einigen Fällen aber auch Anpassungen der photochemischen Eigenschaften erforderlich. Diese können durch Ligandenmodifikation, beispielsweise durch Ausweitung des π -Systems oder Anbringung von elektronenziehenden bzw. -schiebenden Gruppen, erzielt werden. Auf diese Weise lassen sich sowohl die Triplettenenergien als auch die Redoxpotentiale der Komplexe anpassen, wodurch sich die Breite an thermodynamisch möglichen Reaktionswegen erhöht.^[64,85,91,92] Eine weitere Abstimmungsmöglichkeit besteht in einem Wechsel des Übergangsmetalls. So bieten die isoelektronischen Übergangsmetallkomplexe *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ($\text{ppy} = 2\text{-Phenylpyridin}$) eine höhere und $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ eine niedrigere Triplettenenergie.^[27,83,93–95] Hierbei ist *fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ aufgrund seines besonders großen Reduktionspotentials im AZ hervorzuheben, was den Komplex als beliebten Photoredoxkatalysator auszeichnet.^[96] Auch bei diesem Komplex lassen sich sowohl Triplettenenergie als auch Redoxpotentiale durch Modifizierung oder Variation der Liganden verändern (vgl. Abbildung 1.10).^[86,97]

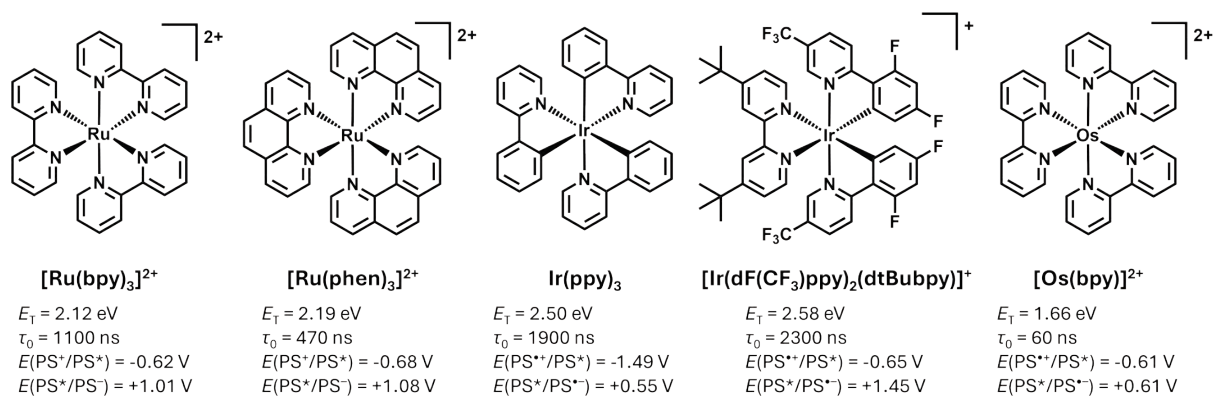


Abbildung 1.10: Strukturen und photophysikalische Eigenschaften einiger 4d- und 5d-Übergangsmetallkomplexe mit breiter Anwendung in der Photokatalyse. Die photochemischen Eigenschaften wurden in Acetonitril vermessen und die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben.^[64,83,90,98–101]

Der größte Nachteil der genannten Übergangsmetalle ist jedoch ihre Seltenheit. Mit einem Anteil von $1 \cdot 10^{-6}$ Masse-% (Ru), $5 \cdot 10^{-7}$ Masse-% (Os) bzw. $1 \cdot 10^{-7}$ Masse-% (Ir) gehören Ruthenium, Osmium und Iridium zu den seltensten Elementen in der Erdkruste, was sich ebenso in ihrem Preis widerspiegelt.^[102,103] Aus diesem Grund ist die Forschung zur Effizienzsteigerung von großem Interesse, da die photochemisch relevanten Eigenschaften ihrer Komplexe von anderen, auf der Erde häufigeren Metallen, unerreichbar sind (vgl. Kapitel 1.3.2).^[19,91,104]

Mit dem Ziel, möglichst alle vom Photokatalysator absorbierten Photonen für eine angestrebte Umwandlung zu nutzen,^[105] lassen sich verschiedene Ansatzpunkte zur Effizienzsteigerung ableiten. Ein Ansatz ist die Maximierung der Lebenszeit des in der Reaktion involvierten AZ, um die Wahrscheinlichkeit einer bimolekularen Reaktion zwischen PS und Substrat zu erhöhen (vgl. kinetische Simulation in Abbildung 1.2). Dies kann beispielsweise durch die Kombination der vorteilhaften Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe mit denen organischer Moleküle im Rahmen von molekularen Dyaden oder Bichromophoren erreicht werden. Während die Metallkomplexeinheit der Dyade für die Absorption von sichtbarem Licht und die für TTEnT-Reaktionen essenzielle quantitative Triplettbildung verantwortlich ist, kann mithilfe eines kovalent verbundenen organischen Chromophors beispielsweise die Lebenszeit dieses AZ verlängert werden. Durch eine geringe Energiedifferenz der Triplettzustände ($\Delta E_{T,T} = \sim 0.1 \text{ eV}$) wird ein reversibler intramolekularer Triplett-Triplett-Energietransfer (iTEnT) vom Metall zum organischen Chromophor möglich. Im Falle einer vermehrten Lokalisierung des Triplets auf der organischen Untereinheit steigt aufgrund fehlender Schweratome und damit verbundener unterdrückter ISC-Prozesse die Langlebigkeit des AZ. Die Reversibilität des iTEnT gewährleistet den Rückenergietransfer sowie die Beibehaltung der photochemischen Eigenschaften des Metallkomplexes (Abbildung 1.11 (a)). Dieses Verhalten wird auch als Triplett-Reservoir bezeichnet^[91,106] und stellt eine verbreitete Technik zur Optimierung der

1.3 Effizienzsteigerung der Photokatalyse durch Katalysatordesign – von Ruthenium- und Iridiumkomplexen über 3d-Metalle bis hin zu Organophotokatalysatoren

photochemischen Eigenschaften im Bereichen der Sensorik,^[107,108] der Photobiologie^[109] und der photodynamischen Therapie^[110] sowie der Photonenaufwärtskonversion^[111–113] dar. Vergleichbare Ansätze verwenden statt kovalent gebundener organischer Chromophore Mediatoren, die als unverbundene molekulare Energiespeicher oder reaktive Spezies dienen. Hierbei ist eine nahezu quantitativer Energieübertragung erforderlich, um eine effiziente Katalyse in Gegenwart kostenintensiver Übergangsmetallkomplexe sicherzustellen. Dies ist beispielsweise bei durch Coulomb-Wechselwirkungen hervorgerufenem statischem Löschen der Fall.^[114–117] Eine weitere Möglichkeit, Übergangsmetallkomplexe effizient in der Katalyse zu nutzen, ist die Immobilisierung des Komplexes auf einem heterogenen Trägermaterial. Auf diese Weise kann der kostenintensive PS nach durchgeführter Katalyse einfach abgetrennt und bei hinreichender Stabilität mehrfach eingesetzt werden (Abbildung 1.11 (b)).^[118–121]

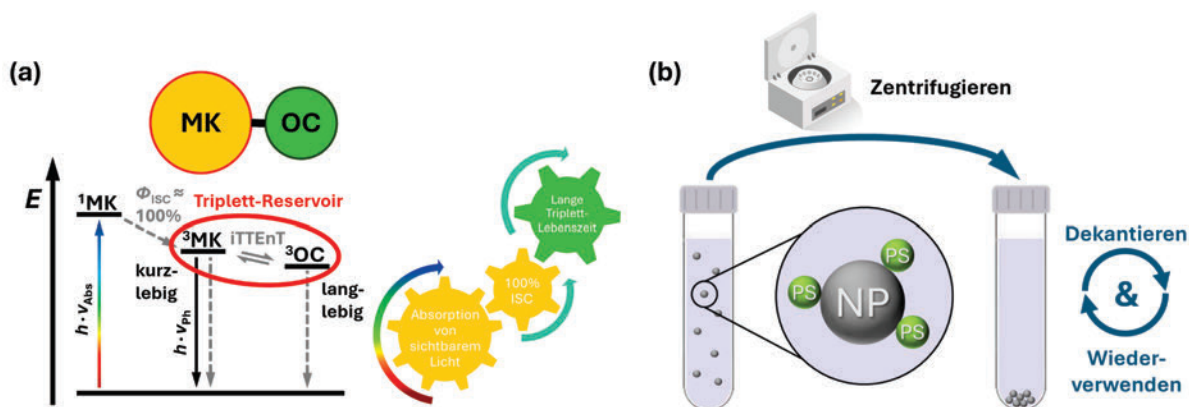


Abbildung 1.11: Möglichkeiten der Effizienzsteigerung bei photokatalytischen Reaktionen (a) Energie-diagramm einer kovalent-verknüpften Dyade bestehend aus einem Metallkomplex (MK) und einem organischen Chromophor (OC) mit reversibel auftretendem iTTEnT. (b) Immobilisationsansatz zur effizienten Abtrennung und Wiederverwendung molekularer PS.

1.3.2 Einblick in die Photokatalyse der 3d-Metallkomplexe

Ogbleich Edelmetallkomplexe über attraktive Eigenschaften verfügen, verhindert ihr begrenztes Vorkommen und die damit verbundenen hohen Kosten eine breite Anwendung in großem Maßstab. Um nachhaltigere Alternativen zu finden, hat sich die Forschung daher auch den preiswerteren unedlen Metallkomplexen mit größeren Vorkommen (z.B. Chrom, Eisen und Kupfer) zugewandt. Des Weiteren wurden zahlreiche Studien auch durch das allgemeine wissenschaftliche Interesse motiviert, welches mit der Erforschung neuer Verbindungsklassen und ihrer potenziellen neuen Reaktivität einhergeht.^[19,65,91]

Eine Herausforderung beim Wechsel des Metallzentrums von Ruthenium und Iridium zu Komplexen der leichteren 3d-Metalle ist deren abgeschwächte Ligandenfeldaufspaltung. Es folgen energetisch tiefliegende antibindende d-Orbitale des Metallzentrums, welche nach Lichtanregung populiert werden (Metall-zentriert, engl. *metal-centered*, MC) und aufgrund geometrischer Verzerrungen zur strahlungslosen Relaxation führen.^[122] Eine Möglichkeit zur

Vermeidung dieses Pfads kann beispielsweise durch den Einsatz von Metallionen mit vollständig gefüllten 3d-Orbitalen erzielt werden. Besonders Kupfer(I)-Ionen mit ihrer d^{10} -Elektronenkonfiguration haben das Interesse der Wissenschaft auf sich gezogen.^[123] In Bezug auf die Verfügbarkeit der in Frage kommenden Metalle nimmt dagegen Eisen als häufigstes Metall der Erdkruste eine herausragende Stellung ein. Dies hat zur Folge, dass die Etablierung von Eisen als möglicher PS ein umfangreiches Forschungsgebiet darstellt,^[104,124,125] in dem ein weiterer vielversprechender Ansatz zur Vermeidung der MC-Population nach Lichtanregung verfolgt wird. Dieser basiert auf der Inkorporation stark Ligandenfeld-aufspaltender Liganden, wie beispielsweise Carbene, welche die energetische Lage des MC-Zustands stark erhöhen und die aus diesem Zustand auftretende Desaktivierungswege hemmen.^[126,127] Ein dritter Ansatz zur Ermöglichung des Einsatzes von 3d-Metallen in der Photochemie ruht auf der Nutzung von halbgefüllten d-Orbitalen, wie es beispielsweise bei oktaedrisch koordinierten Chrom(III)-Ionen mit einer d^3 -Elektronenkonfiguration der Fall ist. In Komplexen dieser Art kann bei ausreichend hoher Ligandenfeldaufspaltung ein Spin-Flip-Zustand als niedrigster AZ vorliegen, welcher folglich für die meisten photochemischen Eigenschaften verantwortlich ist. In diesem Zustand werden keine antibindenden Orbitale besetzt, sodass keine starke Verzerrung des AZ auftritt und die strahlungslose Relaxation unterdrückt wird.^[128] Großes wissenschaftliches Aufsehen habe hier die sogenannten molekularen Rubine $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{bpmp})_2]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ erweckt, die sich durch eine besonders hohe Lebensdauer und eine hohe Emissionsquanteneffizienz auszeichnen. Ihre photochemischen Eigenschaften sind auf eine geometrische Optimierung der Komplexstruktur zurückzuführen.^[129,130] Eine Übersicht über bedeutende Vertreter photochemisch aktiver 3d-Übergangsmetallkomplexe ist in Abbildung 1.12 gezeigt.

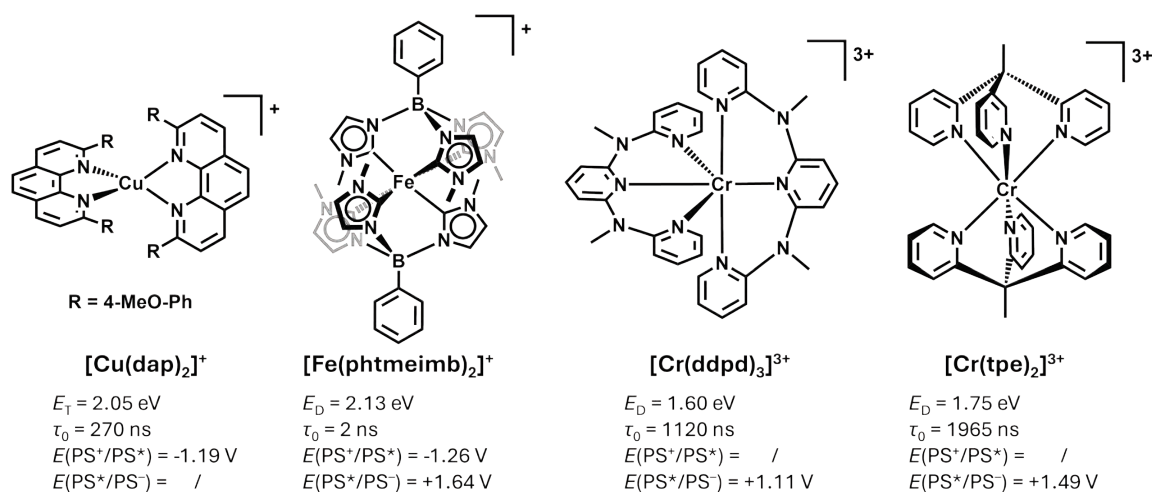


Abbildung 1.12: Strukturen und photophysikalische Eigenschaften prominenter 3d-Übergangsmetallkomplexe aus der Photochemie. Ihre photochemischen Eigenschaften wurden in Acetonitril vermessen und ihre Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben.^[127,131–134]

1.3.3 Metallfreie Photokatalyse mit Organophotokatalysatoren

Ein weiterer Schritt in Richtung Verwendung erdhäufiger Elemente ist die Nutzung von rein organischen PS. Obwohl die meisten organischen Moleküle aufgrund ihrer primären Absorption im ultravioletten Spektralbereich farblos erscheinen, besteht die Möglichkeit, durch Ausdehnung des π -Elektronensystems oder die Realisierung von CT-Zuständen die Absorption in den für das menschliche Auge sichtbaren Wellenlängenbereich zu verschieben. In den meisten Fällen erfolgt die Reaktion der Organophotokatalysatoren über ihren angeregten Singulettzustand, da aufgrund der geringen Spin-Bahn-Kopplung und der daraus resultierenden geringen ISC-Rate lediglich ein begrenzter Anteil an Triplettzuständen ausgebildet wird.^[23,83,135] Ausnahmen können durch Substitution am Kohlenstoffgerüst mit funktionellen Gruppen erhalten werden. Hier kann durch einen Wechsel der Symmetrie des Molekülorbitals während des ISC die Wahrscheinlichkeit dieses Übergangs erhöht werden.^[136] Neben der großen Variabilität an verschiedenen Strukturmotiven und den damit verbundenen photochemischen Eigenschaften weisen viele Organophotokatalysatoren nach Lichtanregung jedoch eine begrenzte Stabilität auf, die bei photokatalytischen Reaktionen regelmäßig durch eine erhöhte Zugabe an Katalysator ausgeglichen wird.^[15] Zu den bekanntesten Vertretern dieser Klasse an metallfreien PS zählen Benzophenon und substituierte Xantheme wie Fluorescein und Eosin Y, aber auch andere ausgedehnte π -Elektronensysteme wie beispielsweise Perylene.^[15] Ein anderes Strukturmotiv, das vor allem in den letzten zwölf Jahren wissenschaftliches Interesse geweckt hat, basiert auf unterschiedlich substituierten Carbazolyl-Dicyanobenzolen (Donor-Akzeptor-Fluorophor), von denen der prominenteste Vertreter 1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzol (4CzIPN) ist. Die Erstpublikation durch Chihaya Adachi erfolgte im Rahmen der OLED-Forschung und führte zu einer eingehenden Untersuchung des auftretenden TADF-Verhaltens.^[26,137] Seit 2016 hat sich dieses Strukturmotiv zudem zu einer leistungsstarken Organophotokatalysatorklasse entwickelt, die ein ausgezeichnetes Redox-Fenster, eine gute chemische Stabilität und eine breite Anwendbarkeit aufweist.^[24,138–142] Die Struktur sowie ein Überblick über ausgewählte photochemische Eigenschaften von 4CzIPN und weiterer Organophotokatalysatoren sind in Abbildung 1.13 dargestellt.

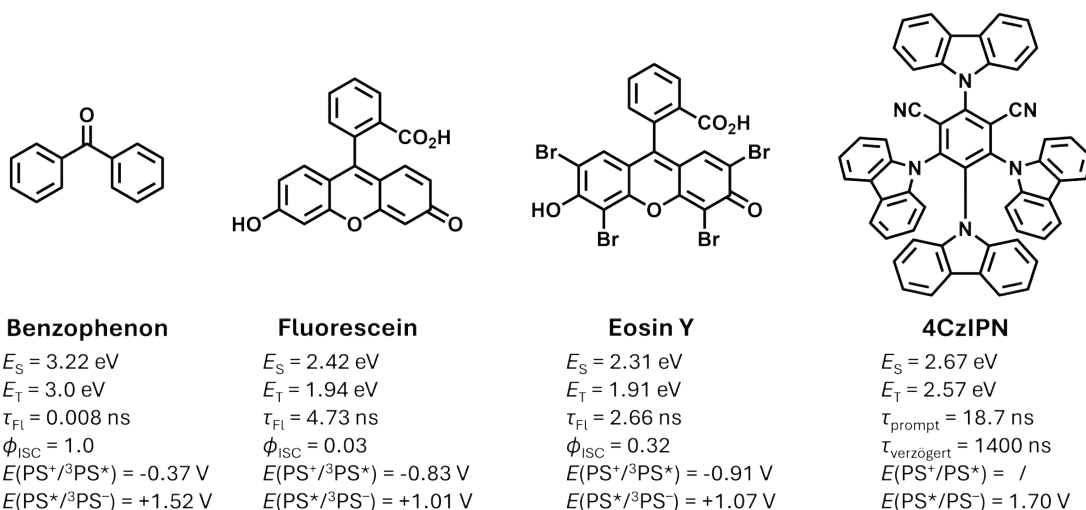


Abbildung 1.13: Strukturen und photophysikalische Eigenschaften einiger Organophotokatalysatoren. Die photophysikalischen Eigenschaften des AZ wurden für Benzophenon^[143,144] und 4CzIPN^[137,145] in Acetonitril vermessen, für Fluorescein und Eosin Y wurden die AZ-Eigenschaften in Methanol gemessen.^[146] Das Reduktionspotential von 4CzIPN wurde ausgehend vom angeregten Singulettzustand nach Gleichung (3) berechnet. Die Redoxpotentiale sind gegen NHE angegeben.

1.4 Nachhaltigkeitskonzepte in der Photochemie – Wasser als Lösungsmittel

In Anbetracht der begrenzten Verfügbarkeit von Ressourcen ist auch die chemische Industrie und Forschung bestrebt, ihren Fokus auf die Prinzipien der Nachhaltigkeit zu setzen.^[3] Wie in den vorherigen Kapiteln angedeutet, weist die Photokatalyse eine Vielzahl von Faktoren der Nachhaltigkeit auf,^[147] wobei jedoch auch Raum für Verbesserungen besteht.^[148] Neben der gezielten Energie- und meist auch Atomökonomie einer photokatalytischen Reaktion sollte der Fokus auch auf die Vermeidung seltener und/oder giftiger Chemikalien gelegt werden.^[3] So wird zum einen die zuvor erwähnte effiziente Nutzung seltener Metalle oder deren Substitution durch erdhäufige Elemente angestrebt,^[148] zum anderen aber auch ein Anpassen des verwendeten Lösungsmittels, da dieses einen großen Einfluss auf den Nachhaltigkeitsfaktor der gesamten Reaktion hat.^[149] In der Photochemie verbreitete organische Lösungsmittel, wie beispielsweise Acetonitril oder Dichlormethan, sind leicht entflammbar, können giftig oder gar krebserregend sein und bergen bei unabsichtlicher Freisetzung große Umweltgefahren. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass die Gewinnung dieser Lösungsmittel in der Regel mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist.^[149] Daher erscheint eine Umstellung auf reichhaltigere und unbedenklichere Lösungsmittel wie beispielsweise Wasser^[150], superkritisches Kohlenstoffdioxid^[151] oder aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Alkohole und Ether^[152–155] vielversprechend. Unter den aufgezählten Alternativen wird vor allem Wasser als besonders nachhaltig und teilweise sogar als das „grünste“ Lösungsmittel eingestuft,^[152] weshalb es ein zunehmend wichtiges Forschungsfeld darstellt. Es ist das einzige natürlich vorkommende Lösungsmittel auf der Erde und dient seit Millionen von Jahren als Lösungsmittel für verschiedene biologische und anorganische Reaktionen. Zudem verfügt es über eine

Vielzahl einzigartiger physikalischer Eigenschaften, darunter eine große Dielektrizitätskonstante, eine hohe Wärmekapazität sowie die ausgeprägte Eigenschaft zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen.^[156] Die damit einhergehende hohe Polarität ermöglicht die Aufklärung neuer chemischer Verhaltensweisen und unkonventioneller Reaktionswege und eröffnet neue Möglichkeiten für künftige Fortschritte in diesem Bereich. Allerdings stellt sie aber auch eine der größten Herausforderungen für die Etablierung von Wasser als Lösungsmittel in der von meist unpolaren organischen Substraten dominierten Synthesechemie dar.^[157–160] So begünstigt Wasser geladene Reaktionsintermediate^[159,161] die Aggregation ungeladener Spezies,^[162–164] aber kann auch als Löscher von angeregten PS Reaktionen unterbinden.^[165] In der Photochemie existieren verschiedene Lösungsansätze, um diese Herausforderung zu bewältigen. Diese reichen von der Nutzung wasserkompatibler organischer Lösungsmittel als zusätzliche Lösungsmittel^[159] über die Zugabe von Detergenzien^[166–168] bis hin zum gänzlichen Umdenken bei der Edukt- und Photokatalysatorwahl zu wasserlöslichen Alternativen (Abbildung 1.14).^[160] Während als wasserlösliche Edukte viele aus nachwachsenden Rohstoffen und anderen biologischen Systemen gewonnene Verbindungen in Frage kommen (z.B. 5-Hydroxymethylfuran oder Fumarsäure),^[169] bieten sich als Photokatalysatoren geladene Übergangsmetallkomplexe wie der luft- und feuchtigkeitsstabile $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplex sowie organische Farbstoffe wie Fluorescein und Eosin Y an.^[160] Eine weitere Möglichkeit zur Etablierung von Photokatalysatoren im wässrigen Medium stellt die Erhöhung der Wasserlöslichkeit durch Sulfonierung,^[80,170–172] Phosphonierung^[173,174] oder das Einführen von Alkylammonium-/pyridiniumgruppen^[174–177] bekannter und neuer PS dar. So konnte beispielsweise der in der Photochemie weit verbreitete, aber ungeladene *fac*-Ir(ppy)₃-Komplex nach Sulfonierung wasserlöslich synthetisiert werden ($[\text{Ir}(\text{sppy})_3]^{3-}$).^[80] Auch zu den mit steigender Beliebtheit versehenen TADF-Emitter um 4CzIPN wurden wasserlösliche Derivate publiziert.^[172,173]

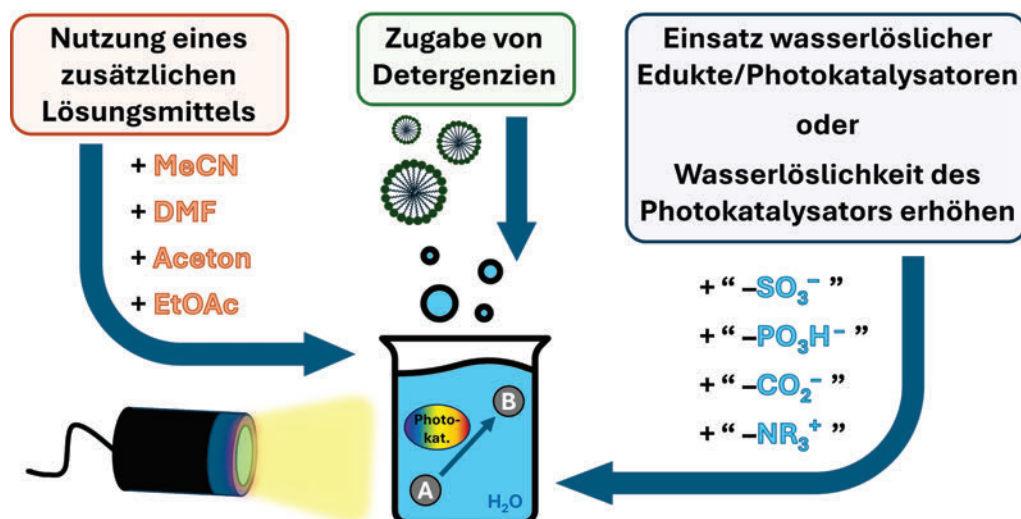


Abbildung 1.14: Übersicht über verschiedene Ansätze und Möglichkeiten, Wasser als Lösungsmittel für die (präparative) Photochemie zu erschließen.

Die Kombination von Photokatalyse und Reaktionen in wässrigem Medium stellt insgesamt eine attraktive und nachhaltige Syntheseroute dar, um die Umweltauswirkungen chemischer Synthesen effektiv zu minimieren. Im Vergleich zur verbreiteten organischen Photochemie ist dieses Forschungsgebiet jedoch noch stark untererforscht, sodass vor allem die Photochemie in Wasser noch ein großes Forschungs- und Optimierungspotenzial aufweist.^[159,160]

2 Motivation und Zielsetzung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Etablierung sowie Optimierung photokatalytischer Reaktionen, um über mechanistische Studien und Katalysatordesign zu effizienteren Prozessen unter möglichst nachhaltigen Reaktionsbedingungen zu gelangen. Die Nachhaltigkeit wird dabei meist durch die effizientere Verwendung des eingestrahnten Lichts oder durch die Ermöglichung von Wasser als Reaktionsmedium definiert. Zum einen wird im Rahmen dieser Arbeit ein Blick auf die weitverbreiteten Ruthenium(II)-Komplexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen = 1,10-Phenanthrolin) geworfen, um deren photokatalytische Effizienz in wässriger Umgebung durch geschicktes Katalysatordesign zu optimieren. Hauptaugenmerk ist dabei die Erhöhung der in Wasser vergleichsweise kurzen Lebenszeiten der AZ, sodass die Effizienz beispielhaft gewählter Energietransferreaktionen deutlich gesteigert werden kann. Dabei wurde zusätzlich ein tieferes Verständnis der photophysikalischen und photochemischen Prozesse erlangt (Abbildung 2.1, oben links). Ein weiteres Projekt befasst sich mit der Erweiterung von Anwendungsmöglichkeiten von Iridium(III)-Komplexen in Wasser. Aufbauend auf vorausgehenden Publikationen über den wasserlöslichen Irppy³⁻-Komplex und dessen fluorierten Derivate,^[80,178–180] wird hier erstmalig der stark reduzierende Charakter des Irppy³⁻-Radikalanions nach einfacher LED Anregung und reduktivem Löschen hervorgehoben. Dieses ermöglicht anspruchsvolle Substratreduktionen, die bisher photochemisch nur über Zwei-Photonen-Absorption in Folge intensiver Laserbestrahlung zugänglich waren (Abbildung 2.1, oben rechts). Zudem werden in diesem Abschnitt weitere wasserlösliche kationische Iridiumkomplexe spektroskopisch untersucht und ihre Energietransfereigenschaften im nachhaltigen Lösungsmittel Wasser analysiert. Neben der Optimierung der photochemischen Eigenschaften auf Basis literaturbekannter Übergangsmetall-Photokatalysatoren und deren Etablierung unter milden Reaktionsbedingungen im nachhaltigen Lösungsmittel Wasser wird auch die erste umfassende spektroskopische Charakterisierung eines wasserlöslichen TADF-Emitters diskutiert. Während vorherige Varianten hauptsächlich auf Elektrochemilumineszenz-Eigenschaften untersucht wurden, wird im Rahmen dieser Arbeit der Blick auf die spektroskopischen Eigenschaften des Triplett gelenkt und sowohl die Energietransfer- als auch Elektronentransferreaktivität im Vergleich zum Irppy³⁻-Komplex untersucht (Abbildung 2.1, unten links). Eine weitere spektroskopische Reaktionsaufklärung bildet die photokatalytische SO₂ Fixierung mit Chrom(III)-Komplexen, welche im Hinblick auf die Effizienz des PET analysiert wurde und das begrenzte Wissen über *cage-escape*-Ausbeuten der 3d-Übergangsmetalle^[66,181] anhand einer synthetisch interessanten Beispielreaktion erweitert (Abbildung 2.1, unten rechts). Den Ausblick bilden Osmium(II)-Komplexe, deren Absorptionsvermögen im gesamten sichtbaren Bereich bis in die nIR-Region hineinreicht. Auf diese Weise

ist eine selektive photochemische Anregung bei niedrigen Energien möglich, sodass (solares) Licht eines großen Wellenlängenbereichs für die Photokatalyse genutzt werden könnte.

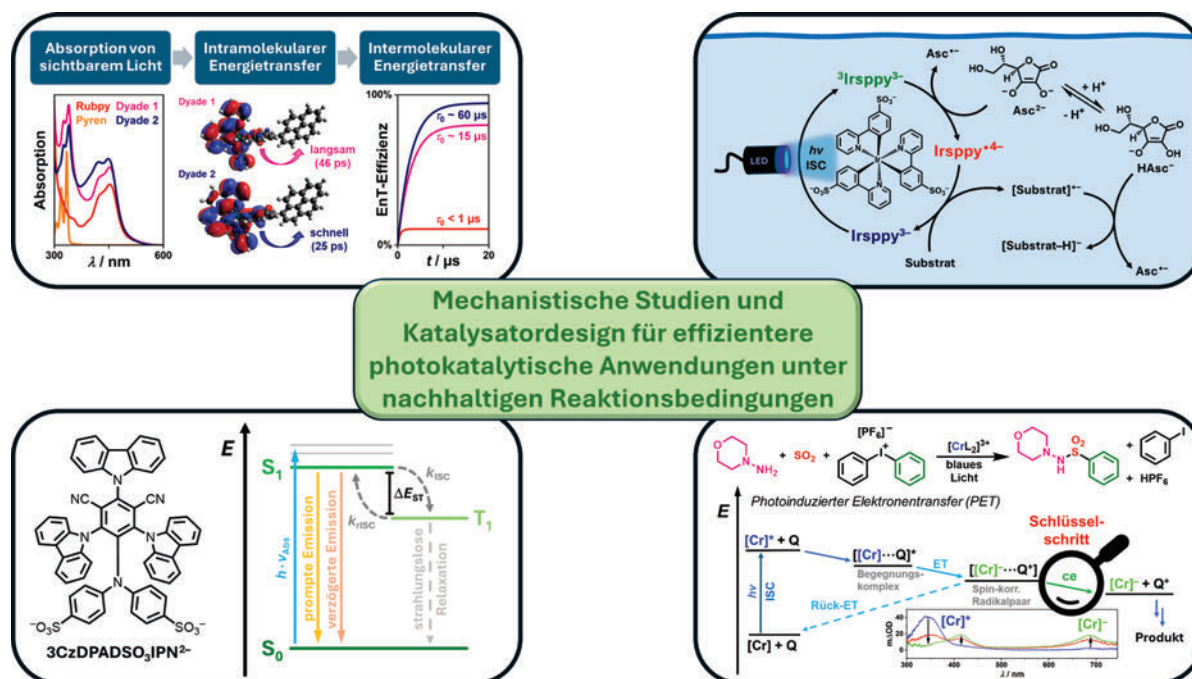


Abbildung 2.1: Übersicht über vier Hauptprojekte der Dissertation. Neben der Synthese und spektroskopischen Untersuchung einer Ruthenium-Dyade mit stark gesteigerter Lebenszeit des angeregten Zustands in Wasser (links oben)^[90] wurde auch die hohe Reduktionskraft des Irppy³⁻-Radikalanions ($E_{\text{red}} \sim -2 \text{ V vs. NHE}$) in wässriger Lösung analysiert und ausgenutzt (rechts oben). Zudem wurde ein Einblick in die cage-escape-Effizienz von Chrom(III)-Komplexen gegeben (unten rechts)^[182] und die erste ausführliche Spektroskopie an einem Organophotokatalysators mit TADF-Eigenschaften in rein wässrigem Lösungsmittel durchgeführt (unten links).

3 Ergebnisdiskussion

3.1 Effizienter Triplett-Triplett-Energietransfer mit Rutheniumkomplexen in Wasser durch Katalysatoroptimierung

Aufgrund der Fähigkeit sichtbares Licht zu absorbieren, seiner Luft- und Wasser-Stabilität, der ausgeprägten Triplettreaktivität und der kommerziellen Erhältlichkeit ist der wasserlösliche Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium(II)-dichlorid-Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ ein weit verbreiteter Photosensibilisator und findet Anwendung in verschiedenen Gebieten der Energie- und Elektronentransfer-Photochemie.^[27,61,183,184] Auch sein Phenanthrolin-Analogon $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ besitzt vergleichbare Eigenschaften und mit seiner leicht höheren Triplettenergie^[64] ebenfalls ein breites Anwendungsspektrum.^[185,186] Jedoch leidet ihre Effizienz unter der begrenzten Triplett-Lebenszeit des angeregten Zustands, welcher als Folge eine hohe Löschkonstanten oder hohe Substrat-Konzentrationen für eine effiziente Energieübertragung voraussetzt. Besonders deutlich tritt diese Einschränkung beim Einsatz des PS in wässriger Umgebung hervor. In Wasser weist $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ nur eine Lebenszeit von 600 ns^[83] auf, welche in Verbindung mit der geringen Löslichkeit vieler (organischer) Substrate den möglichen Einsatz schmälert. So beläuft sich beispielsweise die Konzentration von Sauerstoff, ein gängiger Energieakzeptor in der oxidativen Photochemie,^[41,187–189] auf nur 0.27 mM^[83] und erreicht selbst bei einem diffusionskontrollierten Löschen des angeregten Zustands nach Formel (11) eine maximale Löscheffizienz von knapp 50%. Es ist jedoch erstrebenswert, dies zu ändern, da Wasser, neben seiner breiten Verfügbarkeit, niedrigem Gefahrenpotenzial und wohlverstandener Aufarbeitung, ein essenzielles Lösungsmittel der Biochemie ist und auch der nachhaltigen Photochemie werden kann. Weiteres Interesse wecken ebenso die Lebenszeit-basierte chemische Sonden, z.B. für Sauerstoff,^[190] deren Empfindlichkeit durch PS mit langer AZ-Lebenszeit deutlich gesteigert werden können.

Viele Ansätze zur Erhöhung der Lebenszeit beschränken sich jedoch auf organische Lösungsmittel,^[106,110,191] sodass synthetisierte Komplexe fast ausschließlich unlöslich in Wasser sind. Aufbauend auf diesen Ideen wird in der Studie „*Water-soluble ruthenium complex-pyrene dyads with extended triplet lifetimes for efficient energy transfer applications*“ ein maßgeschneidertes Katalysatordesign vorgestellt, mit dem die Lebenszeit des angeregten Zustands gängiger Ruthenium(II)-Komplexe um bis zu zwei Größenordnungen erhöht werden kann. Neben umfangreichen spektroskopischen Untersuchungen der intern ablaufenden Prozesse in den wasserlöslichen Rutheniumkomplexen $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phenpy})]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phenpy})]\text{Cl}_2$ (phenpy = 5-(Pyren-1-yl)-1,10-phenanthrolin) (Abbildung 3.1, links) wurde auch deren Fähigkeit zur Sensibilisierung von Sauerstoff zu Singulett-Sauerstoff untersucht sowie ein Einblick in die bimolekulare Erzeugung von Anthracen-Tripletts, ein Schlüsselintermediat in Aufwärts-

3.1 Effizienter Triplett-Triplett-Energietransfer mit Rutheniumkomplexen in Wasser durch Katalysatoroptimierung

konversionsmechanismen,^[111,192,193] gegeben. Abschließend wird ein anwendungsbezogenes Beispiel zur Singulett-Sauerstoff Photokatalyse vorgestellt, bei welchem aus 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) nach Oxidation mit Singulett-Sauerstoff Ameisensäure und ein ungesättigtes Lacton erhalten werden kann. Die erhaltenen Erkenntnisse sind im größeren Zusammenhang der Photokatalyse und der effizienten Energieumwandlung im „grünen“ Lösungsmittel Wasser von Bedeutung.

Aus anwendungstechnischer Sicht ist die Wiederverwendbarkeit der Photosensibilisatoren ein weiterer wichtiger Punkt zur Etablierung dieser in der Photokatalyse oder auch Sensorik. Neben der Nutzung von heterogenen Katalysatoren wie beispielsweise Titandioxid-Nanopartikel, die zwar nach erfolgter Katalyse einfach abzutrennen sind, aber deren Variabilität der photochemischen Eigenschaften begrenzt sind, liegen die Vorteile des Ansatzes der Immobilisierung von homogenen Photokatalysatoren auf oder in einem inerten Trägermaterial in der Abstimmbarkeit des Katalysators an die benötigten Anforderungen.^[118,120,194,195] Diesen Ansatz verfolgend wurde in Kooperation mit der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin (BAM; Fachbereich 1.2 Biophotonik, [REDACTED], Dr. [REDACTED] und [REDACTED]) die Ruthenium-Pyren-Dyade $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phenpy})](\text{PF}_6)_2$ in Silica-Nanopartikel eingebaut. Erste Ergebnisse des immobilisierten Komplexes lassen auf eine effektive Sauerstoffabschirmung der Ruthenium-Pyren-Dyade unter Erhalt ihrer optischen Eigenschaften schließen (Abbildung 3.1, mittig). Eine spektroskopische Untersuchung des für die Immobilisierung benötigten PF_6 -Salzes der Dyade in Acetonitril ist im Anhang (Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3) beigefügt.

Innerhalb unserer Arbeitsgruppe wurde das Dyaden-Konzept der Rutheniumkomplexe noch weiterverfolgt. Während die erforderlichen mehrstufigen Synthesen dieser verbesserten bichromophoren Photokatalysatoren ihre breitere Anwendung verhindert, stellt ein auf Coulomb-Anziehung beruhender Ansatz eine neue Möglichkeit dar, Dyaden zeit- und ressourcenschonend herzustellen. Hierbei liegt keine kovalente Bindung zwischen den Chromophoren vor. Stattdessen wird eine räumliche Nähe durch Coulomb-Anziehung gegensätzlich geladener Einheiten erzeugt, welche in Kombination mit einem schnellen und quantitativen Energietransfer einen Dyadencharakter aufzeigen (Abbildung 3.1, rechts). Im Rahmen der entsprechenden Untersuchung hat [REDACTED] die sogenannten Coulomb-Dyaden vergleichend mit der kovalent verknüpften Ruthenium-Pyren-Dyade $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phenpy})]\text{Cl}_2$ auf ihre Energietransferkatalyse und Photostabilität in mehreren Photoxygenierungsreaktionen analysiert und sowie zur Maximierung der Quantenausbeute von Photoredox-Reaktionen eingesetzt. Durch die Kombination von Bestrahlungsexperimenten im Labormaßstab und mechanistischen Experimenten mit detaillierten spektroskopischen

Untersuchungen konnten somit tiefgreifende mechanistische Einblicke gewonnen werden, wobei die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten molekularen Dyaden als Referenzsubstanzen fungierten.^[115]

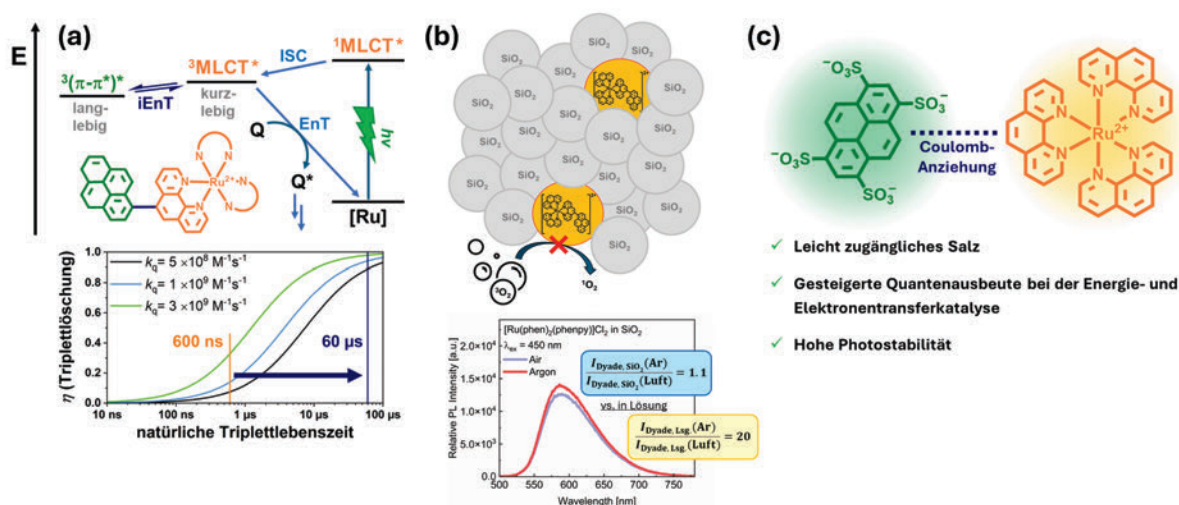


Abbildung 3.1: Überblick über die Teilprojekte zur Effizienzsteigerung von Rutheniumkomplexen im Lösungsmittel Wasser. Neben der Synthese und spektroskopischen Untersuchung wasserlöslicher, kovalent verknüpfter Ruthenium-Pyren-Dyaden (a)^[90] wird ein Ansatz zur Immobilisierung dieser Komplexe an Silica-Nanopartikeln verfolgt (b), sowie als Fortführung die vorteilhaften Eigenschaften der kovalenten Dyade durch Coulomb-Anziehung imitiert (c).^[115]

Publikation/Veröffentlichung

Water-soluble ruthenium complex-pyrene dyads with extended triplet lifetimes for efficient energy transfer applications

Autoren: Arne C. Sell, Julius C. Wetzel, Matthias Schmitz, A. Wouter Maijenburg, Georg Woltersdorf, Robert Naumann und Christoph Kerzig

Dalton Trans., **2022**, 51, 10799-10808. DOI: 10.1039/d2dt01157c

Autorenbeiträge: Arne C. Sell und Julius C. Wetzel synthetisierten die Dyaden, vermaßen und analysierten die Dyaden mit stationärer und zeitaufgelösten Absorptions- und Emissionsmethoden im Nanosekunden- bis Mikrosekunden-Bereich und führten bimolekulare Löschexperimente mit Sauerstoff und 5-(Pyren-1-yl)-1,10-phenanthrolin durch. Arne C. Sell führte die relative Sauerstoff-Quantenausbeutebestimmungen, die Anthracen-Aufwärtskonversion und den Lambert-Beer-Plot zusammen mit der jeweiligen Auswertung durch. Zudem führte Arne C. Sell die Temperatur- und pH-abhängige TA-Lebenszeit-Messung durch und wertete sie aus. Arne C. Sell und Matthias Schmitz führten die Photooxygenierung von 5-HMF durch und werteten diese aus. Robert Naumann führte die ultraschnellen transienten Absorptionsexperimente durch und analysierte die Ergebnisse. A. Wouter Maijenburg und Georg Woltersdorf stellten die Infrastruktur zur Verfügung. Christoph Kerzig konzipierte das Projekt,

führte die DFT-Berechnungen durch, gab Anleitung und schrieb den ersten Entwurf des Manuskripts mit Unterstützung von Arne C. Sell und Robert Naumann. Alle Autoren trugen zur Erstellung und Bearbeitung des Manuskripts und der ESI bei.

Cite this: *Dalton Trans.*, 2022, **51**, 10799

Water-soluble ruthenium complex-pyrene dyads with extended triplet lifetimes for efficient energy transfer applications†

Arne C. Sell,^a Julius C. Wetzel,^a Matthias Schmitz,^a A. Wouter Maijenburg,^b Georg Woltersdorf,^c Robert Naumann^{a,b} and Christoph Kerzig^{a*}

Long triplet lifetimes of excited photosensitizers are essential for efficient energy transfer reactions in water, given that the concentrations of dissolved oxygen and suitable acceptors in aqueous media are typically much lower than in organic solvents. Herein, we report the design, synthesis and photochemical characterization of two structurally related water-soluble ruthenium complex-based dyads decorated with a covalently attached pyrene chromophore. The triplet energy of the latter is slightly below that of the metal complex enabling a so-called triplet reservoir and excited-state lifetime extensions of up to two orders of magnitude. The diimine co-ligands, which can be modified easily, have a major impact on both the ultrafast intramolecular energy transfer (iEnT) kinetics upon excitation with visible light and the lifetime of the resulting long-lived pyrene triplet. The phenanthroline-containing dyad shows fast triplet pyrene formation (25 ps) and an exceptionally long triplet lifetime beyond 50 microseconds in neat water. The iEnT process via the Dexter mechanism is slower by a factor of two when bipyridine co-ligands are employed, which is rationalized by a poor orbital overlap. Both dyads are very efficient sensitizers for the formation of singlet oxygen in air-saturated water as well as for the bimolecular generation of anthracene triplets that are key intermediates in upconversion mechanisms. This is demonstrated by the 5-hydroxymethylfurfural oxidation, which yields completely different main products depending on the pH value of the aqueous solution, as an initial application-related experiment and by time-resolved spectroscopy. Our findings are important in the greater contexts of photocatalysis and energy conversion in the "green" solvent water.

Received 13th April 2022,
Accepted 13th June 2022

DOI: 10.1039/d2dt01157c

rsc.li/dalton

1 Introduction

Energy transfer photocatalysis^{1–5} and photon upconversion^{6–10} via sensitized triplet-triplet annihilation are emerging fields in photochemistry, both relying on photoexcited triplet states and the Dexter¹¹ exchange mechanism. Most of the applications in these fields are limited to organic solvents,¹² but in the context of sustainable chemistry it would be highly desirable to carry out photochemical reactions and energy conversion processes in the "green" solvent water.^{13–15} One reason for this situation is the lack of efficient photosensitizers (PS) for aqueous photochemistry. Several challenges including solubility issues,¹⁶

aggregation phenomena,^{17,18} too short excited-state lifetimes,^{19,20} weak visible-light absorptivity¹⁴ and (photo)stability²¹ problems have to be overcome when developing novel sensitizers for visible-light driven applications in aqueous media.

The famous water-soluble complex [Ru(bpy)₃]²⁺ (typically employed as its chloride salt; hereafter abbreviated as **Rubpy**) fulfills several of the above-mentioned criteria and has been used for numerous triplet-mediated photochemical applications in neat water.^{12,22–26} However, the lifetime of its triplet-excited MLCT state (~600 ns in deoxygenated water)²⁷ is not sufficiently long for several energy transfer reactions to be efficient (see Section S4.3 of the ESI† for details and kinetic simulations²⁸). This is due to the rather limited water solubility of potential (organic) energy acceptors and dissolved oxygen.^{27,29} Nevertheless, the basic **Rubpy** structure serves as an excellent starting point for optimizations given its other beneficial properties such as visible-light absorptivity up to ~550 nm and essentially quantitative intersystem crossing (ISC).³⁰

The concept of combining **Rubpy** with covalently attached organic chromophores has a rich history.^{31–41} The resulting so-called molecular dyads or bichromophores can be designed

^aDepartment of Chemistry, Johannes Gutenberg University Mainz, Duesbergweg 10-14, 55128 Mainz, Germany. E-mail: ckerzig@uni-mainz.de

^bCenter for Innovation Competence SiLi-Nano, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Karl-Freiherr-von-Fritsch-Straße 3, 06120 Halle, Germany

^cInstitute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, 06120 Halle, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2dt01157c>

such that they possess the desirable properties of both components simultaneously. Many **Rubpy**-arene dyads show room-temperature triplet lifetimes of several tens of microseconds,^{17,32–34,37,42} while maintaining all beneficial properties of the parent metal complex. Fast intramolecular triplet energy transfer (iEnT) processes from ³MLCT states to lower-lying organic chromophores, whose triplets are frequently long-lived owing to the lack of heavy atoms, are the reason for these lifetime extensions. For the dyads in which ³MLCT and organic triplet states are close in energy (triplet energy difference less than ~0.1 eV), iEnT can reversibly operate in both directions at room temperature, resulting in delayed ³MLCT emission with the same lifetime as the (dark) organic triplet. This triplet reservoir³⁹ behavior was most frequently observed for ruthenium complex-pyrene dyads (see left part of Fig. 1).^{29,31,39,42,43} Numerous of these dyads have been characterized over the past 30 years and the longest room-temperature triplet lifetime observed so far is about 150 μ s employing [Ru(5-pyrenyl-1,10-phenanthroline)₃]²⁺ (in MeCN; the hydrophobic complex is likely not even water-soluble upon counter-ion optimization).⁴² Several photochemical applications in the fields of sensing,^{44,45} photobiology⁴⁶ or photodynamic therapy³⁷ and photon upconversion^{29,47,48} were enabled by the extended triplet lifetimes of these dyads. However, essentially all of these molecular dyads have been prepared and optimized for applications in organic solvents.

We previously reported two water-soluble ruthenium complex-pyrene dyads with triplet lifetimes below 20 μ s and employed them for photon upconversion in water.²⁹ Aiming to obtain longer triplet lifetimes in water and the associated efficiency increases for energy transfer reactions, we developed water-soluble dyads with particular emphasis on the effect of the easily exchangeable diimine co-ligands while keeping the pyrene-decorated ligand identical. As we will show, using 1,10-

phenanthroline instead of 2,2'-bipyridine co-ligands improves both the rate constant of the poorly understood ultrafast iEnT^{17,43,49,50} and the lifetime of the resulting pyrene-localized triplet significantly. The novel phenanthroline-containing dyad possesses triplet lifetimes of about 60 μ s in aqueous solution. This dyad significantly outperforms conventional **Rubpy** in EnT test reactions as demonstrated by a singlet oxygen assay and time-resolved experiments with an anthracene-based reference acceptor.

2 Results and discussion

Guided by previous studies on ruthenium-containing complexes and dyads as well as concomitant observations on their solubility properties,^{17,29,43} we decided to omit spacers or bridges between the diimine and pyrene moieties to keep the hydrophobic parts of the dyads as small as possible. With the same reasoning, we used only one pyrene chromophore per dyad. The 5-(pyren-1-yl)-1,10-phenanthroline ligand (initially prepared by Castellano)⁴² (**Py**, see Fig. 1) synthesized through a Suzuki coupling reaction was our choice in which a conventional diimine ligand is directly connected to pyrene. By keeping this pyrene-containing ligand constant and using two different and easily accessible ruthenium complex precursors, we obtained the two dyads shown in Fig. 1, either containing 2,2'-bipyridine (**RubpyPy**; this complex has already been prepared with PF₆ counter anions and spectroscopically characterized in acetonitrile⁴³) or 1,10-phenanthroline (**RuphenPy**) co-ligands. As we found, the hexafluorophosphate salts of both dyads that are directly obtained from the reaction mixtures are poorly water-soluble. We therefore converted the dyads into their chloride salts, which are perfectly soluble for all spectroscopic measurements and applications presented herein. All

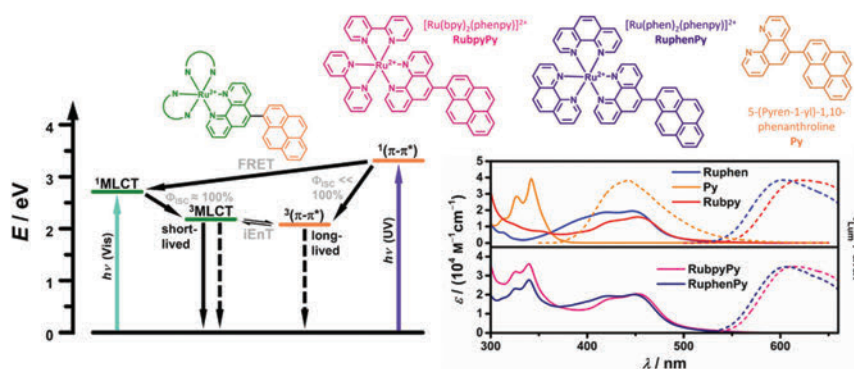


Fig. 1 Molecular structures and abbreviations of the key molecules under study, simplified energy diagram demonstrating the advantages of ruthenium complex-pyrene dyads as well as corresponding UV-Vis absorption and normalized emission spectra. Spectra of the dyads and reference complexes (as chloride salts) were recorded in Milli-Q water, whereas acetonitrile (MeCN) was employed for the pyrene-containing ligand. Further explanations are given in the text.

synthetic procedures and characterization data can be found in Section S2 of the ESI,† including NMR, HRMS and HPLC analyses of both dyads.

2.1 Steady-state absorption and emission properties

The right part of Fig. 1 collates UV-Vis absorption (solid lines) and emission (dashed lines) spectra of both dyads and those of the reference compounds **Rubpy**, **Ruphen** ($[\text{Ru}(\text{phen})_3]^{2+}$) as well as the free ligand **Py**. The UV-Vis spectra of the dyads are virtually a superposition of the respective reference spectra, clearly indicating the presence of the two individual (ground state) chromophores in **RubpyPy** and **RuphenPy**. Selective excitation of the $^1\text{MLCT}$ absorption band at 447 nm results in characteristic $^3\text{MLCT}$ phosphorescence bands³⁰ in the orange-red region of the spectrum for all Ru-containing compounds. In line with previous reports,^{51,52} the **Ruphen** emission spectrum ($\lambda_{\text{max}} \sim 592$ nm) is blue-shifted by about 15 nm compared to that of **Rubpy** ($\lambda_{\text{max}} \sim 608$ nm), owing to a minor triplet energy difference (**Rubpy**, 2.12 eV; **Ruphen**, 2.19 eV).⁵¹ The emission maxima observed for the dyads are in-between these two extremes with the **RuphenPy** and **RubpyPy** spectra resembling that of **Ruphen** and **Rubpy**, respectively (compare, lower right part of Fig. 1 and Fig. S3†). Hence, the co-ligands in the dyads modify the $^3\text{MLCT}$ energy slightly,⁵² which can have a major impact on excited state equilibria and triplet state lifetimes.²⁹

The ligand **Py** shows intense blue fluorescence upon excitation at the fine-structured pyrene $^1(\pi-\pi^*)$ absorption band⁵³ at 342 nm. Compared to conventional pyrene,⁵³ the fluorescence spectrum of **Py** possesses a ~ 50 nm red-shift and does not show a vibrational structure, which is most likely due to strong (excited state) electronic coupling with the phenanthroline moiety⁴³ and the presence of different excited-state conformers at room temperature. The excited singlet state energy obtained from the intersection of absorption and emission spectra (Fig. 1, lower right part) amounts to 3.29 eV for **Py** in MeCN. Based on the quenching studies presented in the next paragraph, the triplet energy of **Py** is expected to be very similar to that of pyrene in polar solvents (2.09 eV).⁵³ The intense fluorescence of the free ligand implies rather inefficient direct triplet formation *via* ISC. In contrast, excitation of the pyrene unit in the dyad **RuphenPy** exclusively results in MLCT phosphorescence (Fig. S2†), indicating efficient **Py** fluorescence quenching through the Förster resonance energy transfer (FRET, see Fig. 1). Hence, the formation of the lowest pyrene-localized triplet in the dyads has to be highly efficient regardless of the excitation wavelength, which is substantiated by observations that were made for related bichromophores.^{54,55} The excited state energies and other pertinent properties of our key compounds mentioned in this section are summarized in the energy diagram in Fig. 1.

2.2 Intramolecular energy transfer and DFT calculations

Intramolecular EnT (iEnT) processes through the Dexter exchange mechanism between two covalently connected chromophores have been studied in several cases,^{56–63} but

the exact factors governing the actual EnT rate constants seem to be less clearly understood than for conventional electron transfer reactions. Specifically, energy transfer time constants between 4 ps and several tens of nanoseconds were reported for bichromophores containing metal complex sensitizers and covalently attached arene moieties.^{17,43,49,50} To demonstrate the feasibility of the anticipated iEnT in the dyads and in order to substantiate the triplet energy ordering presented in Fig. 1, we started with studies on the bimolecular EnT using excited **Rubpy** or **Ruphen** as triplet energy donor and the **Py** ligand as acceptor (in MeCN for solubility reasons). The characteristic spectroscopic signatures of the pyrene triplet with maxima at 415 nm and 515 nm^{43,53,64} were observed in the transient absorption (TA) spectra right after intermolecular quenching of the excited metal complexes (see ESI, Fig. S8†). These results clearly confirm the anticipated EnT between the two chromophores. The observed EnT rate constants for $^3\text{Rubpy}$ and $^3\text{Ruphen}$ are $1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $3.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectively (see ESI, Fig. S8†). These rate constants close to the diffusion limit are in line with a moderate driving force for the EnT process and with the slightly higher triplet energy of **Ruphen** compared to **Rubpy** (see Section 2.1).

Having established the general EnT feasibility of our system, we now turn to ultrafast transient absorption spectroscopy (fs-TAS) experiments with our dyads in deoxygenated water. We selectively excited the metal complex part of the dyads at the blue edge of the MLCT absorption band with a frequency-doubled Ti:sapphire laser (400 nm) generating pulses of ~ 35 fs duration (experimental details are given in Section S4.2†). To avoid the accumulation of potential self-quenching products and aggregation phenomena, which might occur at higher concentrations, we used a standardized dyad concentration of 0.1 mM, resulting in a rather low optical density at the excitation wavelength. Initial control experiments under our conditions with the reference complexes **Rubpy** and **Ruphen** established essentially instantaneous formation (within less than 300 fs) of the $^3\text{MLCT}$ signatures in the TA spectra, *i.e.* ground state bleaches in the blue spectral region and positive TA signals in the near UV,^{65,66} which persist on the timescale of the fs-TAS experiments (see ESI, Fig. S9–S13†). Practically identical TA spectra were observed upon excitation of the dyads after short delay times (*e.g.* 2 ps, see Fig. 2a) indicating initial $^3\text{MLCT}$ formation as in the reference compounds. Following $^3\text{MLCT}$ formation, we observed a gradual conversion of the $^3\text{MLCT}$ TA spectra to $^3\text{pyrene-like}$ TA spectra for both dyads on a timescale of a few hundreds of picoseconds (Fig. 2a). A kinetic analysis at two characteristic wavelengths, namely at the maximum of the $^3\text{pyrene}$ absorption band (420 nm) and very close to the isosbestic point of the respective Ru complex ground state and its $^3\text{MLCT}$ (490 nm or 500 nm), allowed us to extract the iEnT time constants in a straightforward way (Fig. 2b). They amount to 46 ps and 25 ps for **RubpyPy** and **RuphenPy**, respectively. More sophisticated global kinetic analyses gave identical qualitative results and very similar iEnT rates. We, therefore, decided to

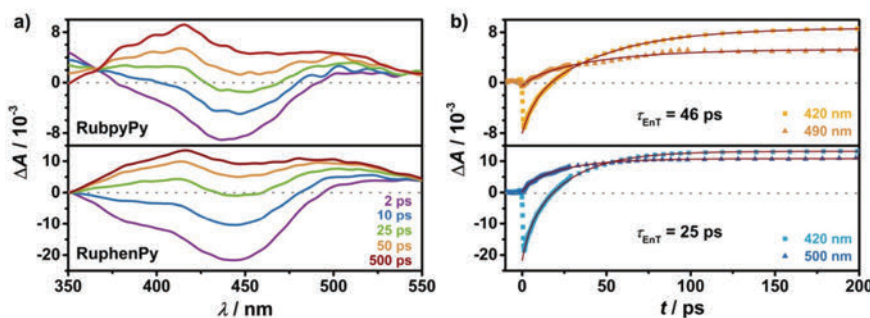


Fig. 2 Ultrafast transient absorption investigations on **RubpyPy** (top) and **RuphenPy** (bottom) in Ar-saturated aqueous solution (0.1 mM) revealing the initial formation of the $^3\text{MLCT}$ followed by the fast generation of the pyrene triplet through intramolecular EnT. (a) Transient absorption spectra upon excitation with 400 nm laser pulses of ca. 35 fs duration (500 nJ per pulse). (b) Corresponding transient absorption traces at 420 nm and 490 nm/500 nm. The shown EnT time constants τ_{EnT} are obtained from the slower component of the best-fit functions ($a e^{-t/\tau_1} + b e^{-t/\tau_2}$, solid red lines) overlaid on the data. The (minor) faster component (~ 7 and ~ 4 ps, respectively) is mainly attributed to vibrational cooling. For further explanations and the best-fit parameters, see text and Section S4.2 of the ESI.†

follow the principle of Occam's razor by presenting and analyzing the data as shown in Fig. 2.

Both reference compounds possess diimine ligands lacking bulky groups and clear MLCT states with localized radical anions that are accessible by the energy acceptor. The orbital overlap being essential for the bimolecular EnT reactions and their kinetics is, therefore, regarded to be very similar for the abovementioned bimolecular reference reactions. In contrast, orbital overlap considerations for the dyads could eventually explain the much faster iEnT observed for **RuphenPy**. DFT calculations (see Section S1 of the ESI† for details) on both dyads in their singlet ground states and triplet states were carried out. We speculate that (i) the ruthenium complex-localized LUMOs owing to its key contribution to the locally excited MLCT states (responsible for the coordinated "diimine radical anions") and (ii) the spin densities of the pyrene-localized lowest triplets are indicative for the orbital overlap between the diimine moiety (donor) with the adjacent pyrene (acceptor). These computational results have the advantage that they are easily accessible through rather conventional calculations and do not rely on time-consuming excited-state optimizations. The spin densities of the acceptor triplet are essentially identical for both dyads (Fig. 3). The diimine-localized LUMOs, however, differ significantly. The pertinent orbital coefficients at the phenanthroline covalently connected to the pyrene chromophore are almost twice as high for **RuphenPy** (highlighted with an arrow) compared to those for **RubpyPy**, as full population analyses revealed. This more pronounced co-ligand localized LUMO in **RubpyPy** and the resulting poor donor-acceptor orbital overlap provides a plausible explanation for the slower iEnT kinetics measured for the bipyridine-containing dyad. Moreover, the angles between the two planar systems in the **Py** ligand are important for the orbital interactions. These (computed) angles are identical for the dyads within the experimental error, both in the ground (**RubpyPy**, 57° ;

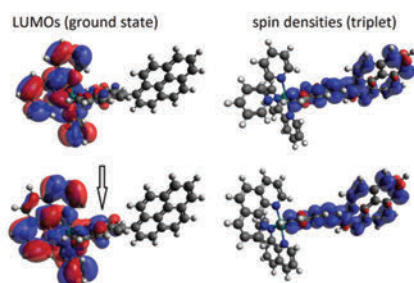


Fig. 3 Calculated structures of **RubpyPy** (upper row) and **RuphenPy** (lower row) at the B3LYP/LANL2DZ level of theory, together with the visualized orbital coefficients (identical isovalues for both dyads) of the LUMOs (left) and computed spin densities of the lowest triplet states (right). See text and ESI (Section S1†) for details.

RuphenPy, 58°) and in the triplet (**RubpyPy**, 43° ; **RuphenPy**, 42°) states.

In structurally related dyads with 2-(1-pyrenyl)-1*H*-imidazo [4,5-*f*] [1,10]-phenanthroline (ippy) ligands, triplet pyrene formation occurs on a very similar timescale as observed for **RuphenPy**.⁶⁷ This process is largely independent of the diimine co-ligand, suggesting a different excited-state landscape as for our dyads owing to theippy ligand.

The results of this section clearly demonstrate that ultrafast iEnT takes place in our dyads and that the co-ligands could indeed have a pronounced effect on the energy transfer kinetics in molecular systems, which could be useful for the further development of molecular communication and optoelectronics. Donor-acceptor orbital interactions might provide an explanation for the divergent iEnT kinetics, whereas the thermodynamic driving force seems to be the key parameter for the bimolecular reference EnT systems.

2.3 Excited-state lifetime extension exploiting the triplet reservoir effect

Additional transient absorption and time-resolved emission studies on a longer timescale as in the preceding section are required to characterize the product of the ultrafast iEnT in detail. Nanosecond laser flash photolysis (LFP) with green pulses (532 nm) of ~ 10 ns duration was carried out for this purpose (see Sections S1 and S4.1 of the ESI† for details). Fig. 4 juxtaposes the transient absorption and emission properties of the dyads and reference compounds upon selective MLCT excitation on a nanosecond to microsecond timescale. The TA spectra obtained right after the laser pulse look almost identical as the corresponding fs-TAS spectra recorded for the four compounds under study in the spectral range between 375 nm and 550 nm (compare, Fig. 2, 4 and S11†), confirming the formation of $^3\text{MLCT}$ (reference compounds) and $^3\text{pyrene}$ (dyads) states. Compared to the fs-TAS spectra, the LFP TA spectra allow us to record reliable signals in an extended spectral window, i.e. down to 300 nm and up to 700 nm. The spectra in Fig. 4 thus reveal further characteristic $^3\text{MLCT}$ absorption bands for the reference complexes in the UV region and a pronounced bleach for both dyads centered at ~ 340 nm. This bleach strongly resembles the UV-Vis spectrum of **Py** (Fig. 1), so it provides further evidence for the $^3\text{pyrene}$ nature of the observed excited state. Moreover, weak negative signals (reference compounds) or local minima (dyads) in the red can be observed in the TA spectra, which have to originate from emission because the ground states do not absorb in this spectral region. Both dyad TA spectra are completely identical and we regard this observation as clear evidence for purely pyrene-localized triplets with the $^3\text{MLCT}$ admixtures being below 5%.

Time-resolved LFP measurements on Ar-saturated aqueous solutions are displayed in the right part of Fig. 4 (panels e–h)) and the selected detection wavelengths are indicated in the corresponding TA spectra. For all Ru-containing compounds, respective MLCT luminescence and excited-state absorption signals decay with the very same time constants, taking the experimental error ($\pm 5\%$) into account. While this is the common behavior for the reference compounds, it implies reversibility of the iEnT processes in the two dyads. The TA signals decay monoexponentially with identical lifetimes at different detection wavelengths (Fig. S4†). The time-resolved emission trace for the dyad **RuphenPy**, however, shows an additional weak and short-lived ($1.4 \mu\text{s}$) component (see panel (h) in Fig. 4). Similar observations were made for other pyrene-containing dyads^{37,43} and we conclude that this minor component (less than 0.5% in a bi-exponential fit) does not negatively affect the performance of this dyad in the application-related experiments of the next section. The observed room-temperature (20°C) excited-state lifetimes under the conditions of Fig. 4 are $14.5 \mu\text{s}$ and $52.6 \mu\text{s}$ for **RubpyPy** and **RuphenPy**, respectively. This is remarkably long considering that the value obtained for **RuphenPy** is (i) higher than that of **Rubpy** ($0.6 \mu\text{s}$)²⁷ by about two orders of magnitude and (ii) comparable to measured triplet lifetimes for some isolated pyrene derivatives in water^{24,64,68} and organic solvents.⁶⁹ Our lifetime measurements were carried out at low laser intensities to keep the excited-state concentrations low, which in turn reduces the probability of self-quenching. Only the long-lived $^3\text{RuphenPy}$ shows slightly longer room-temperature triplet lifetimes in more diluted solution (approaching $60 \mu\text{s}$, see Fig. S5†), but we did not investigate these self-quenching phenomena in more detail as they are tricky to characterize

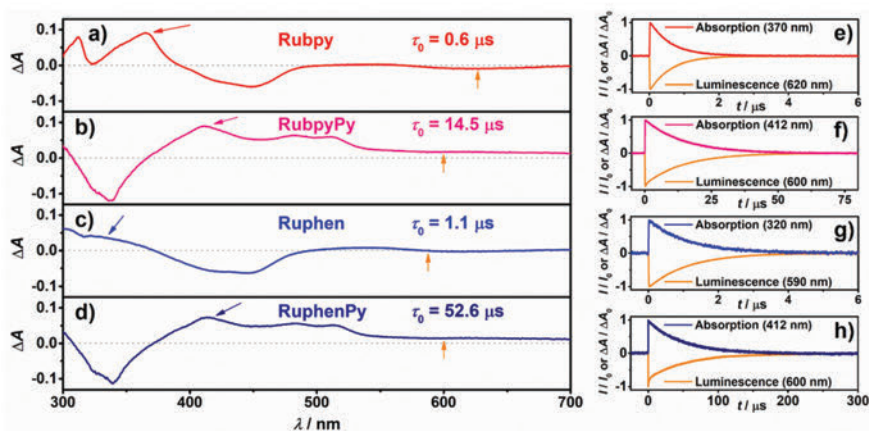


Fig. 4 Excited-state properties of the sensitizers ($30 \mu\text{M}$) in Ar-saturated aqueous solution (**Rubpy**, panels (a and e); **RubpyPy**, panels (b and f); **Ruphen**, panels (c and g); **RuphenPy**, panels (d and h)) upon excitation with green (532 nm) laser pulses of ca. 10 ns duration. Panels (a–d) contain transient absorption spectra (immediately following excitation with ~ 20 mJ pulses and time-integrated over 100 ns). Arrows indicate the detection wavelengths for the kinetic measurements (with laser pulse energies of ~ 15 mJ) shown in panels (e–h). For further explanations, see text.

owing to the inherently weak signals at low ground and excited state concentrations. Interestingly, **RuphenPy** possesses a very pronounced temperature dependence (Fig. S5†) of its triplet lifetime with monoexponential time constants ranging from 113 μ s (5 $^{\circ}$ C) to 4 μ s (70 $^{\circ}$ C). Hence, **RuphenPy** might well be developed into a probe for emission lifetime imaging microscopy in aqueous media. All results presented in this section are in agreement with fast excited-state equilibria between 3 MLCT and 3 pyrene in the water-soluble dyads.^{29,34,35,39} The variation of the 3 MLCT energy by different diimine co-ligands (compare, MLCT emission spectra in Fig. 1 and S3†) allows us to modify the excited-state equilibrium drastically, resulting in outstanding triplet lifetimes for **RuphenPy** in neat water.

2.4 Intermolecular energy transfer reactions and photochemical applications

Having characterized the photophysical processes and the long-lived excited states in our dyads, we now turn to studies on quenching by dissolved oxygen and application-related experiments. Quenching of the triplet-excited reference compounds by dissolved oxygen in air-saturated water (0.27 mM O₂ in neat water at 25 $^{\circ}$ C)⁵³ occurs with ~33% (**Rubpy**) and ~50% (**Ruphen**) efficiency (η_{air}) as displayed in Fig. 5a. These values were obtained by comparing the emission intensities in Ar- and air-saturated solutions, and they agree well with literature data.^{27,29,70,71} The actual quantum yields of singlet oxygen formation (ϕ_{Δ}) amount to ~20%⁷⁰ and ~25%⁷¹ for **Rubpy** and **Ruphen**, respectively. This discrepancy between η_{air} and ϕ_{Δ} is probably due to the formation of other reactive oxygen species such as the superoxide radical anion produced *via* photo-induced electron transfer. Owing to the long triplet lifetime of

the dyads, oxygen quenching is almost quantitative with η_{air} values of 87% (**RubpyPy**) and 95% (**RuphenPy**). In addition to η_{air} , we defined the parameter $I_{\text{Ar}}/I_{\text{air}}$ for each complex (Fig. 5a), which is characteristic for the sensitivity of oxygen probes.^{29,44,72}

As a result of the low quantum yield of singlet oxygen's phosphorescence in water,⁷³ accurate direct determinations of ϕ_{Δ} for our sensitizers are particularly challenging. Therefore, we searched for a reliable singlet oxygen assay⁷⁴ and regarded the imidazole plus *p*-nitrosodimethylaniline (Imd/RNO) method⁷⁵ initially developed by Kraljić and El Mohsni⁷⁶ as most promising for our aqueous system. The Imd/RNO method relies on the RNO bleaching as observable and this bleaching is caused by the reaction sequence summarized in Fig. 5b. Singlet oxygen produced *via* sensitization selectively reacts with excess Imd and the resulting trans-annular peroxide intermediate oxidizes RNO, which has an intense absorption band peaking at 440 nm. This method was even successfully used for quantitative ϕ_{Δ} measurements in neutral water⁷⁵ and our control experiments (Section S5.1†) are in line with the proposed reaction mechanism. Anthracene derivatives are typical singlet oxygen scavengers because of their efficient endoperoxide formation reactions,^{40,74,77} but they are not applicable for reliable singlet oxygen formation studies in our system as they undergo competing energy transfer reactions with our sensitizers²⁹ (see also Fig. 7). Importantly, the Imd/RNO method does not suffer from such mechanistic ambiguities as the triplet energy of Imd⁵³ is much higher than that of our sensitizers. Under our standardized conditions (10 μ M of the sensitizer) upon green (525 nm) LED excitation, the slope of the RNO bleaching reflecting the (relative) singlet oxygen formation efficiencies is slightly lower for **Ruphen** ($\phi_{\Delta} \sim 25\%$)

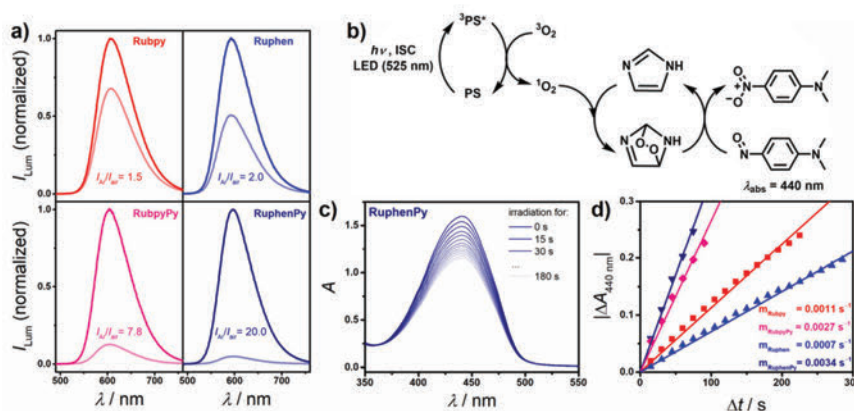


Fig. 5 (a) Emission-quenching of the sensitizers (30 μ M) by dissolved oxygen obtained from measurements in Ar- and air-saturated aqueous solution upon excitation with green (532 nm) laser pulses (~35 mJ). Panels (b–d) show the Imd/RNO method for singlet oxygen detection in aqueous solution. (b) Singlet oxygen production with a photosensitizer (PS) and subsequent capture and bleaching of RNO; (c) photosensitized RNO (initial concentration, 40 μ M) bleaching measurement in the presence of imidazole (8 mM) and **RuphenPy** (10 μ M) in 10 mM phosphate buffer (pH 7.2) upon LED irradiation at 525 nm; (d) RNO bleaching at 440 nm as a function of illumination time with **Rubpy** (■), **Ruphen** (▲), **RubpyPy** (◆) and **RuphenPy** (▼) as sensitizers. Further details are given in the text and in Section S5.1†

compared to **Rubpy** ($\phi_{\Delta} \sim 20\%$). We attribute this effect to the higher molar absorption coefficients of **Rubpy** in the emission wavelength range of the employed LED (the LED emission spectrum can be found in Fig. S19†). The RNO bleaching is much faster in the presence of our dyads (Fig. 5d and S15†) indicating a substantial ϕ_{Δ} increase. Taking the slope of the RNO bleaching with **Rubpy** as internal reference, we found ϕ_{Δ} values of $\sim 50\%$ for **RubpyPy** and $\sim 60\%$ for **RuphenPy**. We regard these values as lower limits given that both dyads absorb the LED light slightly less efficiently when compared to **Rubpy**. Such high ϕ_{Δ} values as observed for the dyads in air-saturated water (0.27 mM dissolved O_2)⁵³ would not even be possible for the reference compounds under oxygen-saturated conditions (1.27 mM dissolved O_2).⁵³ Consequently, the results of Fig. 5 highlight the importance of the long excited-state lifetimes of the water-soluble ruthenium complex-pyrene dyads under study.

Encouraged by the outstanding singlet oxygen sensitization properties of **RuphenPy**, we employed this dyad as photocatalyst for a lab-scale test reaction. We have chosen 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) as substrate. This compound is among the most promising platform chemicals accessible from sugars^{78,79} and its oxidation with singlet oxygen produced at an O_2 pressure of up to 17 bar is known to yield the important C_1 building block formic acid (which significantly lowers the pH in the course of the reaction) and the unsaturated lactone 5-hydroxy-5-(hydroxymethyl)furan-2(5H)-one⁸⁰ – an interesting intermediate for the synthesis of sustainable polymers.⁸¹ To test whether this reaction can be carried out with **RuphenPy** (0.2 mol%) in air-saturated water (1 bar), we irradiated an aqueous 5-HMF (30 mM) solution with green light under a continuous air flow (batch conditions, see ESI Section S5.2† for details). Employing quantitative 1H NMR spectroscopy as analytical tool, we observed a 5-HMF conversion of 85% and a yield of 80% for both stoichiometrically formed main products after 9 hours of irradiation (Fig. 6, red spectrum). Control reactions indicate that both light and the photocatalyst are essential for the reaction to proceed. This high selectivity and the impressive turnover number of 400 clearly demonstrate that our method with a tailor-made catalyst has the potential to be developed into a useful reaction protocol for the formation of value-added products from renewable starting materials in neat water.

As we found by pH-dependent TA experiments (ESI, Fig. S6†), **RuphenPy** is not only stable and highly photoactive in neutral and acidic water (*i.e.* under the pH conditions as in the red spectrum of Fig. 6), but also in strongly alkaline solution. This prompted us to investigate the 5-HMF photooxidation at basic pH as well. Under these conditions, we observed a similar 5-HMF conversion and formic acid yield as in neutral-to-acidic solution. However, we could neither detect the lactone nor any other clearly observable C_5 product, probably due to several oligomerization and/or decomposition products (indicated by gray boxes in the dark blue spectrum in Fig. 6). Ice-bath cooling of the reaction flask under otherwise identical conditions allowed us to obtain NMR spectra with

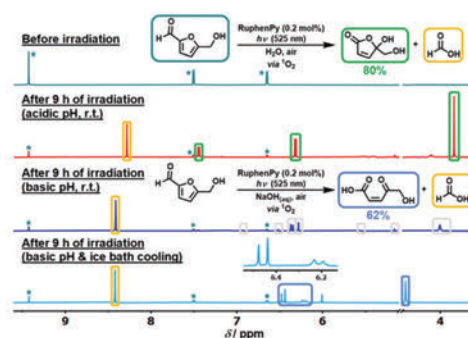


Fig. 6 1H NMR spectra displaying the oxidation of 5-HMF (30 mM) in air-saturated water with **RuphenPy** as sensitizer (0.2 mol%) before and after 9 h of irradiation with color-coded peaks of key species. The solution was irradiated with a 525 nm LED and the conversion was quantified using sodium acetate as internal reference (10 mM). An unsaturated lactone is the main product in neutral-to-acidic solution (red spectrum), whereas the ring-opening product is formed in alkaline water (blue spectra). Oligomerization of the latter product can be suppressed by ice-bath cooling of the reaction flask. See text and ESI (Section S5.2†) for details and further explanations.

well-defined product signals (light blue spectrum in Fig. 6 and spectra in Fig. S18†). We identified the reactive and highly useful ring-opening product (*Z*)-5-hydroxy-4-keto-2-pentenoic acid as main product (62% yield, further details are given in Section S5.2†) without the need of an intermediate lactone purification step prior to ring opening.^{80–82} Hence, selectively switching between two main products simply by changing the pH value is possible for the 5-HMF oxidation in water, highlighting one further advantage of using the green solvent water and tailor-made photocatalysts. Nevertheless, this promising photocatalytic oxidation requires further investigation and optimization.

Finally, we turn to studies on photon upconversion *via* sensitized triplet-triplet annihilation (sTTA), which represents another photochemical application relying on tailor-made sensitizers,^{83–86} in particular in aqueous solution where pronounced solubility and aggregation issues can arise.^{29,87} We selected the protonated form of 9-(methylaminomethyl)anthracene (MAMA, see Fig. 7 for its structure) as water-soluble reference annihilator because its triplet state properties and its upconversion performance have already been studied in detail.²⁹ At a standardized sensitizer absorption at the laser wavelength 532 nm and a MAMA concentration as low as 0.1 mM, we analyzed emission quenching and MAMA triplet formation (transient absorption signal at 425 nm, see Fig. 7 and S7†) with all four sensitizers under study. Both time-resolved emission studies (600 nm) and transient absorption measurements (at 425 nm, see Fig. S7a†) gave very similar results for the respective k_{EnT} rate constant and consequently they were averaged for each sensitizer. The estimated k_{EnT} values from these two-point measurements (τ_0 and $\tau_{0.1 \text{ mM}}$) are

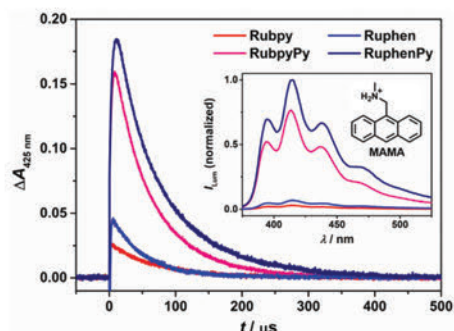


Fig. 7 Inter-molecular energy transfer and photon upconversion in deoxygenated water at pH 2.0 using a pulsed laser for excitation at 532 nm. Main plot, MAMA (0.1 mM) triplet formation and decay with the four different sensitizers. For all experiments, the initial absorbance (0.021 cm^{-1}) of the respective sensitizer at 532 nm and the laser intensity ($\sim 35 \text{ mJ}$) were identical. Inset, time-integrated (over 500 μs starting 20 μs after the laser pulse) upconverted emission under the conditions of the main plot.

as follows with the calculated quenching efficiencies given in brackets: $3.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (RuphenPy, 95%), $3.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (RubpyPy, 82%), $2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Ruphen, 19%), $2.2 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Rubpy, 12%). Practically identical ratios as for the calculated quenching efficiencies were found for the amplitudes of the MAMA triplet absorption at 425 nm (Fig. 7, main plot). We regard these observations as evidence (i) for EnT being the only quenching pathway and (ii) for the absence of detrimental aggregation-induced (self-)quenching phenomena with our dyads. Additional time-gated emission spectra for our upconversion systems with identical detection settings and intensities of the exciting 532 nm laser pulses are displayed in the inset of Fig. 7. The upconverted fine-structured emission band of $^1\text{MAMA}^*$ resulting from the sTTA reaction sequence is clearly observable in all cases. Owing to the bimolecular nature of the TTA process,^{6,88} the upconversion signal intensity differences (Fig. 7, inset) are more pronounced than observed for the MAMA triplet absorption (Fig. 7, main plot). Under our conditions, the dyad-containing upconversion systems outperform those with the reference complexes by at least one order of magnitude. The long triplet lifetimes of the novel ruthenium complex-pyrene dyads, combined with their high EnT rate constants, are therefore highly beneficial for aqueous photon upconversion systems. The use of molecular dyads as sensitizers might help overcome inherent efficiency problems of upconversion systems in neat water, as we have shown with the results of this paragraph.

3 Conclusions

As has emerged from this study, easily accessible ruthenium complex-pyrene dyads can be tailored for very long triplet state

lifetimes while maintaining sufficient water-solubility for several light-driven applications including sensing of dissolved oxygen, singlet oxygen formation, energy transfer catalysis as well as photon upconversion. Long lifetimes of photoexcited triplets are particularly crucial for high quantum yields of energy transfer reactions in the “green” solvent water and molecular dyads clearly have the potential to act as efficient catalysts for sensitized photoreactions and phenomena in aqueous environments. We anticipate that our findings will contribute to the further development of photocatalysis in aqueous media. Being precious ruthenium photosensitizers, our water-soluble dyads cannot be regarded as ideal compounds in the context of sustainable chemistry. Nevertheless, our results – in particular those regarding the co-ligand effect – will certainly be important for the development of more sustainable dyads or light-harvesting systems based on earth-abundant metals, given the current surge of interest in more sustainable photoactive complexes.^{84,89–92}

Author contributions

A. C. S., J. C. W. and M. S. carried out experimental work, prepared the dyads, designed most photochemical studies and analyzed raw data sets. R. N. carried out the ultrafast transient absorption experiments and analyzed the results. A. W. M. and G. W. provided infrastructure. C. K. conceived the project, carried out the DFT calculations, provided guidance and wrote the initial draft of the manuscript with input from A. C. S. and R. N. All authors contributed to the writing and editing of the manuscript and the ESI.†

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

We acknowledge generous financial support from the JGU Mainz, SusInnoScience and the German Research Foundation (DFG, grant number KE 2313/3-1). C. K. is grateful to the Chemical Industry Funds for a Liebig fellowship. We thank Dr Christopher Kampf for recording mass spectra and Winald R. Kitzmann as well as Dimitri Zorn for carrying out the HPLC analyses. We would also like to thank Prof. Dr Katja Heinze for allowing us to use her analytical equipment. We thank Dr Jens Lange (Uni Halle) for experimental support (ultrafast spectroscopy).

Notes and references

- 1 F. Strieth-Kalthoff and F. Glorius, *Chem*, 2020, **6**, 1888–1903.

- 2 Q. Zhou, Y. Zou, L. Lu and W. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, **58**, 1586–1604.
- 3 J. Großkopf, T. Kratz, T. Rigotti and T. Bach, *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 1626–1653.
- 4 T. Neveselý, M. Wienhold, J. J. Molloy and R. Gilmour, *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 2650–2694.
- 5 F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer and F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 7190–7202.
- 6 T. N. Singh-Rachford and F. N. Castellano, *Coord. Chem. Rev.*, 2010, **254**, 2560–2573.
- 7 P. Bhamoria, H. Bildirir and K. Moth-Poulsen, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 6529–6554.
- 8 V. Gray, K. Moth-Poulsen, B. Albinsson and M. Abrahamsson, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **362**, 54–71.
- 9 N. Yanai and N. Kimizuka, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 2487–2495.
- 10 J. Zhao, S. Ji and H. Guo, *RSC Adv.*, 2011, **1**, 937–950.
- 11 T. Miyakawa and D. L. Dexter, *Phys. Rev. B: Solid State*, 1970, **1**, 2961–2969.
- 12 S. Barata-Vallejo, D. E. Yerien and A. Postigo, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 10016–10047.
- 13 M. Cortes-Clerget, J. Yu, J. R. A. Kincaid, P. Walde, F. Gallou and B. H. Lipshutz, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 4237–4266.
- 14 M.-S. Bertrams and C. Kerzig, *Chem. Commun.*, 2021, **57**, 6752–6755.
- 15 C. Capello, U. Fischer and K. Hungerbühler, *Green Chem.*, 2007, **9**, 927–934.
- 16 D. Jespersen, B. Keen, J. I. Day, A. Singh, J. Briles, D. Mullins and J. D. Weaver, *Org. Process Res. Dev.*, 2019, **23**, 1087–1095.
- 17 S. Neumann, O. S. Wenger and C. Kerzig, *Chem. – Eur. J.*, 2021, **27**, 4115–4123.
- 18 V. Grande, B. Soberats, S. Herbst, V. Stepanenko and F. Würthner, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 6904–6911.
- 19 C. E. McCusker and F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 8114–8120.
- 20 P. Herr, F. Glaser, L. A. Büldt, C. B. Larsen and O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 14394–14402.
- 21 P. Domingo-Legarda, A. Casado-Sánchez, L. Marzo, J. Alemán and S. Cabrera, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 13845–13857.
- 22 R. Naumann, C. Kerzig and M. Goetz, *Chem. Sci.*, 2017, **8**, 7510–7520.
- 23 R. Naumann and M. Goetz, *Green Chem.*, 2019, **21**, 4470–4474.
- 24 K. A. El Roz and F. N. Castellano, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 11705–11708.
- 25 B. Limburg, E. Bouwman and S. Bonnet, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 5273–5284.
- 26 K. Sun, Q.-Y. Lv, X.-L. Chen, L.-B. Qu and B. Yu, *Green Chem.*, 2021, **23**, 232–248.
- 27 K. J. Morris, M. S. Roach, W. Xu, J. N. Demas and B. A. DeGraff, *Anal. Chem.*, 2007, **79**, 9310–9314.
- 28 F. Glaser, C. Kerzig and O. S. Wenger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2020, **59**, 10266–10284.
- 29 C. Kerzig and O. S. Wenger, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 6670–6678.
- 30 S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini and V. Balzani, in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I*, ed. V. Balzani and S. Campagna, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007, vol. 280, pp. 117–214.
- 31 W. E. Ford and M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 2917–2920.
- 32 G. J. Wilson, W. H. F. Sasse and A. W.-H. Mau, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **250**, 583–588.
- 33 J. A. Simon, S. L. Curry, R. H. Schmehl, T. R. Schatz, P. Piotrowiak, X. Jin and R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 11012–11022.
- 34 A. Harriman, M. Hissler, A. Khatyr and R. Ziessel, *Chem. Commun.*, 1999, 735–736.
- 35 D. S. Tyson and F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 10955–10960.
- 36 N. D. McClenaghan, Y. Leydet, B. Maubert, M. T. Indelli and S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 1336–1350.
- 37 M. Stephenson, C. Reichardt, M. Pinto, M. Wächter, T. Sainuddin, G. Shi, H. Yin, S. Monro, E. Sampson, B. Dietzek and S. A. McFarland, *J. Phys. Chem. A*, 2014, **118**, 10507–10521.
- 38 F. N. Castellano, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 828–839.
- 39 A. J. Howarth, M. B. Majewski and M. O. Wolf, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **282–283**, 139–149.
- 40 Y. Yang, J. Brückmann, W. Frey, S. Rau, M. Karnahl and S. Tschierlei, *Chem. – Eur. J.*, 2020, **26**, 17027–17034.
- 41 M. Schmid, J. Brückmann, J. Bösking, D. Nauroozi, M. Karnahl, S. Rau and S. Tschierlei, *Chem. – Eur. J.*, 2022, **28**, e20210360.
- 42 D. S. Tyson, J. Bialecki and F. N. Castellano, *Chem. Commun.*, 2000, 2355–2356.
- 43 D. S. Tyson, K. B. Henbest, J. Bialecki and F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 8154–8161.
- 44 H. Komatsu, K. Yoshihara, H. Yamada, Y. Kimura, A. Son, S. Nishimoto and K. Tanabe, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 1971–1977.
- 45 S. A. Denisov, S. Yu, J.-L. Pozzo, G. Jonusauskas and N. D. McClenaghan, *ChemPhysChem*, 2016, **17**, 1794–1804.
- 46 S. Monro, J. Scott, A. Chouai, R. Lincoln, R. Zong, R. P. Thummel and S. A. McFarland, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2889–2900.
- 47 F. Deng, M. S. Lazorski and F. N. Castellano, *Philos. Trans. R. Soc., A*, 2015, **373**, 20140322.
- 48 Z. Liang, X. Yan, H. Cui, H. Xie, H. Li, D. Yan, C. Ye, X. Wang and X. Tao, *ChemistrySelect*, 2022, **7**, e20210385.
- 49 J. R. Schoonover, D. M. Dattelbaum, A. Malko, V. I. Klimov, T. J. Meyer, D. J. Styers-Barnett, E. Z. Gannon, J. C. Granger, W. S. Aldridge and J. M. Papanikolas, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 2472–2475.
- 50 M. E. Walther and O. S. Wenger, *Dalton Trans.*, 2008, 6311–6318.
- 51 A. A. Vlcek, E. S. Dodsworth, W. J. Pietro and A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 1906–1913.
- 52 M. M. Cooke, E. H. Doeven, C. F. Hogan, J. L. Adcock, G. P. McDermott, X. A. Conlan, N. W. Barnett, F. M. Pfeffer and P. S. Francis, *Anal. Chim. Acta*, 2009, **635**, 94–101.

3.1 Effizienter Triplett-Triplett-Energietransfer mit Rutheniumkomplexen in Wasser durch Katalysatoroptimierung

View Article Online

Paper

Dalton Transactions

- 53 M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of photochemistry*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 3rd edn, 2006.
- 54 C. Weinheimer, Y. Choi, T. Caldwell, P. Gresham and J. Olmsted, *J. Photochem. Photobiol. A*, 1994, **78**, 119–126.
- 55 G. J. Wilson, A. Launikonis, W. H. F. Sasse and A. W.-H. Mau, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 4860–4866.
- 56 B. Albinsson, M. P. Eng, K. Pettersson and M. U. Winters, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5847–5864.
- 57 T. Lazarides, D. Sykes, S. Faulkner, A. Barbieri and M. D. Ward, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 9389–9399.
- 58 S. S. Skourtis, C. Liu, P. Antoniou, A. M. Virshup and D. N. Beratan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2016, **113**, 8115–8120.
- 59 O. S. Wenger, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3538–3550.
- 60 E. A. Medlycott and G. S. Hanan, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 133–142.
- 61 L. De Cola, V. Balzani, F. Barigelletti, L. Flamigni, P. Belser, A. von Zelewsky, M. Frank and F. Voegtli, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 5228–5238.
- 62 L. Flamigni, F. Barigelletti, N. Armaroli, B. Ventura, J.-P. Collin, J.-P. Sauvage and J. A. G. Williams, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 661–667.
- 63 L. Hammarström, F. Barigelletti, L. Flamigni, M. T. Indelli, N. Armaroli, G. Calogero, M. Guardigli, A. Sour, J.-P. Collin and J.-P. Sauvage, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 9061–9069.
- 64 C. Kerzig and M. Goetz, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 3862–3868.
- 65 N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Shank and J. K. McCusker, *Science*, 1997, **275**, 54–57.
- 66 S. A. McFarland, K. A. Cheng, F. S. Lee, F. L. Cozens and N. P. Schepp, *Can. J. Chem.*, 2008, **86**, 1118–1125.
- 67 C. Reichardt, M. Pinto, M. Wächter, M. Stephenson, S. Kupfer, T. Sainuddin, J. Guthmüller, S. A. McFarland and B. Dietzek, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 3986–3994.
- 68 C. Bohne, E. B. Abuin and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4226–4231.
- 69 F. Glaser, C. Kerzig and O. S. Wenger, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 9922–9933.
- 70 C. Tanielian, C. Wolff and M. Esch, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 6555–6560.
- 71 J. Varchola, V. Huntosova, D. Jancura, G. Wagnières, P. Miskovsky and G. Bánó, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2014, **13**, 1781–1787.
- 72 F. N. Castellano and J. R. Lakowicz, *Photochem. Photobiol.*, 1998, **67**, 179–183.
- 73 A. P. Losev, I. M. Byteva and G. P. Gurinovich, *Chem. Phys. Lett.*, 1988, **143**, 127–129.
- 74 J. M. Burns, W. J. Cooper, J. L. Ferry, D. W. King, B. P. DiMento, K. McNeill, C. J. Miller, W. L. Miller, B. M. Peake, S. A. Rusak, A. L. Rose and T. D. Waite, *Aquat. Sci.*, 2012, **74**, 683–734.
- 75 J. Herman and S. L. Neal, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2019, **411**, 5287–5296.
- 76 I. Kraljić and S. E. Mohsni, *Photochem. Photobiol.*, 1978, **28**, 577–581.
- 77 S. P. Pitre, C. D. McTiernan, W. Vine, R. DiPucchio, M. Grenier and J. C. Scaiano, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 16397.
- 78 K. I. Galkin and V. P. Ananikov, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 2976–2982.
- 79 J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.*, 2010, **12**, 539–554.
- 80 T. S. A. Heugebaert, C. V. Stevens and C. O. Kappe, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 1648–1651.
- 81 L. Hu, L. Lin, Z. Wu, S. Zhou and S. Liu, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2017, **74**, 230–257.
- 82 J. G. H. Hermens, A. Jensma and B. L. Feringa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, **61**, e202112618.
- 83 C. Wang, F. Reichenauer, W. R. Kitzmann, C. Kerzig, K. Heinze and U. Resch-Genger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2022, **61**, e202202238.
- 84 M. Yang, S. Sheykhi, Y. Zhang, C. Milsmann and F. N. Castellano, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 9069–9077.
- 85 N. Harada, Y. Sasaki, M. Hosoyamada, N. Kimizuka and N. Yanai, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2021, **60**, 142–147.
- 86 A. Olesund, J. Johnsson, F. Edhborg, S. Ghasemi, K. Moth-Poulsen and B. Albinsson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 3706–3716.
- 87 B. Pfund, D. M. Steffen, M. R. Schreier, M.-S. Bertrams, C. Ye, K. Börjesson, O. S. Wenger and C. Kerzig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 10468–10476.
- 88 C. A. Parker and C. G. Hatchard, *Proc. Chem. Soc., London*, 1962, 386–387.
- 89 C. Wegeberg, D. Häussinger and O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, **143**, 15800–15811.
- 90 W. Leis, M. A. Argüello Cordero, S. Lochbrunner, H. Schubert and A. Berkefeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 1169–1173.
- 91 P. Herr, C. Kerzig, C. B. Larsen, D. Häussinger and O. S. Wenger, *Nat. Chem.*, 2021, **13**, 956–962.
- 92 C. Förster and K. Heinze, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 1057–1070.

3.2 Iridium(III)-Komplexe in Wasser

Viele aktuelle photophysikalische und photochemische Studien stützen sich auf cyclometallierte Iridium(III)-Komplexe, da diese aus redoxaktiven angeregten Zuständen leuchten und eine hohe Triplettenergie sowie Lebenszeit aufweisen können.^[96] Diese Eigenschaften sind zudem durch Modifizierung der Liganden und der Koordinationsumgebungen variabel anpassbar, sodass sich Iridiumkomplexe gut für die Energietransfer- und Photoredoxkatalyse eignen.^[27,101,196–199] Hierbei handelt es sich meist jedoch um ungeladene homoleptische tris(cyclometallierte) Komplexe, die in der Regel sehr hydrophob sind. Selbst einfach positiv geladene heteroleptische Iridium(III)-Komplexe weisen eine stark begrenzte Löslichkeit in polaren protischen Lösungsmitteln auf (Abbildung 3.2).

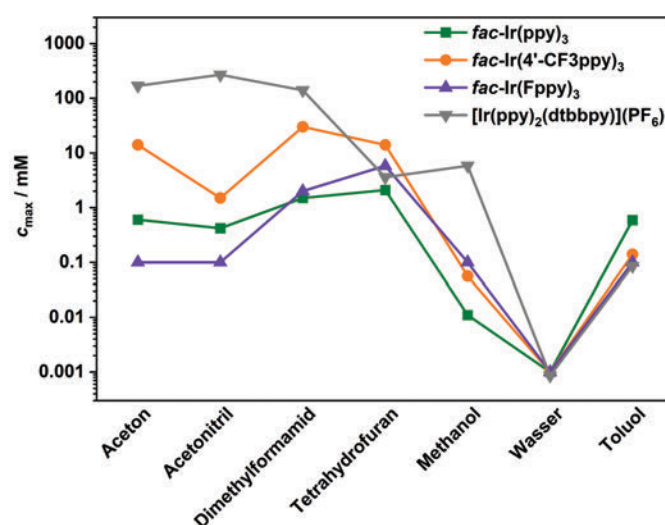


Abbildung 3.2: Graphische Auftragung der Löslichkeit verschiedener Iridium(III)-Komplexe in ausgewählten Lösungsmitteln. Die Werte wurden aus Referenz^[200] entnommen.

Somit sind Studien zur Photoredox- und Energietransferkatalyse in der Regel auf die Verwendung organischer Lösungsmittel beschränkt. Um jedoch die breite der Anwendungsmöglichkeiten von photoaktiven Iridium(III)-Komplexen auch auf das stark polare Lösungsmittel Wasser zu erweitern, werden im Folgenden verschiedene Ansätze vorgestellt. Neben der Koordination einzelner funktionalisierter Liganden in heteroleptischen Komplexen, die die Wasserlöslichkeit des ganzen Komplexes erhöhen,^[201–206] liegt ein anderer Ansatz in der Darstellung homoleptischer Komplexe durch mehrfache Sulfonierung direkt am Komplex. Dieses Konzept wurden vor allem durch die Gruppe von Oliver Wenger unter maßgeblicher Beteiligung von Xingwei Guo und Christoph Kerzig vorangetrieben,^[80,178–180,207] die auf diese Weise eine Reihe von wasserlöslichen homoleptischen Iridium(III)-Komplexen synthetisiert und spektroskopisch untersucht haben (graue Komplexe in Abbildung 3.3 (a)). Die hierbei entdeckte Bildung hydratisierter Elektronen als Folge einer konsekutiven Zwei-Photonen-Anregung

(Photoionisation) stellt aufgrund der daraus resultierenden ausgeprägten Reduktionsfähigkeit des Systems eines der wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen dar.^[142]

Inspiziert durch diese Resultate und den angestoßenen Studien zur Energietransfer- und Photoredoxkatalyse in Wasser wurde der Einsatz dieser wasserlöslichen Iridium(III)-Komplexe auf Lichtquellen mit geringerer Leistungsdichte übertragen. Während bisher Dauerstrichlaser mit einer Leistungsdichte von $\sim 8 \text{ W cm}^{-2}$ als Lichtquelle für die Photokatalyse eingesetzt wurden,^[179,180] war es das Ziel, mit kostengünstigeren und einfacher zu handhabenden LEDs,^[208,209] deren Leistungsdichten im Bereich von $\sim 10^{-2} \text{ W cm}^{-2}$ liegen, neue Reaktionswege zu erschließen. Aufbauend auf diesem Ansatz wird nach der Charakterisierung dieser Familie sulfonierter Iridiumkomplexe und der Erweiterung um einen weiteren Komplex (schwarzer Komplex in Abbildung 3.3 (a)) im Folgenden deren Reduktionsvermögen näher untersucht. Nach einem reduktiven Löschzyklus unter monophotonischen Bedingungen konnten interessante Eigenschaften der resultierenden reduzierten Komplexe beobachtet werden (Abbildung 3.3 (b)), während frühere Ansätze ausschließlich auf oxidativen Löschzyklen basierten.^[179] Selbst unter dieser verringerten Leistungsdichte des Lichts sind mit Irsp³⁻ anspruchsvolle Reduktionen in wässriger Lösung möglich.

Neben den anionischen sulfonierten Iridium(III)-Komplexen, wurde auch noch eine Klasse an heteroleptischen Iridium(III)-Komplexen mit dem kationischen mpypy-Liganden (mpypy = 1-Methyl-3-(2'-pyridyl)pyridinium)^[176,205,210] untersucht. Diese zeigen ebenfalls eine gute Wasserlöslichkeit und hohe Triplettenergien (Abbildung 3.3 (c)), was sie für die nachhaltige Photokatalyse interessant macht.

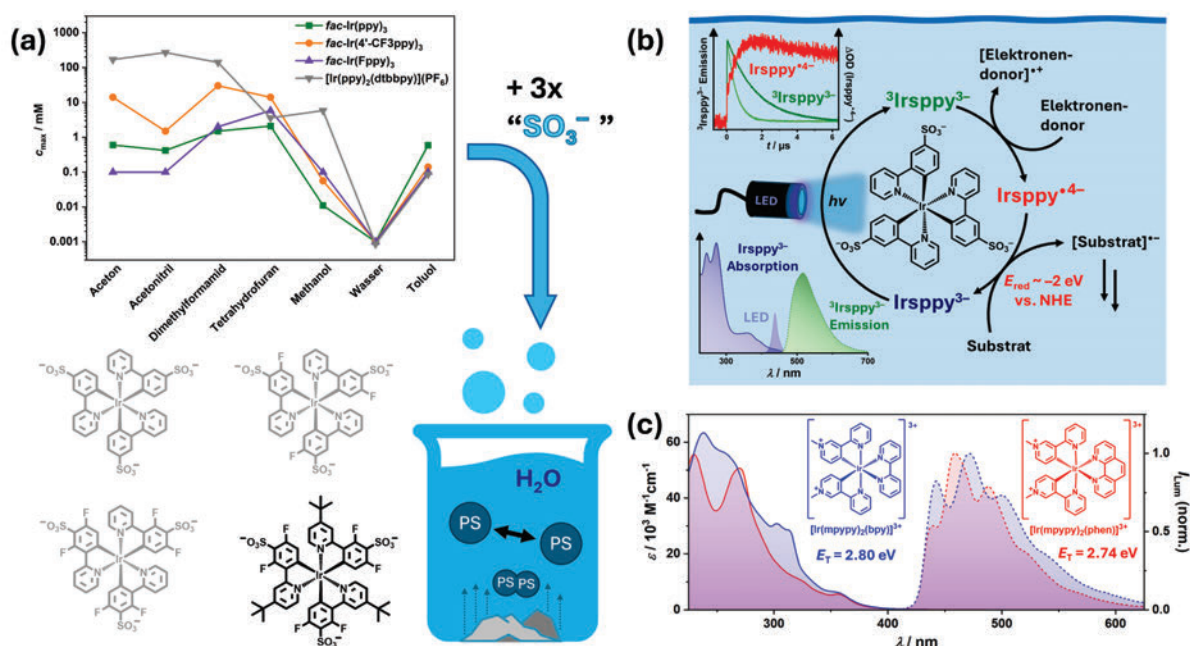


Abbildung 3.3: Projektübersicht zum Einsatz wasserlöslicher Iridium(III)-Komplexe in der Photochemie mit der Charakterisierung der literaturbekannten (grau) und des neuen (schwarz) wasserlöslichen Irppy-Derivats nach Sulfonierung (a), der Untersuchung und Entwicklung eines leistungsstarken Reduktionssystems in wässriger Lösung (b) und der Analytik zweier kationischer Iridiumkomplexe mit hoher Triplettenergie (c).

3.2.1 Charakterisierung der Irppy³⁻-Familie

Wie in Kapitel 1.3.1 gezeigt, weisen der homoleptische Iridium(III)-Komplex fac-Ir(ppy)_3 (ppy = 2-Phenylpyridin) und seine fluorierten Derivate hohe Triplettenergien und Reduktionspotentiale auf, sind jedoch aufgrund ihrer nach außen hin neutralen Gesamtladung in Wasser unlöslich. Um dennoch eine Wasserlöslichkeit zu gewährleisten, können die Liganden am neutralen Vorläuferkomplex sulfoniert werden. Die eingeführten SO_3H -Gruppen liegen über einen breiten pH-Bereich deprotoniert vor (vgl. $\text{pK}_s(\text{Benzolsulfonsäure}) = 0.7^{[211]}$) und führen somit zur negativen Ladung des Komplexes und zur Erschließung von Wasser als mögliches Lösungsmittel.

Nach Vorschriften der Wenger-Gruppe wurde Irppy^{3-} (sppy = 2-(3'-Sulfonphenyl)pyridin) und seine fluorierten Derivate synthetisiert^[80,178] sowie um ein Derivat erweitert. Hierbei handelt es sich um das IrdFsppy^{3-} -Derivat ($\text{dFsppy} = 2\text{-(2',4'-Difluor-3'-sulfonphenyl)pyridin}$), welches am Pyridinring an der 4-Position eine *tert*-Butylgruppe trägt (IrtBudFsppy^{3-}) (Synthese und Charakterisierung im Anhang, Kapitel 5.2.3 und Abbildung 5.4). Solche *tert*-Butyl-Reste erhöhen den sterischen Anspruch des Liganden und konnten in ähnlichen Komplexen zu einer erhöhten Stabilität des Komplexes führen.^[197,212] Zudem wurden aufgrund des Elektronen-donierenden Restes ein erhöhtes Photoredoxpotential bei Komplexen mit alkylierten C^N-Liganden beobachtet.^[197,213] Eine Übersicht der spektroskopischen und elektrochemischen Eigenschaften

der vier genannten wasserlöslichen homoleptischen Iridium(III)-Komplexe ist in Abbildung 3.4 gezeigt.

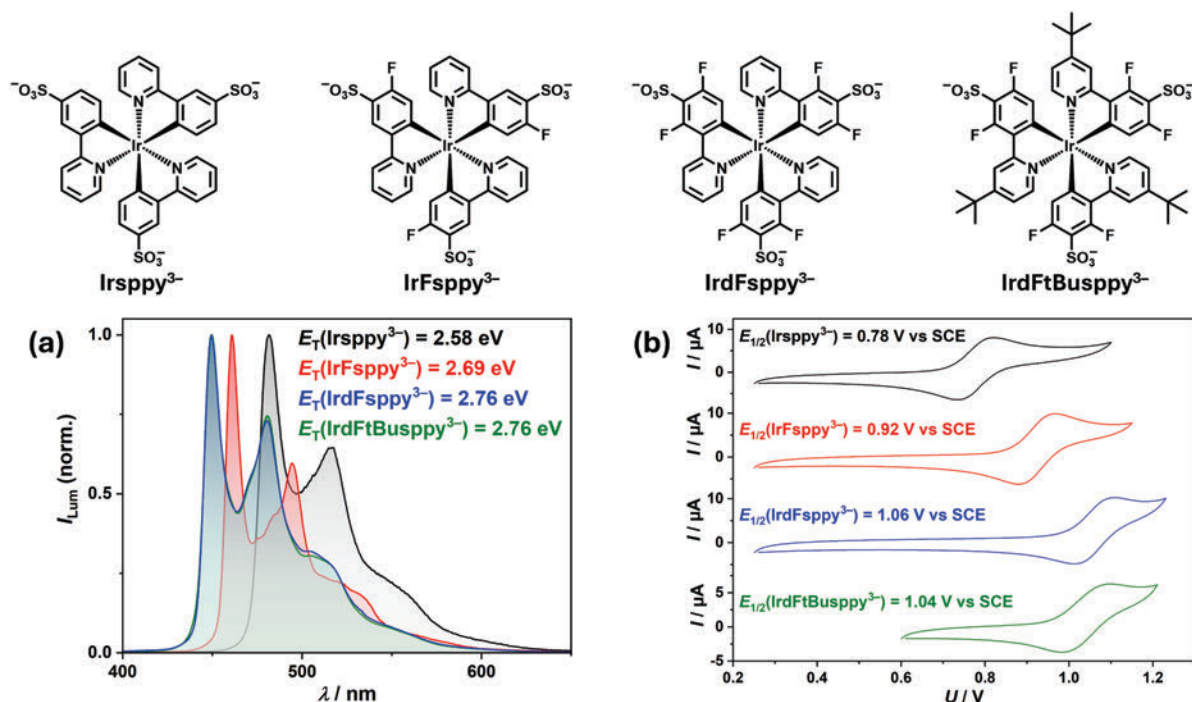


Abbildung 3.4: Bestimmung der Triplettenergien sulfonierter Iridiumkomplexe anhand des Emissionsmaximums im Lösungsmittelgemisch Ethanol-Methanol (4:1) bei 77 K (a). Die Oxidationspotential der Komplexe wurden in einer 100 mM wässrigen Phosphatpufferlösung (pH 7) mittels Cyclovoltammetrie bestimmt (b).

Die Triplettenergie der wasserlöslichen Komplexe steigt mit zunehmender Anzahl an Fluoratomen von Irsp³⁻ ($E_T = 2.58 \text{ eV}$) zu IrdFsp³⁻ ($E_T = 2.76 \text{ eV}$) und auch das Oxidationspotential unterliegt einem ansteigenden Trend. Diese Ergebnisse decken sich mit der Literatur^[80,214] und auch der neue, alkylierte Komplex ordnet sich mit zum IrdFsp³⁻-Komplex vergleichbaren Werten in die Reihe ein. Während die Triplettenergie durch die *tert*-Butylgruppe nicht beeinflusst wird, sinkt das Oxidationspotential des IrdFtBusp³⁻ im Vergleich zum IrdFsp³⁻ um 0.02 V aufgrund des elektronendonierenden Charakters der Alkylgruppen. Das Einführen von elektronenziehenden Fluoratomen in das Ligandengerüst birgt jedoch auch Nachteile, sodass beispielsweise die Photostabilität der resultierenden Komplexe von IrFsp³⁻ zu IrdFsp³⁻ sinkt.^[80] Um den Einfluss der Elektronen-donierenden *tert*-Butylgruppen auf die Stabilität des IrdFtBusp³⁻-Komplexes zu untersuchen, wurde der zeitliche Verlauf der Emissionsbanden aller vier Irsp³⁻-Derivate nach Anregung mit einem auf die Küvettenbreite aufgeweiteten 447 nm-Laserstrahl eines 1 W-Dauerstrichlasers (Abbildung 3.5).

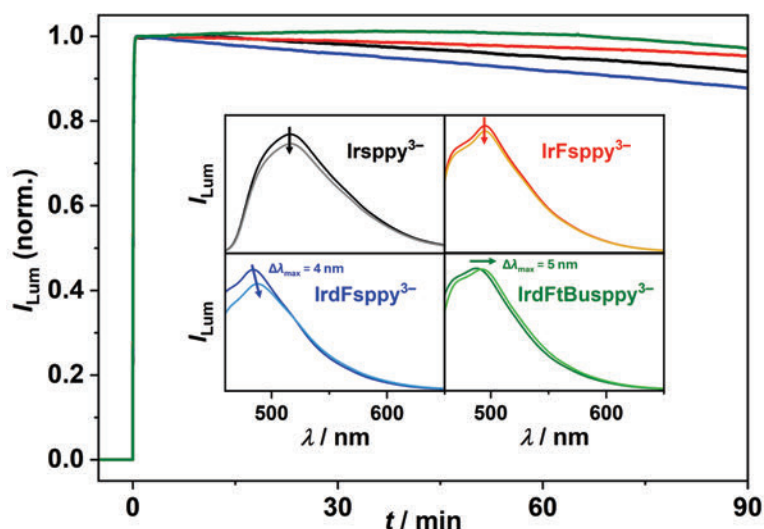


Abbildung 3.5: Zeitliche Verlauf der Emissionsintensität bei kontinuierlicher Bestrahlung einer Küvette bei Raumtemperatur mit einem auf die Küvettenbreite aufgeweiteten 447 nm-Dauerstrichlaser (1 W). Im Einschub sind die Emissionsspektren vor (dunklerer Farbton) und nach Bestrahlung (hellerer Farbton) gezeigt. Die Konzentration der Iridiumkomplexe wurden in 10 mM wässriger Phosphatlösung (pH 7) so eingestellt, dass die optische Dichte bei der Anregungswellenlänge 0.1 entsprach.

Bei gleicher Absorbanz an der Anregungswellenlänge sank im Laufe der Bestrahlung innerhalb von 90 Minuten bei allen vier Iridiumkomplexen die Emissionsintensität. Wie bei pH 12.5 in der Literatur beschrieben,^[80] fällt dieser Rückgang der Emissionsintensität bei Irspyy^{3-} und IrFspyy^{3-} geringer als bei IrdFspyy^{3-} aus, was auf eine höhere Photostabilität der erstgenannten Komplexe zurückgeführt wurde. Dass es dennoch zu einer Zersetzung der Lichtabsorber kommt, kann durch auftretende pH-Effekte bei pH 7 sowie durch die Erwärmung der ungekühlten Lösung während der Bestrahlung mit nachfolgender thermischer Zersetzung erklärt werden. Im Vergleich dazu trat beim alkylierten, fluorierten IrdFtBuspy^{3-} erst nach anfänglicher Steigerung ein Abfall der Emissionsintensität auf. Unter Berücksichtigung der Emissionsspektren vor und nach der Bestrahlung könnte dies durch die Zersetzung des Photosensibilisators verursacht werden. Das entstehende Zersetzungsprodukt könnte ebenfalls Licht der entsprechenden Anregungswellenlänge ($\lambda_{\text{exc}} = 447$ nm) absorbieren und hier eine rotverschobenen Emissionsbande hervorrufen (Abbildung 3.5 Einschub). Eine ähnliche Beobachtung, wenn auch blauverschoben und stärker ausgeprägt, wurde bei der Aufklärung des Mechanismus einer $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtb-bpy})]^+$ -katalysierten Photoredoxreaktion ($\text{dtb-bpy} = 4,4'$ -Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin) gemacht.^[215] In diesem Fall ist das Zersetzungsprodukt bekannt und handelte es sich um eine Hydridaddition an der 4-Position eines der Bipyridinringe unter Aufhebung der Aromatizität.

Auch bei IrdFspyy^{3-} wurde eine Verschiebung des Emissionsmaximums beobachtet. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen, wurde die Stabilitätsmessung um eine Variation des pH-Werts erweitert. Sowohl IrdFspyy^{3-} als auch IrdFtBuspy^{3-} wurden bei pH 1, 7 und 13 für 30

Minuten mit einer 440 nm-LED bestrahlt und Emissionsspektren vor und nach der Bestrahlung aufgenommen (Abbildung 3.6).

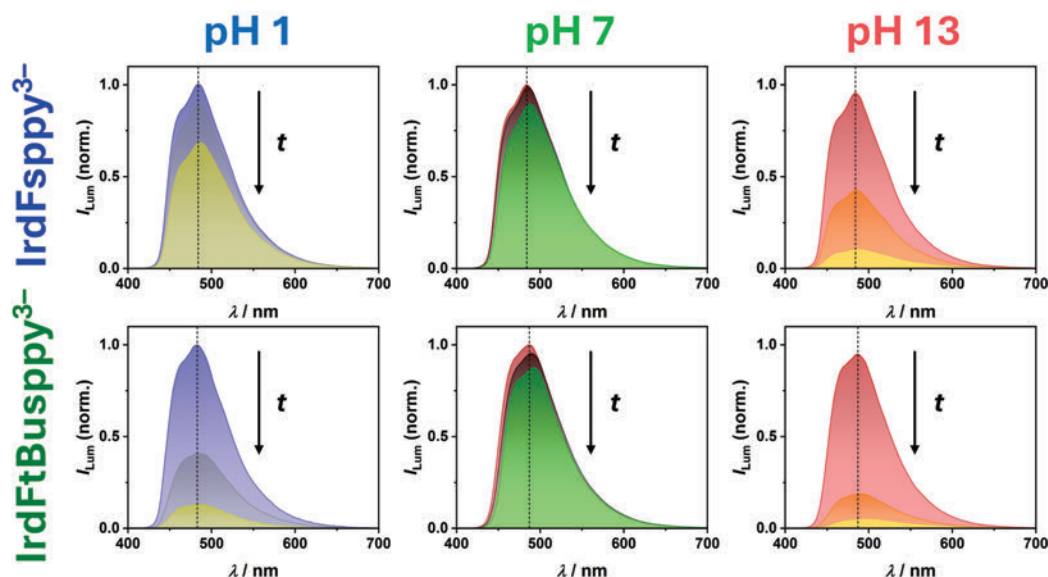


Abbildung 3.6: Emissionsspektren von IrdFspPy^{3-} und IrdFtBusPy^{3-} vor, während und nach der Bestrahlung mit einer 440 nm-LED. Die Iridiumkomplexe wurden dafür in 100 mM $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ (pH 1), 10 mM wässriger Phosphatpufferlösung (pH 7) und in 100 mM $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (pH 13) gelöst, sodass sie bei der Anregungswellenlänge des Emissionsspektrometers ($\lambda_{\text{exc}} = 375 \text{ nm}$) eine optische Dichte von 0.4 aufwiesen. Die Lösung IrdFtBusPy^{3-} bei pH 1 wurde aufgrund verringerter Löslichkeit mit einer optischen Dichte von 0.3 angesetzt.

Sowohl die Emissionsintensität von IrdFspPy^{3-} als auch die von IrtBudFspPy^{3-} nimmt mit fortschreitender LED-Bestrahlung ab. Dies geschieht bei allen getesteten pH-Werten, jedoch verschiebt sich bei pH 7 zusätzlich das Emissionsmaximum zu größeren Wellenlängen, während das Absorptionsspektrum im Wellenlängenbereich der Emission ($\lambda > 450 \text{ nm}$) unverändert bleibt. Dies steht im Einklang mit dem vorangegangenen Stabilitätstest und deutet wiederum auf eine (teilweise) Zersetzung des Komplexes und die Bildung einer neuen emittierenden Spezies hin. Zudem wurde bei der Vorbereitung dieses Experiments eine verringerte Wasserlöslichkeit des IrtBudFspPy^{3-} -Komplexes in saurer Lösung festgestellt, die durch die teilweise Protonierung der Sulfonatgruppen und der daraus resultierenden verringerten Polarität des Komplexes zu begründen ist. Deshalb musste die Konzentration des Photosensibilisators in Abbildung 3.6 (unten links) gesenkt werden, was zu einer geringeren Absorbanz und somit geringerer initialen Emissionsintensität führte.

Angesichts der geringen Photostabilität unter den getesteten Bedingungen erscheint eine weitere Untersuchung des neuen wasserlöslichen alkylierten Iridium(III)-Komplexes nicht zielführend, um ein Photokatalysesystem in Wasser zu entwickeln. Allerdings könnte sich IrtBudFspPy^{3-} in organischen Lösungsmitteln, in denen seine nicht alkylierten Derivate eine unzureichende Löslichkeit aufweisen, als nützlich erweisen. In diesem Fall würde es sich um

einen hochgeladenen Photosensibilisator handeln, der aufgrund seiner *tert*-Butylgruppen dennoch eine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzt und beispielsweise im Rahmen der Coulomb-Dyaden (vgl. Kapitel 3.1) interessante Anwendungen finden könnte. Andererseits scheint Irppy³⁻ ein interessanter und stabiler Sensibilisator für die reduktive Photokatalyse in Wasser zu sein, der sowohl Triplett- als auch Redoxaktivität im angeregten Zustand aufweist.^[80,111,214] Aufgrund der Abwesenheit elektronenziehender Gruppen sollte dessen reduzierter Komplex das stärkste negative Redoxpotential aufweisen und somit ein potentes Intermediat für die reduktive Photokatalyse bilden. Aus diesem Grund wurde im Folgenden der Schwerpunkt weiterer Studien auf diesen Komplex gelegt und weitere Anwendungsmöglichkeiten getestet. Bei Vergleichen des Einflusses erhöhter Triplettenergie oder geringerem Reduktionspotential wurden zudem seine fluorierten Derivate hinzugezogen.

3.2.2 Photokatalytische Reduktion anspruchsvoller Substrate in luftgesättigtem Wasser - Effiziente Anwendung und mechanistische Einblicke

Die katalytische Reduktion gehört zu den grundlegendsten Umwandlungen in der organischen Synthese und wird in der Industrie von der Herstellung von Massenchemikalien bis hin zu pharmazeutischen Synthesen eingesetzt. Die meisten etablierten Methoden erfordern jedoch den Einsatz hoher Drücke und Temperaturen sowie spezielle Apparaturen oder sehr reaktive Reagenzien.^[216] Mit der Photochemie würde sich hier eine milde Alternative bieten, die unter der Verwendung des Lösungsmittel Wasser einen weiteren Schritt in Richtung Nachhaltigkeit ermöglicht. Zudem kann aufgrund des Einsatzes reduktiver Spezies, die photochemisch erzeugt werden und direkt mit dem Substrat reagieren, die Zersetzungsspannung von Wasser ($E^0(\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ V vs. NHE}$)^[217] umgangen werden, welche für elektrochemische Ansätze eine nicht zu überwindende Barriere bildet. Eine Übersicht der Reduktionspotentiale verschiedener wasserlöslicher Photokatalysatoren ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Vor allem Systeme, welche die Irppy³⁻-Katalysatorfamilie beinhalten, weisen eine hohe Reduktionskraft in wässriger Umgebung auf, sodass neben der katalysierten Aufwärtskonversion von 1,5-Naphthalindisulfonat (NDS^{2-} , $E_{\text{red}}(^1\text{NDS}^{2-}) = -1.9 \text{ V vs. NHE}$)^[80] und Naproxen (NPX, $E_{\text{red}}(^1\text{NPX}^-) = -2.5 \text{ V vs. NHE}$)^[80] auch die Bildung des hydratisierten Elektrons mit einem Reduktionspotential von -2.9 V vs. NHE zugänglich wurde.^[179,218] Jedoch benötigten die bisherigen Arbeiten meist Dauerstrichlaser oder Hochleistungs-LED inklusive Sammellinse zur Anregung, um diese Spezies mit hoher Reduktionskraft über einen Zwei-Photonen-Mechanismus zu generieren. Eine Alternative zur Erzeugung einer Spezies mit vergleichbarer Reduktionskraft ist das reduktive Löschen des angeregten Triplettzustands von Irppy³⁻. Während ³Irppy³⁻ bereits ein Reduktionspotential von -1.65 V vs. NHE aufweist, kann das Reduktionspotential des Radikalanions auf -2 V vs. NHE abgeschätzt werden. Dies soll im Folgenden gezeigt und analysiert werden.

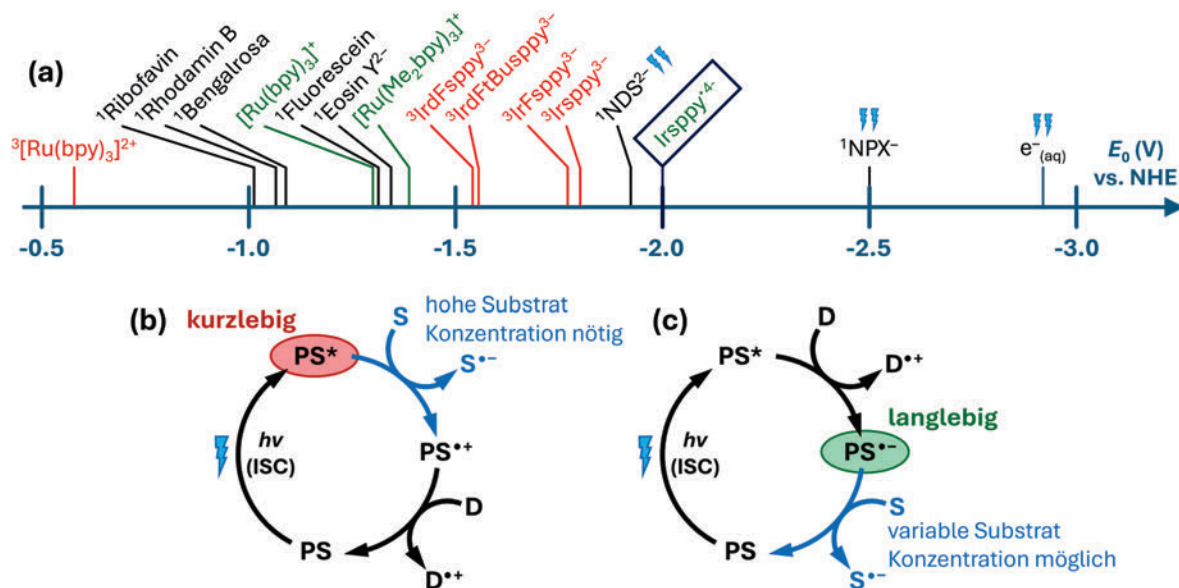


Abbildung 3.7: a) Reduktionspotentiale von wasserlöslichen Photokatalysatorkomplexen im angeregten Triplettzustand (rot), ihrer einfach reduzierten Form (grün) sowie weitere photochemisch zugängliche organische Reduktionsmittel (schwarz) nach monophotonischer Anregung. Die Grenzen der Reduktionskraft in Wasser bilden die Singulettzustände von Naphthalindisulfonat (NDS) und Naproxen (NPX) nach Zwei-Photonen-Absorption (zwei blaue Blitze) sowie das hydratisierte Elektron.^[80,146,179,219,220] Das in diesem Projekt untersuchte Irsp^{3-} -Radikalanion ist in dunkelblau hervorgehoben. Der untere Bildabschnitt stellt den Katalysezyklus eines angeregten Zustands (b) mit dem des Radikalanions (c) als Schlüsselpezies gegenüber.

Die Nutzung des Irsp^{3-} -Radikalanions hat zudem dessen Langlebigkeit als Vorteil. Während $^3\text{Irsp}^{3-}$ und das hydratisierte Elektron Lebenszeiten von ein bis zwei Mikrosekunden aufweisen,^[221,222] die typische Lebenszeit von organischen Molekülen im angeregten Singulettzustand wenige Nanosekunden beträgt,^[15] können Radikale mehrere Mikro- bis Millisekunden existieren. Das hat den Vorteil, dass eine hohe Effizienz bimolekularer Reaktionen auch bei niedrigen Substratkonzentrationen oder kleinen Geschwindigkeitskonstanten für die Substrataktivierung erhalten bleibt (Abbildung 3.7, unten).

Vorstellung des Hydrierungssystems mit Optimierung der Reaktionsbedingungen

Das Irsp^{3-} -Radikalanion kann ausgehend vom Irsp^{3-} -Komplex durch reduktives Löschen des angeregten Triplettzustands $^3\text{Irsp}^{3-}$ gebildet werden. Die stationären Absorptions- und Emissionsspektren von Irsp^{3-} sind auf der linken Seite von Abbildung 3.8 gezeigt. Aufgrund seiner Lichtabsorption von Wellenlängen bis zu 500 nm eignet sich dieser Komplex für die Bestrahlung mit sichtbarem Licht und wurde im Rahmen dieses Projekts vorwiegend mit einer 440 nm-LED mit Milliwatt-Leistung^[223] angeregt. Lichtquellen dieser Art weisen ein geringeres Gefahrenpotential als Dauerstrichlaser auf. Daher ist ein breiteres Anwendungsgebiet denkbar. Das Phosphoreszenzmaximum von $^3\text{Irsp}^{3-}$ liegt bei 515 nm und besitzt eine natürliche Lebenszeit τ_0 von 1600 ns.^[80] Zur Bildung des Irsp^{3-} -Radikalanions, das die benötigte Reduktionskraft für die angestrebten Reduktionen aufweist, wird $^3\text{Irsp}^{3-}$ reduktiv durch das

Mono- oder Dianion des Ascorbats gelöscht. Dies geschieht in Abhängigkeit des pH-Werts der wässrigen Lösung unterschiedlich schnell. Während in neutraler und schwach basischer Lösung das Monoanion HAsc^- vorliegt ($\text{p}K_s = 11.79$),^[224] dominiert bei hohen pH-Werten das Dianion Asc^{2-} . Wie aus der rechten Seite der Abbildung 3.8 zu entnehmen ist, unterscheidet sich die Löschkonstante der entsprechenden Spezies um mehr als zwei Größenordnungen und wird im Rahmen der Mechanismusaufklärung relevant.

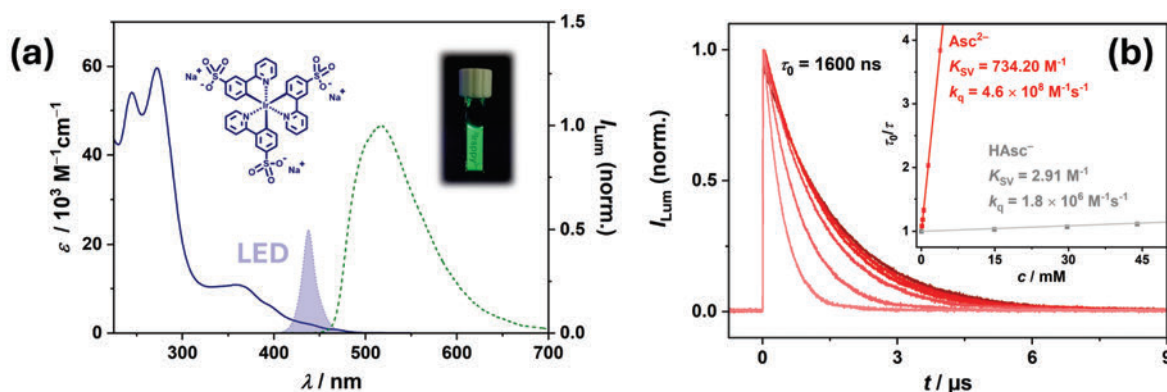


Abbildung 3.8: Absorptions- und Emissionsspektrum von Irppy^{3-} inklusive Emissionsspektrum der 440 nm-LED (a). Lebenszeitletöschung des $^3\text{Irppy}^{3-}$ mit dem Ascorbatdianion (pH 13) für die Bildung des Irppy^{3-} -Radikalanions (b). Der Einschub stellt die zugehörige Stern-Volmer-Analyse (rot) dem reduktiven Löschen des $^3\text{Irppy}^{3-}$ mit dem Ascorbatmonoanion (grau, pH 7) gegenüber. In beiden Fällen handelt es sich um die Protolysegleichgewicht-unbereinigte Löschkonstanten von Irppy^{3-} mit dem Ascorbatmono- bzw. -dianion.

Neben der Löschung des AZ von Irppy^{3-} beeinflusst HAsc^- auch die Sauerstoffkonzentration in der Lösung. Wie bereits im vorherigen Projekt (Kapitel 3.1) umfassend untersucht wurde, stellt Sauerstoff für viele Photosensibilisatoren einen guten Energieakzeptor für Energietransferreaktionen dar. Dies ist jedoch bei den meisten photochemischen Prozessen nicht erwünscht, da die durch Lichtabsorption aufgenommene Energie zur Katalyse anderer Energie- oder Elektronentransferreaktionen vorgesehen ist. Wenn nun aber Sauerstoff als Energieakzeptor einen konkurrierenden Reaktionspfad eröffnet, senkt dies zum einen die Quantenausbeute der anvisierten Reaktion und können zudem durch die Bildung oxidativer Spezies (Singulett-Sauerstoff und andere reaktive Sauerstoffspezies)^[225] Nebenreaktionen mit den verwendeten Substrate eintreten. Im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln besitzt Wasser in diesem Zusammenhang einen inhärenten Vorteil. Aufgrund seines stark polaren Charakters liegt die Löslichkeit des unpolaren Gases im Schnitt um eine Größenordnung niedriger als bei organischen Lösungsmitteln ($c(\text{O}_2) = 0.29 \text{ mM}$ in luftgesättigtem Wasser bei 20°C).^[83] Dennoch ist auch diese Sauerstoffkonzentration ausreichend, um 70% aller angeregten Zustände des Irppy^{3-} zu löschen ($k_q(^3\text{Irppy}^{3-} + \text{O}_2) = 6.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, s. Anhang Abbildung 5.5), was eine nicht zu vernachlässigende Konkurrenzreaktion darstellt. In vielen Fällen wird dies durch zeitaufwendiges Austreiben des Sauerstoffs aus der Reaktionslösung umgangen (z.B. Einleiten

eines Inertgases unter Verdrängung von Sauerstoff). Alternativ kann der gelöste Sauerstoff auch durch die Zugabe von Natriumascorbat in die zu bestrahlende Lösung zurückgedrängt werden. Aufgrund seiner antioxidierenden Eigenschaft entzieht Natriumascorbat der Lösung den Sauerstoff, sodass dieser den angeregten Zustand des Photosensibilisators nicht mehr löschen kann. Es handelt sich hierbei um eine irreversible Oxidation des Ascorbatmonoanions und -dianions durch den gelösten Sauerstoff zu Dehydroascorbinsäure und Wasser. Aufgrund des pH-Wert abhängigen Reduktionspotentials des Ascorbats (Mono- vs. Dianion)^[224,226] verläuft diese Reaktion besonders schnell in stark basischer Lösung, wie es auch aus Abbildung 3.9 zu entnehmen ist. Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der Emissionsintensität von $^3\text{Irppy}^{3-}$ nach der Zugabe von Natriumascorbat zu einer luftgesättigten wässrigen Irppy^{3-} -Lösung bei pH 10 (a) und 13 (b).

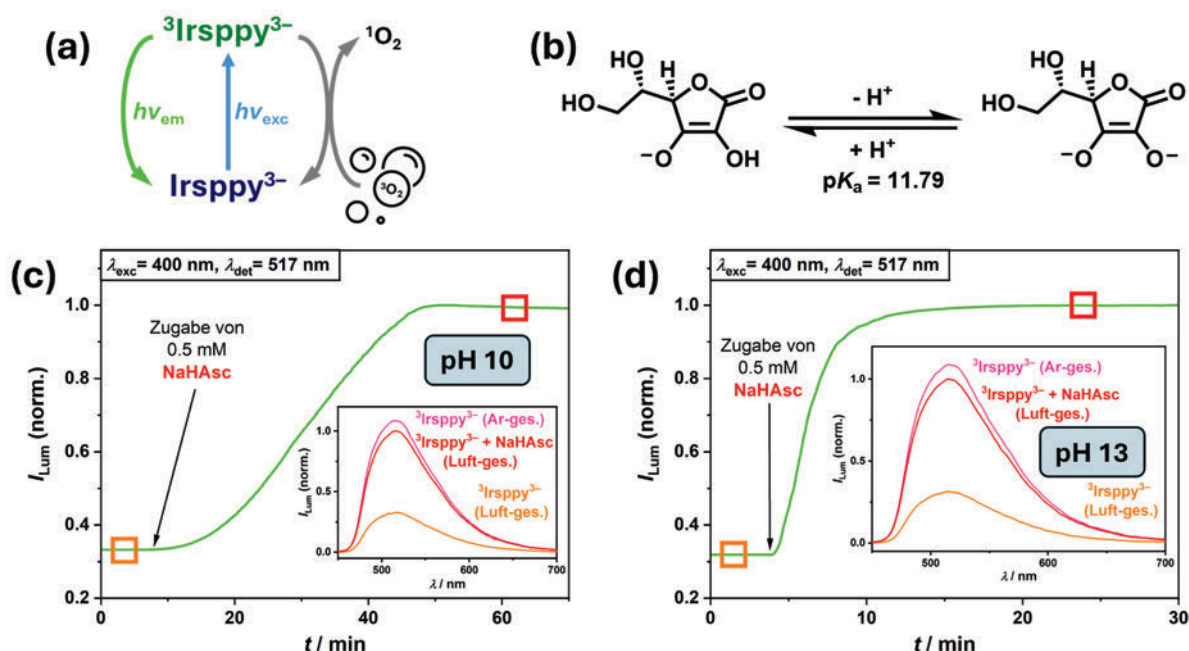
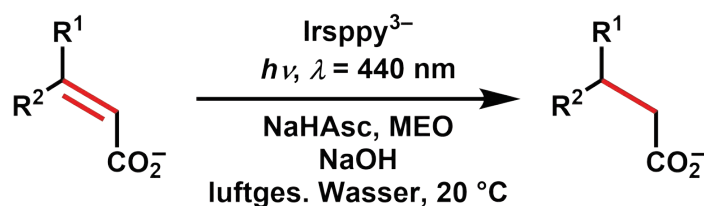


Abbildung 3.9: (a) Konkurrenzende Deaktivierungswege von Irppy^{3-} in luftgesättigter Lösung. (b) Protonierungsgleichgewicht zwischen Ascorbatmonoanion und -dianion. (c+d) Zeitaufgelöster Verlauf der Emissionsintensität von $^3\text{Irppy}^{3-}$ nach der Zugabe von 0.5 mM Natriumascorbat zu einer wässrigen 300 mM Na_2HPO_4 -Lösung (c) und einer wässrigen 300 mM NaOH -Lösung (d). Die Einschübe zeigen die Emissionsspektren der jeweiligen Lösungen vor und nach der Natriumascorbat-Zugabe, sowie das Emissionsspektrum einer Argon-gesättigten Lösung beim entsprechenden pH-Wert und mit gleicher Absorbanz zur Probenlösung.

Nach der Zugabe einer kleinen Menge Natriumascorbat (1.7 Äq. bzgl. $\text{O}_{2(\text{aq})}$) steigt in beiden Fällen die Emissionsintensität des $^3\text{Irppy}^{3-}$ an, ohne dass sich die Form des Emissionsspektrums (Einschübe in Abbildung 3.9) verändert. Dies bestätigt die gleiche emittierende Spezies ($^3\text{Irppy}^{3-}$), welche nun aber intensiver luminesziert. Zur Kontrolle wurden zudem Argon-gesättigte Irppy^{3-} -Proben bei pH 10 und 13 mit gleicher Absorbanz an der Anregungswellenlänge vermessen, die ebenfalls zum identischen Emissionsspektrum führten. Der Unterschied zwischen den beiden Messungen bei pH 10 und 13 ist im Zeitraum der Intensitäts-

zunahme zu beobachten. Bei pH 13 ist der Sauerstoffentzug aus der Lösung innerhalb von 15 Minuten abgeschlossen, während er bei pH 10 erst nach 40 Minuten vollzogen ist. Diese Beobachtung ist im guten Einklang mit der gesteigerten Reaktivität des Ascorbatdianions, welches durch die Anhebung des pH-Werts vermehrt vorliegt. Folglich wurde dieser pH-Wert für fortführende Experimente verwendet. Die kleine Intensitätsdifferenz zwischen der Argon-gesättigten und der mit Ascorbat von Sauerstoff befreiten Irppy³⁻-Lösung rührt vom schwachen Löschen des ³Irppy³⁻ durch unverbrauchtes Ascorbat und der Dehydroascorbinsäure her.

Des Weiteren kann Natriumascorbat auch als Wasserstoffatomdonor fungieren^[227] sodass intermediär gebildete Substratradikale durch das Ascorbatmonoanion in stabile Produkte über eine nachgelagerte Wasserstoffabstraktion überführt werden könnten. Daher wurde als Test der Reduktionskraft des Irppy³⁻-Natriumascorbat-Systems die Hydrierung von olefinischen Carbonsäuren gewählt wurde. Fumarsäure dient hierbei als Modellsubstrat, da es ein wasserlösliches Olefin ist, das aus Fermentation von Zuckern erhalten werden kann^[169,228] und in stark basischer Lösung (pH ≥ 12) ein Reduktionspotential von -1.60 V vs. NHE aufweist.^[229] In Schema 3.1 ist die anvisierte Reaktionsgleichung gezeigt.



Schema 3.1: Anvisierte photokatalysierte Hydrierung von elektronenarmen Doppelbindungen mit dem Irppy³⁻-Natriumascorbat-System in Wasser. Im Fall der deprotonierten Fumarsäure (Fumarat) steht R¹ für eine Carboxylatgruppe und R² für ein Wasserstoffatom. Weitere Informationen sind im Text gegeben.

Unter basischen Bedingungen wird die als Fumarat vorliegende Fumarsäure in Gegenwart des Photokatalysators Irppy³⁻, blauer LED-Bestrahlung und Natriumascorbat zum Succinat umgesetzt. Jedoch wurde nach den ersten Experimenten ein großer Anteil an Zersetzungsprodukten und nur eine unvollständige Ausbeute an hydriertem Produkt beobachtet. Dies wurde mit einer unzureichenden Stabilisierung nach dem ersten Reduktionsschritt des Fumarats erklärt, sodass für die nötigen Protonen und eine vollständige Hydrierung der Doppelbindung 2-Mercaptoethanol (MEO) als Protonen bzw. Wasserstoffatomdonor der Reaktionslösung zugesetzt wurde. Eine Übersicht über durchgeführte Optimierungs- und Kontrollexperiment ist in Tabelle 3.1 gegeben.

Tabelle 3.1: Optimierungstabelle der photokatalytischen Hydrierung von Fumarsäure (FS) mit dem Irsp³⁺-Natriumascorbat-System nach Schema 3.1 (Einträge 1–5) inklusive aussagekräftiger Kontroll-experimente (Einträge 6–13).

#	c(FS) [mM]	c(Irsp ³⁺) [mol%]	c(NaHAsc)	c(MEO)	Bestrahlungs- dauer	Ar- ges.	Umsatz (Ausbeute)*
1	50	0.5	2 Äq.	/	7 h	✓	99% (15%)
2	50	0.25	1 Äq.	2 Äq.	4.5 h	✓	100% (75%)
3	50	0.25	1 Äq.	4 Äq.	4 h	✓	100% (100%)
4	100	0.25	1 Äq.	4 Äq.	2 h	✗	100% (100%)
5	100	0.1	1 Äq.	3 Äq.	2 h	✗	100% (100%)
6	100	0.1	1 Äq.	3 Äq.	2 h	✓	100% (100%)
7	100	0.1	1 Äq.	3 Äq.	0 h (4 h)	✗	0% (0%)
8	100	0.1	/	/	7 h	✗	10% (0%)
9	100	/	1 Äq.	3 Äq.	2 h	✗	3% (0%)
10	100	0.1	/	3 Äq.	2 h	✗	100% (33%)
11	100	0.1	4 Äq.	/	2 h	✗	100% (32%)
12	100	0.1	2 Äq. TEOA	/	2 h 7 h	✓	89% (8%) 99% (10%)
13	100	0.1	2 Äq. TEOA	3 Äq.	2 h 7 h	✓	95% (36%) 100% (37%)

*¹H-NMR-Spektren der aufgeführten Experimente sind im Anhang Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7 gezeigt, NMR-Umsatz und -Ausbeute wurde via internen Standard bestimmt.

Nach anfänglicher Optimierung der Zusammensetzung des Hydrierungssystems wurden die Reaktionsbedingungen gemäß Eintrag 5 aus Tabelle 3.1 als optimal identifiziert. Mit einem Äquivalent Natriumascorbat, drei Äquivalente 2-Mercaptoethanol und 0.1mol% Photokatalysator verläuft die Hydrierung des Fumarats innerhalb von zwei Stunden quantitativ ab. Aufgrund des Abbaus des gelösten Sauerstoffs durch die Ascorbationen (s. Abbildung 3.9) ist ein vorheriges Austreiben nicht nötig und die Bestrahlung kann unter Luftatmosphäre durchgeführt werden. Identische Ergebnisse wurden mit einer zuvor Argon-gesättigten Lösung erhalten (Tabelle 3.1, Eintrag 6). Weitere Kontrollexperimente beinhalteten das systematische Ausschließen einzelner Systemelemente wie Licht, Photokatalysator, Natriumascorbat oder 2-Mercaptoethanol: Im Dunkeln (Eintrag 7) ist die Reaktionslösung stabil und es tritt kein Umsatz des Fumarats auf, ebenso in Abwesenheit beider Additive (NaHAsc und MEO, Eintrag 8) oder in Abwesenheit des Irsp³⁺ (Eintrag 9). Mit Eintrag 8 zeigt sich zusätzlich, dass die Reduktionskraft des Irsp³⁺ nicht ausreicht, um Fumarat zu reduzieren. Auch die Abwesenheit der einzelnen Additive führt zwar zum vollständigen Abbau des Fumarats, jedoch nicht zum gewünschten Succinat (Einträge 10 und 11), sodass in Abwesenheit des Ascorbats beispielsweise eine nukleophile Addition des 2-Mercaptoethanols an die Doppelbindung als

Nebenreaktion eintritt. Das Produkt dieser Nebenreaktion wurde in einem separaten Experiment analysiert und NMR-analytisch nachgewiesen (s. Anhang Abbildung 5.8). Die dennoch auftretende Bildung des Succinats in Abwesenheit des Ascorbats kann durch eine ineffiziente Reduktion des Fumarats durch das intermediär bildende Disulfid-Anion erklärt werden, dessen reduktive Chemie literaturbekannt ist^[230,231] und im Anhang Schema 5.1 näher beleuchtet wird. Jedoch überwiegt die Nebenreaktion (~70% Additionsprodukt, s. Anhang Abbildung 5.7 (d)), welche in Gegenwart von Natriumascorbat unterdrückt werden kann. Eine ähnliche Synergie zwischen Ascorbatanionen und Thiolen wurde bereits bei einer photoredox-katalysierten reduktiven Aminierung beobachtet,^[232] auf die im Anhang (S. 121 f.) genauer eingegangen wird. Beim Weglassen des Wasserstoffatomdonors 2-Mercaptoethanol wird ebenfalls das Fumarat vollständig abgebaut, jedoch bildet sich auch hier das Succinat nur in geringen Mengen. Die Reduktionskraft des Systems scheint auszureichen, Elektronen auf das Fumarat zu donieren, aber die Protonierung und der finale Wasserstoffatomtransfer zum stabilen Endprodukt (Succinat) durch das Ascorbatdianion verläuft zu langsam. Aus diesem Grund zersetzt sich das Fumarat im Laufe der Bestrahlung. Eine Substitution des Natriumascorbats mit einem anderen in der Forschung verbreiteten reduktiven Löscher Triethanolamin (TEOA) führt nicht zu vergleichbaren Ausbeuten an Succinat (Eintrag 12 und 13).

Zugrundeliegender Mechanismus der Reduktion über das Irsp³⁻-Radikalanion

Nach der Vorstellung des Reduktionssystems und seiner Anwendungsmöglichkeit zur Hydrierung von Fumarsäure in Wasser wird im Anschluss ein Einblick auf den zugrundeliegenden Mechanismus gegeben. Wie bereits zuvor beschrieben, wird der angeregte Triplettzustand von Irsp³⁻ vom Ascorbatdianion reduktiv gelöscht und das Irsp³⁻-Radikalanion gebildet. Dies steht im Einklang mit einer deutlich höheren Löschrates von ³Irsp³⁻ mit dem Ascorbatdianion ($k_q = 4.6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)^a im Vergleich zum Fumarat ($k_q = 5.80 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) und 2-Mercaptoethanol ($k_q = 7.31 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) bei pH 13. Die zugehörigen Stern-Volmer-Analysen des ³Irsp³⁻-Löschens mit den jeweiligen Reaktionsteilnehmern ist im Anhang Abbildung 5.9 gezeigt.

^a Es handelt sich um die unkorrigierte Geschwindigkeitskonstante des Ascorbatdianions (Löscher) bzgl. des Protolysegleichgewichts zum eingewogenen Monoanion.

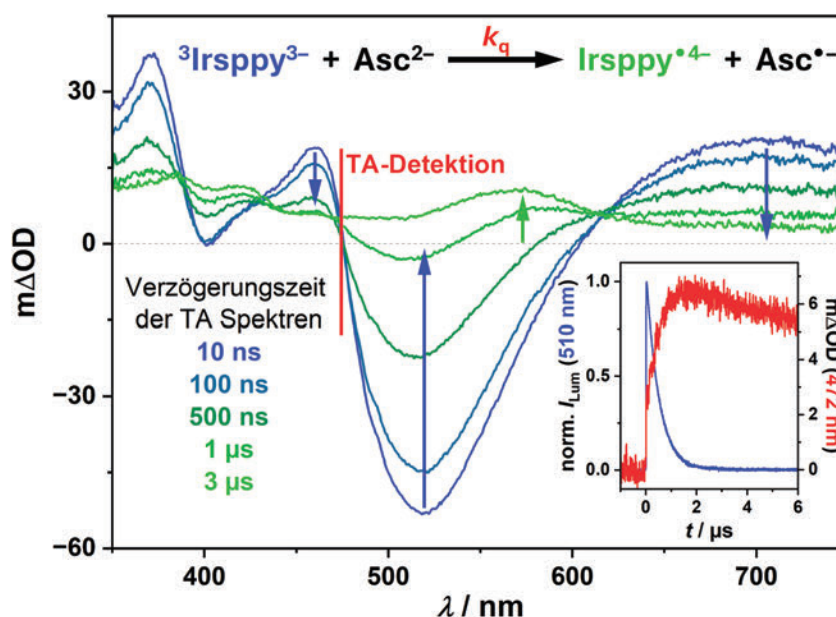


Abbildung 3.10: Transiente Absorptionsspektren einer wässrigen Irspyy³⁻-NaOH-Lösung (20 µM Irspyy³⁻, 300 mM NaOH_(aq)) in der Gegenwart des Ascorbatdianions (Einwaage: 3 mM NaHAsc) direkt nach Laseranregung ($\lambda_{exc} = 355$ nm, 10 mJ) bis zu einer Verzögerungszeit von drei Mikrosekunden (blau zu grün Verlauf). Im Einschub sind die Emissionskinetik von ³Irspyy³⁻ der Lösung bei 510 nm und die transiente Absorptionskinetik der Lösung bei einer Detektionswellenlänge von 472 nm dargestellt.

In Abbildung 3.10 sind Spektren der zeitaufgelösten transienten Absorption einer Irspyy³⁻-Natriumascorbat-Lösung dargestellt, anhand derer die Bildung des Irspyy³⁻-Radikalanions beobachtet werden kann. Kurz nach dem Laserpuls (10 ns, blaues Spektrum in Abbildung 3.10) ist das transiente Spektrum des ³Irspyy³⁻ zu erkennen, welches aufgrund des reduktiven Löschens durch das Ascorbatdianion eine verkürzte Lebenszeit von ~500 ns unter den gewählten Bedingungen aufweist. Die entsprechenden Absorptionsbanden klingen im Verlauf der Untersuchung ab und es bildet sich eine neue transiente Absorptionsbande mit einem Maximum bei 575 nm. Diese Bande kann dem Irspyy³⁻-Radikalanion zugeordnet werden und ist im Einklang mit der vergleichbaren Studie von Scholes und Knowles, die einfach reduzierte heteroleptische Iridium(III)-Komplexe untersucht haben.^[233] Zudem bestätigt der zeitliche Verlauf aus Rückgang der ³Irspyy³⁻-Emission und Zunahme der Irspyy³⁻-Radikalanion-Absorptionsbande am pseudoisostischen Punkt ($\lambda_{iso} = 472$ nm) einen direkten Übergang der beiden Spezies (Abbildung 3.10 Einschub).

Der zuvor vorgestellte Reaktionsverlauf beinhaltet als Folgeschritt die Reduktion des Fumarats durch das stark reduzierend wirkende Irspyy³⁻-Radikalanion. Dieser Schritt kann ebenfalls mittels transienter Absorptionsspektroskopie verfolgt werden, indem die Löschung der transienten Absorptionsbande bei 575 nm unter Fumarsäure-Zugabe zeitlich verfolgt wird (Abbildung 3.11). Hierfür wurde die Konzentration des Ascorbats in einer Irspyy³⁻-Lösung so gewählt, dass 70% des ³Irspyy³⁻ durch den Elektronendonator gelöscht wird (s. Abbildung 3.10) und die Löscheffizienz des ³Irspyy³⁻ durch das Fumarat kleiner 32% betrug.

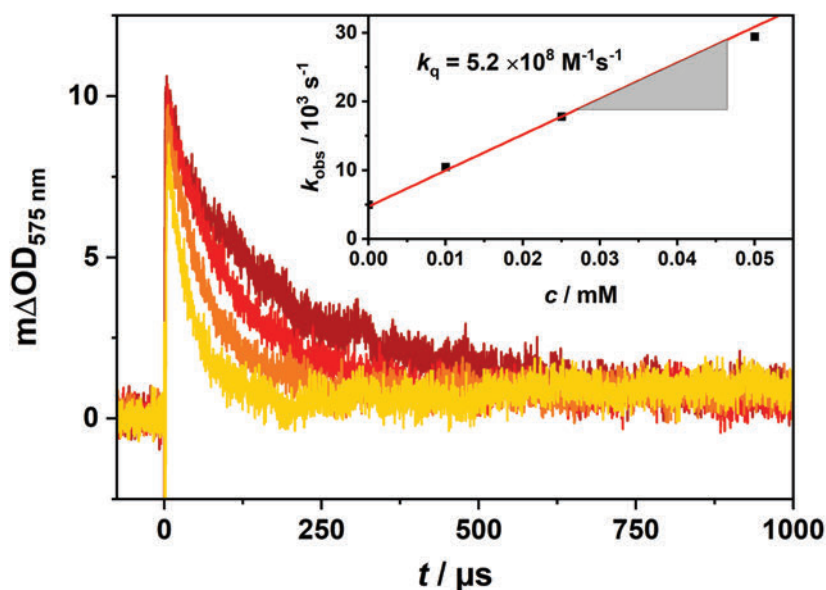


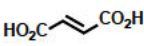
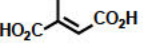
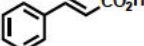
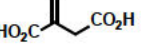
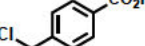
Abbildung 3.11: Transiente Absorptionskinetik einer wässrigen Irspyy³⁻-NaOH-Lösung (20 µM Irspyy³⁻, 300 mM NaOH_(aq)) in der Gegenwart des Ascorbatdianions (Einwaage: 3 mM NaHAsc) und zunehmender Konzentration an Fumarat, wobei rot 0 mM und gelb 50 µM entspricht. Die Argon-gesättigte Lösung wurde mit einem Nanosekundenlaser bei 355 nm (10 mJ) angeregt. Im Einschub ist die reziproke Lebenszeit des Irspyy³⁻-Radikalanions gegen die Fumarat-Konzentration aufgetragen.

Das Irspyy³⁻-Radikalanion existiert in gegebener basischer Lösung für ~200 µs (Ordinatenabschnitt des linearen Fits aus Abbildung 3.11), bevor es langsam mit Ascorbylradikalen rekombiniert oder von Abbauprodukten des Ascorbats abgefangen wird. Es konnte beobachtet werden, dass eine zunehmende Fumarat-Konzentration in der Lösung zu einem zusätzlichen Rückgang der pseudo-Lebenszeit des Irspyy³⁻-Radikalanions führt. Eine Auftragung dieser Lebenszeit gegen die Fumarat-Konzentration ergibt eine Löschkonstante von $5.2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, die etwa eine Größenordnung unter dem Diffusionslimit in Wasser liegt. Allerdings wird hier ein Elektronentransfer von einem Tetraanion (Irsppyy³⁻-Radikalanion) auf ein Dianion (Fumarat) betrachtet, welche eine gegenseitige Abstoßung verspüren, sodass bei einer Löschkonstante dieser Größenordnung dennoch ein thermodynamisch günstiger Prozess zu vermuten ist. Vorteilhaft könnte hier zudem das Lösungsmittel Wasser sein, das stark polare Substrate gut solvatisieren kann.^[54,234] Einen spektroskopischen Nachweis für die Bildung des Fumarat-Radikalanions ist jedoch aufgrund der stark ins UV verschobene Absorptionsbande nicht möglich.^[235–237] Um das zu ermöglichen, wurde *trans*-Zimtsäure als Alternativsubstrat mit bekannter Absorptionsbande des Radikalanions im sichtbaren Spektrum des Lichts getestet. Cinnamat wurde durch das gegebene Reduktionssystem ebenfalls mit 74%iger Ausbeute (in 150 mM NaOH_(aq), s. Anhang Abbildung 5.11) zur 3-Phenylpropansäure hydriert und eignet sich dahingehend zur Untersuchung des Substrat-Radikalanions. Nach reduktivem Löschen des ³Irsppyy³⁻ durch das Ascorbat und der gefolgten Reduktion des Cinnamats durch das sich bilden Irspyy³⁻-Radikalanion tritt die erwartete Bande des Cinnamat-Radikalanions auf.^[238–240] Jedoch tritt in einem Kontrollexperiment in Abwesenheit des Ascorbats die gleiche Absorptionsbande

des Cinnamat-Radikalanions auf, sodass als Nebenreaktion eine direkte Reduktion des Cinnamats durch $^3\text{Irppy}^{3-}$ vermutet wird. Diese Vermutung wird durch die breite Absorptionsbande bei ~ 600 nm unterstützt, welche dem oxidierten Irppy^{3-} zugeordnet werden kann.^[179] Im Fall der *trans*-Zimtsäure scheint das Reduktionspotential des $^3\text{Irppy}^{3-}$ schon zur Bildung des Cinnamat-Radikalanions auszureichen. Die entsprechenden Messungen sind im Anhang Abbildung 5.12 gezeigt.

Neben der Fumarsäure und der Zimtsäure konnte auch die Mesaconsäure zur entsprechenden ungesättigten Carbonsäure hydriert werden. Aufgrund des induktiven Effekts der Methylgruppe auf die Doppelbindung der Mesaconsäure besitzt diese ein niedrigeres Reduktionspotential als die Fumarsäure und lässt sich daher schwieriger zur Methylbernsteinsäure hydrieren (vgl. Tabelle 3.2). Auch die erhöhte sterische Abschirmung der Doppelbindung trägt zur langsameren Reduktion bei, was sich in einer benötigten Bestrahlungsdauer von drei Stunden widerspiegelt. Des Weiteren wurde auch die Löschgeschwindigkeit des Irppy^{3-} -Radikalanions mit Mesaconat untersucht und wie zu erwarten eine langsamere Kinetik vermessen ($k_q = 3.5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Anhang Abbildung 5.13). Eine weitere Steigerung des Reduktionspotentials des Bestrahlungssystems wäre die Hydrierung von Itakonsäure ($E_{\text{red}} < -2 \text{ V vs. NHE}$),^[241] jedoch reicht das Irppy^{3-} -Radikalanions hierfür nicht mehr aus, sodass auch nach 24 Stunden Bestrahlung kaum Umsatz beobachtet wurde (14%, Anhang Abbildung 5.15). Ein weiterer Ansatz zur Eingrenzung des Reduktionspotentials des Systems konnte mittels *p*-(Chlormethyl)benzoesäure erbracht werden. Dessen Dehalogenierung zur 4-Methylbenzoesäure (s. Anhang Abbildung 5.16) kann sowohl über die Reduktion mit $^3\text{Irppy}^{3-}$ ($k_q = 3.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[180] als auch über das Irppy^{3-} -Radikalanion ($k_q = 2.2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Anhang Abbildung 5.17) verlaufen. Ein Vergleich der Löschraten des jeweiligen Reduktionsmittels lässt im Anschluss Rückschlüsse auf die Thermodynamik zu. So wird das Irppy^{3-} -Radikalanion um zwei Größenordnungen schneller als $^3\text{Irppy}^{3-}$ ($E_{\text{red}} = 1.65 \text{ V vs. NHE}$) vom Chlorbenzyl-Derivat gelöscht, was auf ein Reduktionspotential im Bereich von -1.8 V bis -2 V vs. NHE schließen lässt.

Tabelle 3.2: Übersicht über die Reduktionspotentiale von Fumarsäure (FS), Mesaconsäure (MS), trans-Zimtsäure (ZS), Itakonsäure (IS) und p-(Chlormethyl)benzoesäure (ClBz) zusammen mit der jeweils ermittelten Löschgeschwindigkeit k_q vom Irsp³⁻-Radikalanion, der benötigten Bestrahlungsdauer zur Erreichung eines quantitativen Umsatzes des Olefins bzw. ClBz im untersuchten Reduktionssystem nach Schema 3.1 und der dabei erhaltenen Ausbeute am hydrierten bzw. dehalogenierten Produkt.

	FS 	MS 	ZS 	IS 	ClBz 
E_{red}^a (vs. NHE)	-1.6 V bei pH 12 ^[166]	-1.7 V bei pH 7 ^[242]	-1.3 V bei pH 7 ^[243]	< -2 V bei pH 2 ^[241]	-1.6 V in MeCN ^[244]
k_q [M ⁻¹ s ⁻¹]	$5.2 \cdot 10^8$	$3.5 \cdot 10^7$	/*	/	$2.2 \cdot 10^8$
Bestrahlungsdauer (Umsatz)	2 h (100%)	3 h (100%)	2 h / 4 h** (100%)	>24 h (< 15%)	2 h*** (74%)
Ausbeute red. Produkt	100%	100%	55% / 74%**	0%	64%***

^aStarke pH-Abhängigkeit des Reduktionspotentials in wässriger Lösung, allgem. Trend: mit steigendem pH-Wert verschiebt sich das Reduktionspotential zu größeren negativen Werten^[229]

*Wegen Konkurrenzlöschung mit ³Irsp³⁻ nicht bestimmt.

**Bestrahlungsexperiment wurde in 150 mM NaOH_(aq) durchgeführt.

***Nach 2 h nahm der Umsatz und die Ausbeute nicht weiter zu.

Ausweitung des Reduktionssystems auf quaternäre Ammoniumverbindungen

Ein weiterer großer Forschungszweig in der Nutzung hoch reaktiver (Katalysator-)Systeme ist der Schadstoffabbau. So können beispielsweise quaternäre Ammoniumverbindungen (QAVs), insbesondere Benzylammoniumverbindungen ($E_{\text{red}}(\text{BnNMe}_3^+) = -2.11 \text{ V vs. NHE in MeCN}$)^[245] die als Bestandteile in Desinfektionsmitteln^[246,247] vertreten sind und die bei übermäßiger Exposition mit schädlichen Auswirkungen auf das Fortpflanzungs- und Atmungssystem in Verbindung gebracht werden, abgebaut und weitgehend unschädlich gemacht werden. Vor allem während der COVID-19 Pandemie nahm die Exposition an QAVs vieler Menschen stark zu,^[248–250] da diese eine hohe Persistenz aufweisen^[250,251] und man sich diesbezüglich Gedanken machen muss. Neben chemischer Abbauewege wie der Ozonolyse^[252] stellt die Photochemie eine umweltfreundlichere Möglichkeit dar. Eine Herausforderung hierbei bildet jedoch die erforderliche Energie, um eine benzyliche C–N Spaltung zu initiieren. Aufgrund des hohen benötigten Reduktionspotentials ($E_{\text{red}} < -2 \text{ V vs. NHE}$)^[245] werden meist energiereiche Bestrahlungen im tiefen UV_A^[253–255] bis Gamma-Bereich^[250,256,257] des elektromagnetischen Spektrums verwendet. Andere Ansätze basieren auf der *in-situ* Erzeugung reaktiver Spezies (hydratisiertes Elektron^[179] oder energiereicher Singulettzustand durch Aufwärtskonversion^[80]), die aber mit einer hohen benötigten Bestrahlungsintensität einhergehen (Dauerstrichlaser oder fokussierte 500 mW-LED). Eine nachhaltigere Alternative bildet das zuvor vorgestellte

Reduktionssystem, welches in luftgesättigter Lösung unter vergleichsweise geringer LED-Intensität anspruchsvolle Substrate reduzieren kann (Abbildung 3.12).

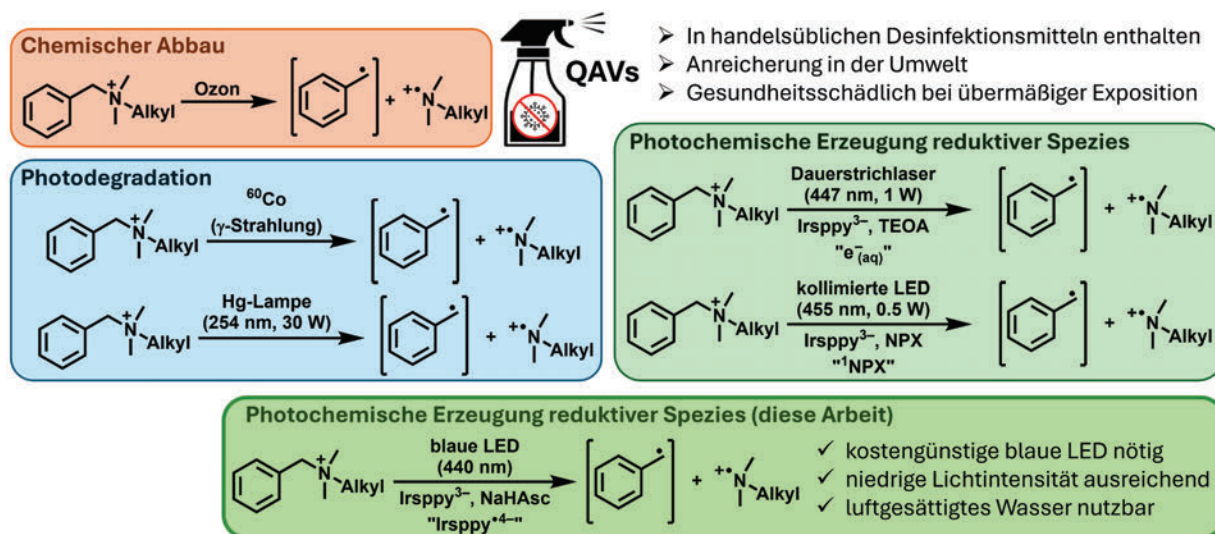


Abbildung 3.12: Übersicht über verschiedene Ansätze zum Abbau quaternärer Ammoniumverbindungen (QAVs) mit Einordnung des hier vorgestellten Reduktionssystems inklusiver seiner Vorteile.

Abweichend von der vorhergehenden Hydrierung wasserlöslicher Olefine wurde zunächst kein 2-Mercaptoethanol verwendet, da kein zweiter Hydrierungsschritt erforderlich ist. Jedoch wurden die Ascorbatäquivalente erhöht, um die fehlende Synergie zwischen MEO-NaHAsc (s. Tabelle 3.1) zu kompensieren und weiterhin in luftgesättigter Lösung arbeiten zu können. Zudem wird Ascorbat für das reduktive Löschen des $^3\text{Irsp}^{\text{3-}}$ benötigt, sodass sich das $\text{Irsp}^{\text{3-}}$ -Radikalanion bildet. Nach einer Bestrahlungsdauer von 20 Stunden konnte das eingesetzte Benzyltrimethylammoniumchlorid, welches eine gängige Grundstruktur für QAVs repräsentiert,^[80,179,251] zu 50% abgebaut werden (Tabelle 3.3, Eintrag 1). Die Wiederfindungsrate des Zersetzungsprodukts Trimethylamin belief sich jedoch nur auf 25%, was durch den Übergang des Trimethylamins aus der Lösung in die Gasphase erklärt werden kann (Sdp. 2.9°C)^[258]. Die vom Benzyl-Radikal abgeleiteten Produkte fielen aus und konnten daher aufgrund ihrer Wasserunlöslichkeit im NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. In den NMR-Spektren wurde jedoch eine starke Konzentrationsabnahme des Ascorbats beobachtet, die eine gehemmte Bildung des $\text{Irsp}^{\text{3-}}$ -Radikalanions im Laufe der langen Bestrahlungsdauer vermuten ließ. Aus diesem Grund wurde das Experiment im nächsten Schritt in Gegenwart von 2-Methoxyethanol wiederholt, um die Regenerationssynergie zwischen Natriumascorbat und 2-Methoxyethanol zu ermöglichen. Nach 24 Stunden Bestrahlung wurde ein beinahe vollständiger Abbau des QAVs beobachtet, sowie 75% Trimethylamin im ^1H -NMR-Spektrum wiedergefunden (Tabelle 3.3, Eintrag 2). Die höhere Wiederfindungsrate des Amins ist mit der Sättigung des Gasraums im Reaktionsgefäß zu erklären. Auch ein QAV-Abbau unter Sonnenbestrahlung (anstelle der LED) wurde durchgeführt, führte aber aufgrund der geringeren

Strahlungsintensität um 440 nm nur zu einem geringen Umsatz (Tabelle 3.3, Eintrag 3). Die vorgestellten Reaktionen zeigen, dass die Reduktionskraft dieses System ausreicht, um auch diese anspruchsvollen Bindungsspaltungen zu initiieren und somit Schadstoffe wie QAVs abzubauen. Allerdings sind noch weitere Optimierungen erforderlich, um diesen Prozess zu beschleunigen und effizient zu gestalten.

Tabelle 3.3: Reduktiver Abbau von Benzyltrimethylammoniumchlorid in Gegenwart des Photokatalysators Irppy³⁻ und den Additiven Natriumascorbat und 2-Mercaptoethanol. Die wässrige NaOH-Lösung wurde mit einer 440 nm-LED im Wasserbad bei Raumtemperatur bestrahlt.

#	c (BnNMe ₃ Cl)	c (Irppy)	c (NaHAsc)	c (MEO)	Bestr.- dauer	Zer- setzung	NMe ₃ - Ausbeute*
1	6 mM	2mol%	4 Äq.	/	20 h	52%	25%
2	6 mM	2mol%	3 Äq.	3 Äq.	24 h	99%	75%
3**	6 mM	2mol%	3 Äq.	3 Äq.	6 h	3%	2%

*¹H-NMR-Ausbeutebestimmung mittels internen Standards (s. Anhang Abbildung 5.19).

**unter Sonneneinstrahlung mit 400 nm-Langpassfilter (01.03.2023, 10 - 16 Uhr, Mainz).

Vergleich verschiedener Photokatalysatoren im vorgestellten Reduktionssystem

Nachdem das System in Gegenwart des Irppy³⁻-Komplexes untersucht wurde, wird im Folgenden der Einfluss einer Substitution des Photokatalysators betrachtet. Mit IrFppy³⁻ und IrdFppy³⁻ existieren zwei Derivate mit ausreichender Photostabilität in basischer Lösung, die zum Irppy³⁻ vergleichbare Eigenschaften aufweisen. Jedoch können die leicht höheren Triplettenergien und das zu erwartende schwächere Reduktionspotential des reduzierten Komplexes (vgl. Abbildung 3.7) einen großen Einfluss auf die Thermodynamik und Kinetik der Reaktion haben und den Reaktionsverlauf verändern. Als weitere Substitutionsvarianten für Irppy³⁻ wurden der weit verbreitete [Ru(bpy)₃]²⁺-Komplex sowie zwei organische Photokatalysatoren verwendet, die eine gute Wasserlöslichkeit besitzen.

Tabelle 3.4: Übersicht zum Einsatz verschiedener Photokatalysatoren im untersuchten Reduktionssystem bei der photokatalytischen Hydrierung von ungesättigten Carbonsäuren. Die Bestrahlung wurde analog zu Schema 3.1 und Tabelle 3.1, Eintrag 5 mit 0.1 mol% Photokatalysator, 100 mM olefinisches Edukt, 1 Äq. Natriumascorbat, 3 Äq. 2-Mercaptoethanol in luftgesättigter NaOH_(aq)-Lösung (300 mM) mit einer 440 nm-LED durchgeführt. Weitere Erläuterungen zur Kommentarspalte sind dem Text zu entnehmen.

#	Photokat. (0.1 mol%)	Substrat (100 mM)	Bestr.- dauer	Umsatz *	Ausbeute* hydr. Prod.	Kommentar
1	Irsp ³⁻	Fumarat	2 h	100%	100%	/
2	IrFsp ³⁻	Fumarat	2 h	100%	100%	/
3	IrdFsp ³⁻	Fumarat	2 h	100%	100%	/
4	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	Fumarat	2 h	90%	90%	Verfärbung der Reaktionslösung
5	Eosin Y ²⁻	Fumarat	2 h	14%	/	FS-MEO Nebenrkt. Entfärbung
6	Riboflavin	Fumarat	2 h	19%	/	FS-MEO Nebenrkt. Entfärbung
7	Irsp ³⁻	Mesaconat	3 h	100%	100%	/
8	IrFsp ³⁻	Mesaconat	3 h	95%	78%	Edukt isomerisiert <i>E:Z</i> = 1:1
9	IrdFsp ³⁻	Mesaconat	3 h	95%	72%	Edukt isomerisiert <i>E:Z</i> = 1:1
10	[Ru(bpy) ₃] ²⁺	Mesaconat	3 h	9%	6%	Verfärbung der Reaktionslösung

*¹H-NMR-Ausbeutebestimmung mittels internen Standards (s. Anhang Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21).

Wie aus Tabelle 3.4 zu entnehmen ist, eignen sich alle vier photoaktiven Metallkomplexe zur Hydrierung des Fumarats mit dem untersuchten Reduktionssystem. Die organischen Photokatalysatoren Eosin Y²⁻ und Riboflavin weisen andererseits keine ausreichende Stabilität auf und zerfallen im Laufe der Bestrahlung, was sich in einer Veränderung der Farbe der Lösung bemerkbar machte. Größere Unterschiede im Abschneiden der anorganischen Photokatalysatoren wurden beim Wechsel des Substrats zur Mesaconsäure beobachtet (Tabelle 3.4, Eintrag 7-10). Die anspruchsvollere Hydrierung der Mesaconsäure (s. Reduktionskinetik und Potentiale in Tabelle 3.2) verläuft mit IrFsp³⁻ und IrdFsp³⁻ langsamer und unvollständig ab, während [Ru(bpy)₃]²⁺ kaum Umsatz generiert. Diese zuerst aufgeführten Beobachtungen lassen sich mit der erhöhten Triplettenergie der fluorierten Irsp³⁻-Derivate begründen. Diese ermöglicht einen Energietransfer vom Photokatalysator auf das Mesaconat und führt zu dessen Isomerisierung. Zudem führt die steigende Triplettenergie des Photokatalysators zu einer zunehmend höheren Energietransferrate und somit zu einer Konkurrenzreaktion zum Elektronentransferprozess mit Ascorbat. Aus dem ursprünglich eingesetzten *E*-Isomer wird das

Z-Mesaconat, welches darüber hinaus einfacher eine nukleophile Addition mit 2-Mercaptoethanol als Nebenreaktion eingehen kann (NMR-Spektren im Anhang Abbildung 5.21). Vergleichbare Prozesse sind auch mit Fumarat zu beobachten (NMR-Spektren im Anhang Abbildung 5.20), jedoch limitiert der schnellere primäre Reduktionsschritt beim Fumarat im Vergleich zum Mesaconat die Zeit für eintretende Nebenreaktionen. Des Weiteren wurde bei Stern-Volmer-Experimenten zur Bestimmung der Löschrates mit den im Reduktionssystem eingesetzten Substraten eine sinkende Stabilität besonders des $\text{Ir}^{\text{dF}}\text{sp}^3$ -Komplexes in Gegenwart von Natriumascorbat beobachtet (s. Anhang Abbildung 5.22). Dies könnte zusätzlich die Umsatzzahl bei der Verwendung dieses Photokatalysators schmälern und verdeutlicht den Vorteil der hohen (Photo-)Stabilität des Ir^{sp^3} . Bei $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dagegen reicht die Reduktionskraft des reduzierten Komplexes ($E_{\text{red}}([\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+) = -1.30 \text{ V vs. NHE}^{[219]}$) kaum noch aus, um das Mesaconat zu hydrieren (Tabelle 3.4, Eintrag 10). Hinzu kommt, dass die Lösung mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Photokatalysator im Reduktionssystem sich sowohl bei der Fumarsäure- als auch bei der Mesaconsäure-Hydrierung lila verfärbt. Entweder läuft die Hydrierung mit Fumarat schnell genug ab, um trotz Degradation des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ das gewünschte Produkt zu erzeugen, oder das Zersetzungsprodukt besitzt eine ausreichende (photoaktivierte) Reduktionskraft. Im Falle der Mesaconsäure ist dies jedoch nicht möglich. Eine UV-Vis-gestützte Untersuchung dieser Beobachtung deutet auf einen Zerfall bzw. Ligandenaustausch des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit 2-Mercaptoethanol^[259] sowie auf eine Reduktion und Anreicherung des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ in Gegenwart von Natriumascorbat hin (s. Anhang Abbildung 5.23).^[260]

Insgesamt zeigt sich das Reduktionssystem mit Ir^{sp^3} als wasserlöslichen Photokatalysator als eine ansprechende photochemische Möglichkeit zur Reduktion und Hydrierung. Neben der effizienten Hydrierung von olefinischen Carbonsäuren kann das hohe Reduktionspotential des sich intermediär bildenden Ir^{sp^3} -Radikalanions auch für die Reduktion weiterer anspruchsvoller Substrate genutzt werden und beispielsweise Schadstoffe wie QAVs reduktiv zersetzen. Die Einfachheit dieses Systems beruht auf der Kombination eines stabilen Iridiumkomplex mit dem natürlichen Antioxidationsmittel Natriumascorbat, welches als reduktiver Löscher für $^3\text{Ir}^{\text{sp}^3}$ fungiert und zudem photochemische Reaktionen in luftgesättigter Lösung ermöglicht. Dies konnte spektroskopisch untersucht werden, um mechanistische Einblicke zu erlangen. Unter Nutzung kostengünstiger LEDs als Strahlungsquellen kann dieses System somit eine Möglichkeit für anspruchsvolle Reduktionen unter milden Reaktionsbedingungen im nachhaltigen Reaktionsmedium Wasser darstellen.

3.2.3 Kationische Iridium(III)-Komplexe mit außerordentlich hoher Triplettenergie und Potenzial zur Energietransferkatalyse in Wasser

Neben dem Anbringen negativer Ladung in Form von Sulfonatgruppen an einen Iridium(III)-Komplex lässt sich die Polarität und die damit verbundene Wasserlöslichkeit auch durch positiv geladene Molekülfragmente erhöhen. Eine Möglichkeit sind stickstoffhaltige Gruppen, die entweder als Substituenten in Form von quaternären Ammoniumkationen an Liganden^[261–264] oder direkt als Teil des Ligandengerüsts (Iminiumion) angebracht werden können. Die zweite Variante wurde von der Gruppe um Professor Scrutton untersucht, die mittels des cyclometallisierenden Liganden mpypy (mpypy = 1-Methyl-3-(2'-pyridyl)pyridinium) und dessen Derivate heteroleptische Iridiumkomplexe der Form $[\text{Ir}(\text{C}^{\text{N}})_2(\text{N}^{\text{N}})]^{3+}$ synthetisierten.^[176,205] Mithilfe des im C^{N} -Liganden enthaltenen Pyridiniumkations sollten so blau emittierende Verbindungen hergestellt werden, welche andernfalls meist nur mit fluorhaltigen C^{N} -Liganden zugänglich sind und in lichtemittierenden elektrochemischen Zellen (engl. *light-emitting electrochemical cell*, LEC) oder organische Leuchtdioden (engl. *organic light-emitting diode*, OLED) gefragt sind. Abseits der blauen Emission und der damit erwarteten hohen Triplettenergie besitzen die entsprechenden Chlorid-Salze eine gute Wasserlöslichkeit mit Emissionslebenszeiten im Mikrosekundenbereich. Der langlebigste Vertreter $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}_3$ verfügt über eine natürliche Lebenszeit von 12.1 μs in sauerstofffreiem Wasser,^[176] was ihn zu einem interessanten Katalysator für die Energietransferkatalyse macht. In Zusammenarbeit mit [REDACTED] im Rahmen seines Forschungsmoduls im Arbeitskreis [REDACTED] wurde dieser kationische Iridiumkomplex als Hexafluorophosphat- und als Chlorid-Salz synthetisiert und spektroskopisch untersucht. Zusätzlich wurde in Zusammenarbeit mit [REDACTED] ebenfalls im Rahmen seines Forschungsmoduls im Arbeitskreis [REDACTED] die entsprechenden literaturunbekannten Phenanthrolin-Derivate $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})](\text{PF}_6)_3$ und $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$ hergestellt und vermessen. Durch einen α -Diimin-Liganden mit vergrößertem π -Elektronensystem können so die Elektronenakzeptoreigenschaften des N^{N} -Liganden erhöht werden, was zu veränderten Lumineszenzeigenschaften führen kann. Zudem eignet sich der phen-Ligand aufgrund seiner Verfügbarkeit und Flexibilität für strukturelle Veränderungen,^[210,265] wie es in Kapitel 3.1 als Ausgangsverbindung zur Dyadensynthese ausgenutzt wurde.^[90]

Die spektroskopische Analyse der beiden kationischen Iridiumkomplexe wird im folgenden Abschnitt vorgestellt und beginnt mit den Absorptions- und Emissionsspektren bei Raumtemperatur (293 K) und im Tieftemperaturbereich (77 K) in Abbildung 3.13, während die Synthese mit zugehörigen NMR- und massenspektrometrischen Analysen im Anhang Kapitel 5.2.4 und 5.2.5 aufgeführt ist.

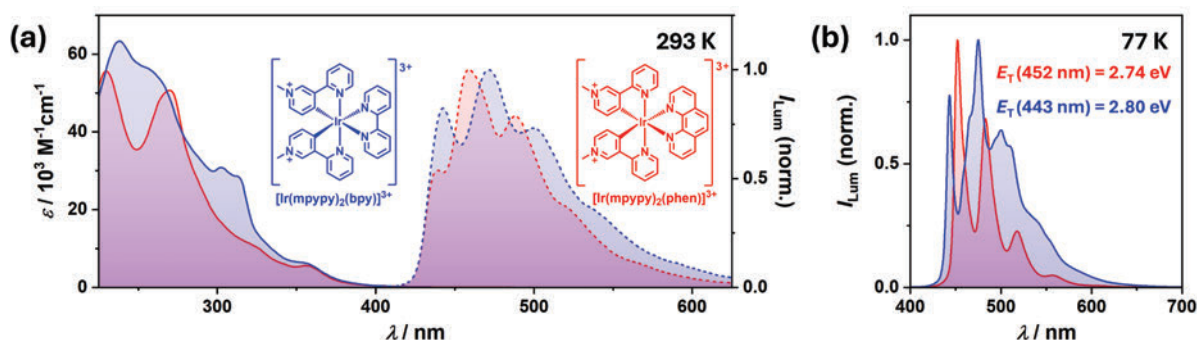


Abbildung 3.13: Es sind normierte Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$) der kationischen Iridiumkomplexe $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}_3$ (blau) und $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$ (rot) in Wasser bei Raumtemperatur gezeigt (a). Die jeweiligen Tieftemperatur-Emissionsspektren in Ethanol-Methanol (4:1) mit den am kurzwelligsten Maximum ausgelesenen Triplettenenergien sind in Teil (b) dargestellt.

Wie aus Abbildung 3.13 (a) zu entnehmen ist, weisen sowohl der literaturbekannte $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$ als auch der literaturunbekannte $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ -Komplex bei Raumtemperatur eine Lichtabsorption bis 440 nm auf (s. auch Anhang Abbildung 5.24). Beim bpy-Derivat deckt sich das mit der Literatur^[176] und wird dort mit Hilfe zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (DFT) $^1\text{MLCT}$ - und $^1\text{LLCT}$ -Übergängen zugeordnet (L = mpypy-Ligand).^[176,205] Nach anschließendem ISC in den Tripletzustand (^3LC mit $^3\text{MLCT}$ -Anteilen) folgt eine Phosphoreszenz mit drei Maxima (443 nm, 472 nm, 500 nm). Ein vergleichbares Emissionsspektrum wird auch beim phen-Derivat beobachtet mit einer Schulter bei 439 nm und zwei zum bpy-Derivat leicht blau-verschobenen Emissionsmaxima bei 459 nm und 488 nm. Zur Bestimmung der Triplettenenergie beider Komplexe wurden zudem Emissionsspektren bei 77 K aufgenommen und deren energiereichstes Maximum ausgelesen (Abbildung 3.13 (b)). Mit 2.80 eV liegt der Tripletzustand des $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$ -Komplexes etwas höher als der des phen-Derivats (2.74 eV). In Zusammenarbeit mit [REDACTED] wurden zusätzlich DFT-Rechnungen des Grund- und Tripletzustands des $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ -Komplexes durchgeführt, die im Anhang Abbildung 5.25 beigefügt sind. Diese decken sich in guter Übereinstimmung mit dem in Rot gezeigten Absorptionsspektrum der Abbildung 3.13 (a) und sagen eine Triplettenenergie von 2.78 eV voraus.

Zur genaueren spektroskopischen Analyse der Tripletzustände der beiden kationischen Iridiumkomplexe wurden neben kinetischen Emissionsmessungen auch transiente Absorptionsmessungen aufgenommen. Diese Messungen wurden für das jeweilige Hexafluorophosphat-Salz in Acetonitril (MeCN) und für das jeweilige Chlorid-Salz in Wasser durchgeführt und sind in Abbildung 3.14 ($[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$) und Abbildung 3.15 ($[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$) dargestellt.

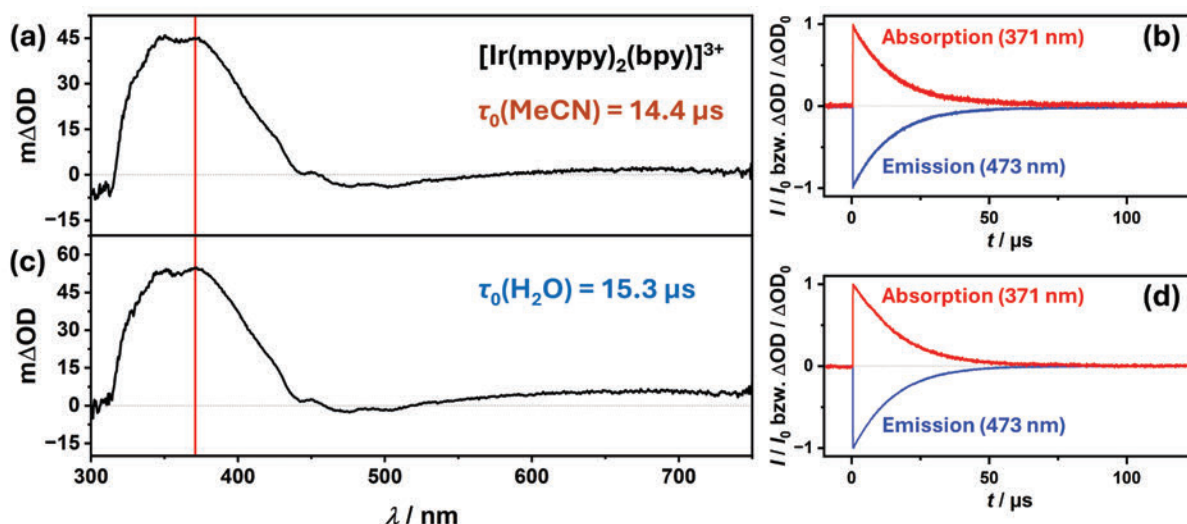


Abbildung 3.14: Transiente Absorptionsspektren (a, c) und zugehörige Absorptions- und Emissionskinetiken (b, d) von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$ als PF_6 -Salz ($30 \mu\text{M}$) in Argon-gesättigtem Acetonitril (a, b) und als Cl -Salz ($30 \mu\text{M}$) in Argon-gesättigtem Wasser (c, d). Die Laseranregung erfolgte bei 355 nm mit Pulsenergien von $\sim 5 \text{ mJ}$. Das transiente Absorptionsspektrum wurde 10 ns nach dem Laserpuls aufgenommen.

Sowohl in Acetonitril als auch in Wasser bildet sich nach Laseranregung des $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$ eine transiente Absorptionsbande mit zwei lokalen Maxima bei 348 nm und 371 nm sowie eine weitere breite Bande bei $\sim 650 \text{ nm}$ (Abbildung 3.14 (a, c)). Diese erste Absorptionsbande kann dem Triplettzustand zugeordnet werden, da ihre Lebenszeit der der Emission bei 473 nm gleicht. Ein zeitlicher Verlauf der breiten Absorptionsbande bei $\sim 650 \text{ nm}$ konnte aufgrund der geringen optischen Dichte nicht bestimmt werden, sodass diese nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Neben der Triplettabsorption könnte sie auch auf eine partielle Ionisation des Komplexes hindeuten, der in polaren Lösungsmitteln eine Stabilisierung erfährt.^[179] Das negative Signal im Bereich von 500 nm ist mit der auftretenden Emission des Komplexes zu erklären. Zeitaufgelöste Messungen der transienten Absorption bei 371 nm und der Emission bei 473 nm erlauben zudem die Bestimmung der natürlichen Lebenszeit des angeregten Triplettzustands (Abbildung 3.14 (b, d), Zusammenfassung in Tabelle 3.5). In Acetonitril weist die mittels transientser Absorption bestimmte Lebenszeit eine Abweichung von 5% vom Wert der Emissionsmessung auf. Infolgedessen wird als natürliche Lebenszeit des angeregten Triplettzustands deren Mittelwert mit $14.4 \mu\text{s}$ angegeben. Im Lösungsmittel Wasser weichen beide Werte um 13% voneinander ab, sodass auch hier der Mittelwert gebildet wurde. Es ergibt sich eine natürliche Lebenszeit von $15.3 \mu\text{s}$, welcher im Vergleich zum publizierten Wert ($\tau_{\text{em, Lit.}}(\text{H}_2\text{O}) = 12.1 \mu\text{s}$) $3.2 \mu\text{s}$ länger ausfällt.^[176] Ein Grund hierfür kann die höhere Temperatur während der Messung von Scrutton *et al.* sein (25°C vs. 20°C), die die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge aus dem angeregten Zustand in den Grundzustand erhöht. Jedoch weicht die natürliche Lebenszeit in Acetonitril noch stärker vom Literaturwert ab ($\tau_{\text{em, Lit.}}(\text{MeCN}) = 3.9 \mu\text{s}$, Differenz = $10.5 \mu\text{s}$), was nicht allein mit der unterschiedlichen

vorherrschenden Messtemperatur zu erklären ist. Hier könnte eine unzureichender Sauerstoff-austreibung aus der Lösung als mögliche Erklärung vermutet werden, was zu einer verkürzten Emissionslebenszeit in besagter Publikation geführt haben könnte. In jedem Fall ist eine längere Lebenszeit bei unabhängigen Messungen als zutreffender anzusehen, da Verunreinigungen die Lebenszeit verringern, sie aber typischerweise nicht verlängern können.

Das phen-Derivat besitzt ein ähnliches transientes Absorptionsspektrum wie $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$, weist jedoch neben der intensiven Bande bei 409 nm sowohl in Acetonitril (a) als auch in Wasser (c) eine zweite Absorptionsbande mit einem Maximum bei 550 nm auf (Abbildung 3.15). Die Lebenszeit dieser Bande weicht um bis zu 28% von den Lebenszeiten der Emission bei 460 nm oder der Absorption bei 409 nm ab, was auf eine zusätzliche absorbierende Spezies hindeutet. Diese kann eine Folge der ausgeprägten Redoxchemie von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ sein, die bereits bei vergleichbaren Methyl(pyridyl)pyridinium-Komplexderivaten in zyklischen Voltammetriemessungen in Form von mehreren irreversiblen Prozessen beobachtet wurde^[176,205] und zur Bildung weiterer (unerwünschter) Spezies beiträgt. Solche Elektronentransferprodukte können zu abweichenden Lebenszeiten im transienten Absorptionsspektrum führen. Unabhängig davon lässt sich die unverfälschte Triplettlebenszeit des $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ -Komplexes anhand der Emission bei 460 nm in Kombination mit der transienten Absorption bei 409 nm ermitteln und ist in Abbildung 3.15 sowie in Tabelle 3.5 abhängig vom Lösungsmittel angegeben. Die von [REDACTED] berechnete Triplett-Triplett-Absorption stützt zudem die Annahme einer Absorption des Triplettzustands bei 409 nm (s. Anhang Abbildung 5.25).

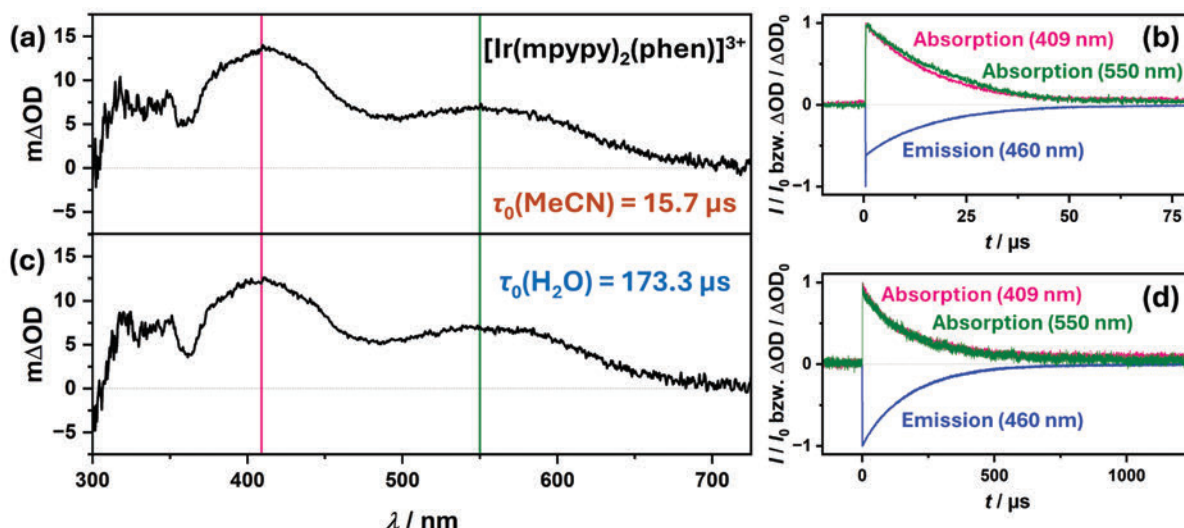


Abbildung 3.15: Transiente Absorptionsspektren (a, c) und zugehörige Absorptions- und Emissionskinetiken (b, d) von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ als PF_6 -Salz (40 μM) in Argon-gesättigtem Acetonitril (a, b) und als Cl -Salz (40 μM) in Argon-gesättigtem Wasser (c, d). Die Laseranregung erfolgte bei 355 nm mit Pulsenergien von $\sim 5 \text{ mJ}$. Das transiente Absorptionsspektrum wurde 10 ns nach dem Laserpuls aufgenommen.

Mit einer mittleren Lebenszeit von 15.7 μs in Acetonitril weist $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ einen leicht längeren Wert im Vergleich zum bpy-Derivat auf. Eine deutlich größere Differenz ist dagegen in wässriger Lösung zu beobachten. Hier steigt die natürliche Lebenszeit des Triplettzustands um mehr als eine Größenordnung an, sodass ein Wert von 173.3 μs erreicht wird.

Tabelle 3.5: Zusammenstellung der aus Abbildung 3.14 (b, d) und Abbildung 3.15 (b, d) ermittelten Lebenszeiten der kationischen Iridiumkomplexe im jeweiligen Argon-gesättigten Lösungsmittel (LM) bei 20 °C. Die Emissionslebenszeit τ_{em} wurde für das bpy-Derivat bei 473 nm und für das phen-Derivat bei 460 nm aufgenommen. Die Detektionswellenlänge der transienten Absorption τ_{abs1} beträgt 371 nm für das bpy-Derivat und 409 nm für das phen-Derivat. Die letzte Spalte (τ_{abs2}) zeigt die Lebenszeit der zweiten transienten Absorptionsbande von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ bei einer Detektionswellenlänge von 550 nm.

	LM	τ_{em}	τ_{abs1}	τ_0	τ_{abs2}
$[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$	MeCN	14.0 μs	14.7 μs	14.4 μs	/
	H ₂ O	14.3 μs	16.2 μs	15.3 μs	/
$[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$	MeCN	16.0 μs	15.4 μs	15.7 μs	19.7 μs
	H ₂ O	178.6 μs	168.0 μs	173.3 μs	194.7 μs

Mit der ausgedehnten Lebenszeit des angeregten Triplettzustands von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ steigt auch die Wahrscheinlichkeit für interne strahlungslose Prozesse (z.B. Ligandenabspaltung) und irreversible bimolekulare Reaktionen, die die Photostabilität des Komplexes beeinflussen. Um die Photostabilität qualitativ zu untersuchen, wurde dafür eine Argon-gesättigte wässrige Lösung des Chlorid-Salzes mit einer 370 nm-LED bestrahlt und in regelmäßigen Abständen ein Emissionsspektrum sowie die zugehörige Emissionskinetik aufgenommen. Beides ist in Abbildung 3.16 dargestellt.

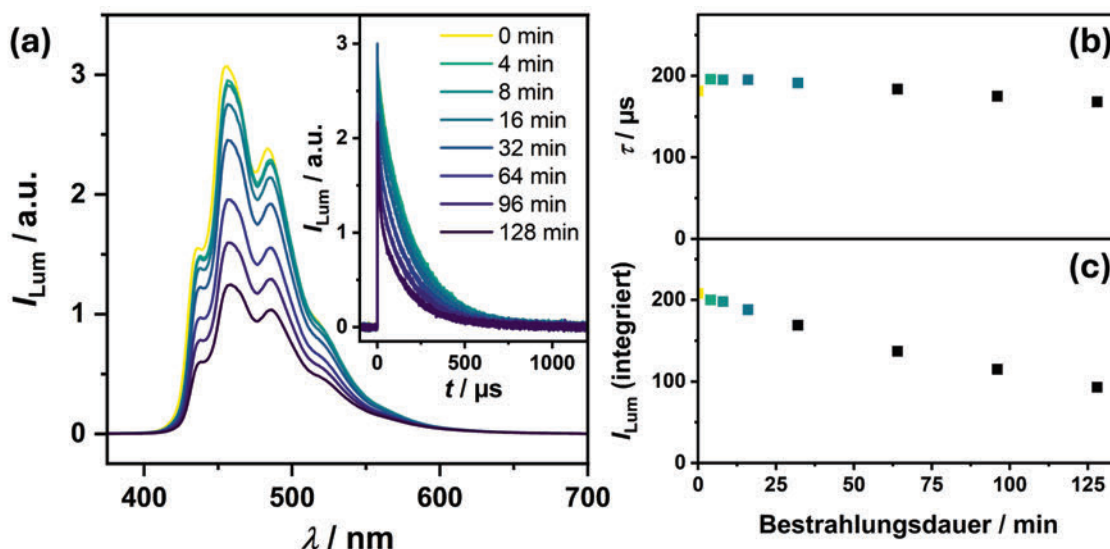


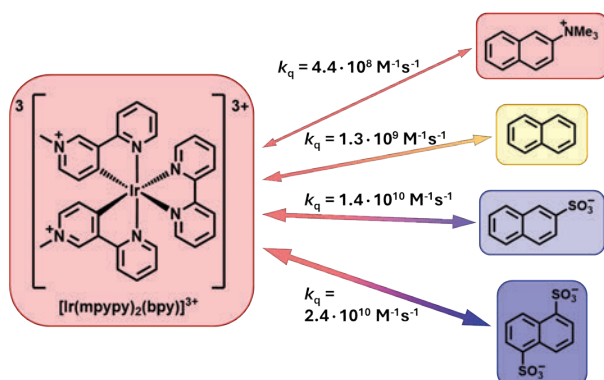
Abbildung 3.16: (a) Emissionsspektren einer Argon-gesättigten wässrigen $25\ \mu\text{M}$ $[\text{Ir}(\text{mpyp})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$ -Lösung 10 ns nach 355 nm-Laserpulsanregung ($\sim 5\ \text{mJ}$). Es wurde jeweils über $800\ \mu\text{s}$ integriert. Zwischen den einzelnen Spektren wurde die Lösung mit einer 370 nm-LED bei 100% Leistung bestrahlt. Der Einschub zeigt die zugehörige Emissionskinetik bei 475 nm. Auf der rechten Seite ist die Emissionslebenszeit (b) und die integrierte Fläche des Emissionsspektrums (c) gegen die Bestrahlungsdauer der Lösung mit der 370 nm-LED aufgetragen.

Es zeigt sich, dass die Form des Emissionsspektrums von $[\text{Ir}(\text{mpyp})_2(\text{phen})]^{3+}$ mit abnehmender Intensität während der Bestrahlung erhalten bleibt. Ein ähnliches Verhalten ist auch im zeitlichen Verlauf der Emission zu beobachten. Hier nimmt zwar die initiale Emissionsintensität während der externen Bestrahlung ab, jedoch ist die Lebenszeit nach über zwei Stunden LED-Bestrahlung nur um 8% verkürzt. Eine anfängliche Zunahme der Emissionslebenszeit nach vier Minuten LED-Bestrahlung kann durch eine unzureichende Verdrängung des Sauerstoffs aus der Lösung erklärt werden. Aufgrund der langen Lebenszeit des Triplettzustands reichen Konzentrationen im Mikromolarbereich zur effektiven Lebenszeitreduktion aus (vgl. Abbildung 1.4). Die gefolgte Abnahme der Emissionsintensität kann dagegen mit der Zersetzung des Photosensibilisators erklärt werden. Als eine während der Bestrahlung auftretende Nebenreaktion kann die Oxidation des Chlorid-Gegenions ($E_{\text{ox}}(\text{Cl}^-) = 2.40\ \text{V}$ vs. $\text{NHE}^{[266]}$) eintreten, wobei das Oxidationspotential des $[\text{Ir}(\text{mpyp})_2(\text{phen})]^{3+}$ dafür ausreichen könnte (vgl. $E_{\text{red}}([\text{Ir}(\text{mpyp})_2(\text{bpy})]^{3+/2+}) = -0.93\ \text{V}$ vs. $\text{NHE}^{[176]}$). Die besonders lange Triplettlebenszeit und die damit verbundenen hohen Löscheffizienz (vgl. Abbildung 1.4) sind dabei zusätzlich förderlich, da so auch leicht positive Triebkräfte ($0 < \Delta G_{\text{ET}} < \sim 0.3$, mit ΔG_{ET} = freie Energie des Elektronentransfers) überwunden werden können.^[60,62] Insgesamt weist $[\text{Ir}(\text{mpyp})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$ jedoch eine für spektroskopischen Messungen ausreichende Photostabilität in Wasser auf, die ebenfalls bei präparativen Bestrahlungsreaktionen genutzt werden kann. Hier fängt das Substrat den angeregten Triplettzustand des Iridiumkomplexes ab, sodass einsetzende Zersetzungsprozesse verlangsamt werden. Dies wird im nächsten Abschnitt beispielhaft anhand Energietransferreaktionen gezeigt.

Mit Triplettlebenszeit im zwei bzw. dreistelligen Mikrosekundenbereich in Kombination mit hohen Triplettenergien ($E_T \geq 2.74$ eV) erfüllen die $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})]^{3+}$ -Komplexe hervorragend die Voraussetzungen für einen effizienten Energietransferphotokatalysator bei niedrigen Substratkonzentrationen in Wasser. Ein Einblick dafür wird am Beispiel der Energietransferreaktionen von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$ auf Naphthalin-Derivate gegeben, welche mit einer Triplettenergie im Bereich von 2.5 - 2.6 eV geeignete Energieakzeptoren darstellen.^[83] In Abhängigkeit von ihrer Ladung lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten der Löschung des angeregten Triplettzustands des $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}_3$ mit 2-(Trimethylammonium)naphthalin, Naphthalin, 2-Naphthalinsulfonat und 1,5-Naphthalindisulfonat ordnen, wobei das positiv geladene Naphthalin-Derivat die niedrigste und das zweifach negativ geladene Naphthalin-Derivat die höchste Löschkonstante aufweist (Abbildung 3.17 (a)). Alle Löschkonstanten dieser Triplett-Triplett-Energietransfer-Reaktion (TTEnT) wurden anhand der verkürzten Emissionslebenszeit in Gegenwart des Löschers in Argon-gesättigter wässriger Lösung bestimmt und sind im Anhang (Abbildung 5.26) zusammengestellt. Unter Berücksichtigung der diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktionen in Wasser ($k_{\text{diff}} = 6.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[83] bestätigen die erhaltenen Werte attraktive und repulsive Coulombwechselwirkungen, die im Rahmen der Coulomb-Dyaden^[115] genutzt und weiterentwickelt werden könnten.

Anhand des phen-Derivats der kationischen Iridiumkomplexe wurde weiterhin auch die direkte Nutzung der Photosensibilisatoren als Katalysatoren getestet. So eignet sich $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$ beispielsweise als Photokatalysator bei der Isomerisierung von Fumarsäure zur Maleinsäure (Abbildung 3.17 (b)). Innerhalb einer Bestrahlungsdauer von zwei Stunden mit einer 427 nm-LED konnte das Z-Isomer bei einer Katalysatorbeladung von 2mol% bis zu einem E:Z-Verhältnis von ~3:2 angereichert werden (NMR-Spektren im Anhang Abbildung 5.28). Aufgrund der etwas geringeren Triplettenergie des $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ ($E_T = 2.74$ eV) zur Fumarsäure ($E_T \sim 2.8$ eV)^[267,268] verläuft diese Photoisomerisierung langsam und aufgrund begrenzter Photostabilität unvollständig ab, sodass für eine effektivere Umsetzung eine Substratsubstitution vorteilhaft wäre oder die Reaktionsbedingungen optimiert werden müssen (z.B. Wechsel auf eine 370 nm-LED, bei der $[\text{Ir}(\text{mpyp})_2(\text{phen})]^{3+}$ stärker absorbiert).

(a) Triplett-Triplett-Energietransferkinetik



(b) Photoisomerisierung

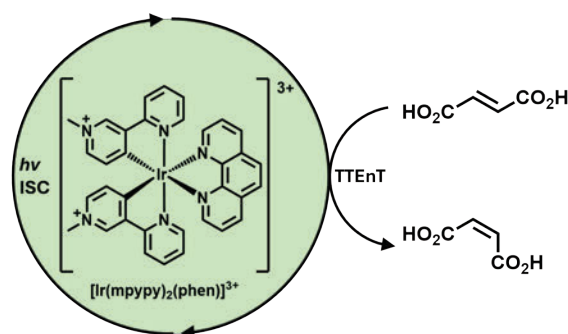


Abbildung 3.17: (a) Geschwindigkeitskonstanten der Löschung des angeregten Triplettzustands des kationischen Iridiumkomplexes $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$ mit unterschiedlich geladenen Naphthalin-Derivaten in Wasser. (b) Photoisomerisierung von Fumarsäure mit $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ als Energietransfer-photokatalysator in Wasser.

Insgesamt zeigen diese Ergebnisse jedoch das Potenzial und die Forschungs- bzw. Entwicklungsmöglichkeiten solcher kationischer Iridiumkomplexe, welche beispielsweise als Energietransferphotokatalysatoren mit hoher Triplettenergie eingesetzt werden können. So konnte $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$ im Rahmen einer Sandros-Auftragung zur Bestimmung der Triplett-differenz eines *E-Z*-Isomerenpaares hinzugezogen werden,^[269] während weitere Ideen zur Ausarbeitung der kationischen Komplexe in Richtung des Coulomb-Dyaden-Ansatzes oder zur Immobilisierung an (partiell) negativ geladenen Nanopartikeln (SiO_2 , Al_2O_3 oder TiO_2) weiter verfolgt werden. Des Weiteren ist die ausgedehnte Lebenszeit des $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}_3$ mit $173.3 \mu\text{s}$ hervorzuheben, welche gängige photoaktive Iridiumkomplexe um bis zu zwei Größenordnungen übertrifft^[101,197,270] und eine Vielzahl an Photokatalysen auch bei geringer Substratkonzentration ermöglichen würde.

3.3 Organophotokatalysator in Wasser – spektroskopische Charakterisierung sowie erste Energietransfer- und Photoredoxkatalyse eines wasserlöslichen TADF-Emitters

Nachdem in den vorherigen Kapiteln im Rahmen der Katalyse mit photoaktiven Metallkomplexen Wasser als nachhaltiges Lösungsmittel der Photochemie vorgestellt wurde, wird im Folgenden der Fokus auf einen Organophotokatalysator gesetzt. Hierbei handelt es sich um das Natriumsalz des 2,4,6-Tri(carbazol-9-yl)-5-(di-(4-phenylsulfonat))aminoisophthalonitrils ($3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$, Struktur s. Abbildung 3.18), welches in der Gruppe von [REDACTED] hergestellt wurde und in Kooperation mit uns (Arbeitskreis [REDACTED]) spektroskopisch analysiert sowie auf seine katalytische Reaktivität getestet werden sollte (Abbildung 3.18 rechts). Es handelt sich hierbei um ein Derivat von 4CzIPN, besitzt jedoch aufgrund der Substitution eines Carbazols durch das zweifach sulfonierte Diphenylamin eine gute Wasserlöslichkeit, die sich über einen breiten pH-Bereich erstreckt (s. Anhang Abbildung 5.29). Damit ist nun eine rein organische, wasserlösliche Verbindung zugänglich, welche thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz (TADF) aufweist. Diese Eigenschaft erweitert das potenzielle Anwendungsgebiet von TADF-Emittern auf Biomarker,^[271] Elektrochemilumineszenz-Anwendungen^[272] und die Photokatalyse^[173] im Lösungsmittel Wasser. Erste Ansätze zur Synthese eines wasserlöslichen organischen TADF-Emitters bestanden in der Nanoverkapselung von 4CzIPN in einem amphiphilen abschirmenden Polymer.^[273] Dies wurde von einem weiteren Ansatz gefolgt, bei dem das organische Molekül funktionalisiert wurde, um die Wasserlöslichkeit der Verbindung direkt zu erhöhen. Erste Messungen der Elektrochemilumineszenz (ECL)-Effizienz eines durch Sulfonatgruppen wasserlöslich gemachten Tetra(diphenylamino)terephthalonitril-Derivats ($4\text{DPASO}_3\text{TPN}^{4-}$, Struktur s. Abbildung 3.18) wurden bereits veröffentlicht,^[172] jedoch begrenzten sich die Autoren bei der spektroskopischen Charakterisierung des Donor-Akzeptor-Fluorophors auf dessen Lebenszeit und Photolumineszenzquantenausbeute (vgl. Tabelle 3.6). Eine ähnliche begrenzte Analyse wurde auch einem im Juni 2024 veröffentlichten wasserlöslichen Tetra(diphenylamino)isophthalonitril-Derivat ($4\text{DPATPO}_3\text{H}_2\text{IPN}$, Struktur s. Abbildung 3.18) zu teil, das im Rahmen der CO_2 zu CO Reduktion als Photosensibilisator eingesetzt wurde.^[173] Nach Lichtanregung aktiviert diese phosphonierte Verbindung einen Cobalt-Cokatalysator per Elektronentransfer, sodass dieser die Reduktion in einem rein wässrigen System durchführen kann. Jedoch weisen die photophysikalischen und Redox-Eigenschaften dieses wasserlöslichen TADF-Emitters eine starke pH-Abhängigkeit auf, die einer genaueren Analyse bedarf. Bis auf diese beiden Publikationen ist das Gebiet der rein organischen wasserlöslichen TADF-Emitter jedoch kaum erforscht und benötigt weitere Erkenntnisse, die dieses Projekt mit Photo(redox)katalyse-Fokus geben kann. Eine Übersicht über ausgewählte Schlüsseleigenschaften dieser wasserlöslichen

TADF-Emitter ist in Tabelle 3.6 zusammengestellt und um 4CzIPN erweitert. Letzteres ist einer der prominentesten Vertreter der Donor-Akzeptor-Fluorophore, jedoch nur in organischen Lösungsmitteln löslich.

Tabelle 3.6: Schlüsseleigenschaften und beobachtete Reaktivität von literaturbekannten TADF-Emittern in organischen (4CzIPN, Acetonitril)^[137,145] und wässrigen Lösungsmitteln (4DPASO₃TPN⁴⁻^[172] und 4DPATPO₃H₂IPN^[173]) sowie in reinem Wasser gemessene Eigenschaften des neu untersuchten wasserlöslichen TADF-Emitters 3CzDPADSO₃IPN²⁻. Die zugehörigen Molekülstrukturen sind in Abbildung 3.18 dargestellt.

	4CzIPN	4DPASO ₃ TPN ⁴⁻	4DPATPO ₃ H ₂ IPN	3CzDPADSO ₃ IPN ²⁻
E_s [eV]	2.67	-	-	2.51
E_T [eV]	2.57	-	-	2.31
λ_{em} [nm]	551	597	578	571
Φ_{em}	0.18	0.03	0.11	0.03
Φ_{ISC}	0.04	-	-	0.18
τ_p [ns]	18.7	6.1	3.5	3.3
τ_v [μs]	1.4	0.3	22.7	25.1
beob. Reaktivität	TTEnt, ET, ECL	ECL	ET	TTEnt, ET

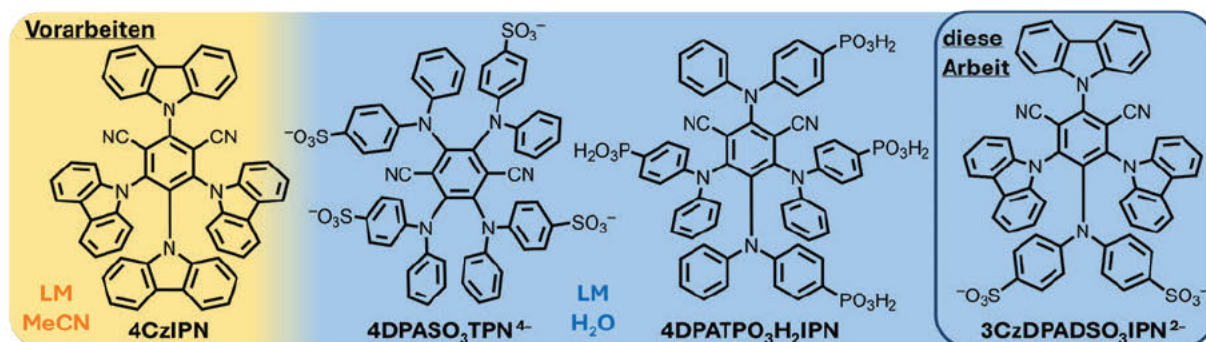


Abbildung 3.18: Molekülstrukturen der in Tabelle 3.6 vorgestellten TADF-Emitter und dem jeweiligen Lösungsmittel, in welchem die Charakterisierung durchgeführt wurde.

Die Struktur aller vier präsentierten TADF-Emitter basieren auf einem elektronenarmen Zentrum (Dicyanobenzol), welches von vier elektronenreichen Substituenten umgeben ist. Sie emittieren Licht, dessen Emissionsmaxima λ_{em} sich auf Wellenlängen zwischen 551 nm und 597 nm beläuft, und weisen Emissionsquantenausbeute Φ_{em} von 0.03 bis 0.18 auf. Die in Wasser vermessenen Werte fallen dabei geringer aus als die des in Acetonitril vermessenen 4CzIPN. Ebenso verhält es sich bei der Lebenszeit der prompten Emission τ_p , während die Lebenszeit der verzögerten Emission τ_v beim 4DPATPO₃H₂IPN um mehr als das zehnfache größer ausfällt. Dieses Verhalten weist auch der neue TADF-Emitter 3CzDPADSO₃IPN²⁻ im Vergleich zu 4CzIPN auf, welches im folgenden Kapitel näher beleuchtet und analysiert wird.

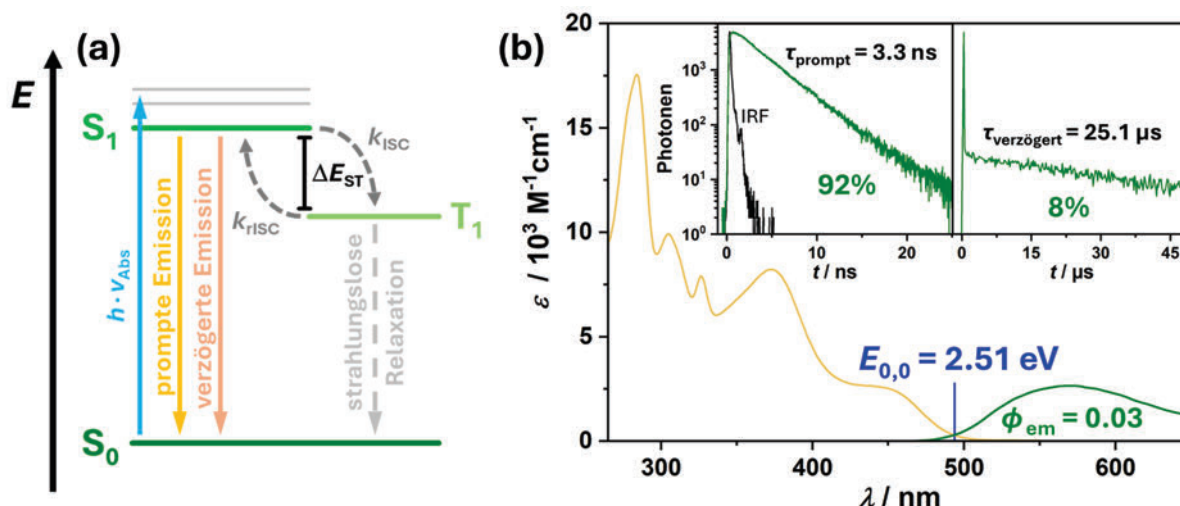


Abbildung 3.19: a) Energiediagramm eines TADF-Emitters mit relevanten Übergängen. b) Normiertes Absorptions- und Emissionsspektrum ($\lambda_{\text{exc}} = 450 \text{ nm}$) von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ in Wasser zusammen mit dem kinetischen Verlauf der prompten und verzögerten Emission nach Anregung von $30 \mu\text{M}$ $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ bei 375 nm in einer mit Argon-gesättigten wässrigen Lösung (Einschub). Die jeweiligen Beiträge der prompten und verzögerten Emission zur Gesamtemission sind in grün im Einschub gezeigt.

Abbildung 3.19 zeigt ein Energiediagramm der relevanten Zustände und Übergänge eines TADF-Emitters, sowie das normierte Absorptions- und Emissionsspektrum von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ in Wasser. Aus dem Schnittpunkt dieser Spektren kann der 0-0-Übergang bestimmt werden, der der Energie des ersten angeregten Singulettzustands (S_1) entspricht (2.51 eV). Die auftretende Emission in solchen TADF-Emitter entstammt meist aus dem angeregtem Singulettzustand, welcher als Ladungstransferzustand bei Donor-Akzeptor-Fluorophoren im thermischen Gleichgewicht zum Triplettzustand stehen kann. Aufgrund der hohen Polarität des Lösungsmittels Wasser wird der ladungsseparierte angeregte Zustand gut stabilisiert,^[18] was sich unter anderem in einer vergleichsweise langen Lebenszeit der verzögerten Emission widerspiegelt ($25.1 \mu\text{s}$). Der geringe Beitrag der verzögerten Emission an der Gesamtemission (8%) ist auf strahlungslose Prozesse zurückzuführen. Entsprechende zeitaufgelöste Emissionsspektren sind im Anhang Abbildung 5.30 dargestellt. Die große Energiedifferenz zwischen angeregtem Singulett- und Triplettzustand führt zu einer geringen Rück-Interkombination (rISC) bei Raumtemperatur, was jedoch für eine erhöhte Triplettreaktivität im Rahmen der Energie- und Elektronentransferkatalyse vorteilhaft ist. Die Emissionsquantenausbeute der gesamten Emission ϕ_{em} wurde gegen Fluorescein und Irppy³⁻ nach Lichtanregung bei 373 nm und 440 nm ermittelt und beläuft sich auf 3% (s. Anhang Abbildung 5.32). Ein so geringer Wert kann hierbei ebenfalls durch die hohe Singulett-Triplett-Energiedifferenz ΔE_{ST} erklärt werden, sowie durch strahlungslose Übergänge aus dem angeregten Singulett- und Triplettzustand in den Grundzustand. Hierbei wirkt das Lösungsmittel Wasser als Fluoreszenzlöcher.^[165]

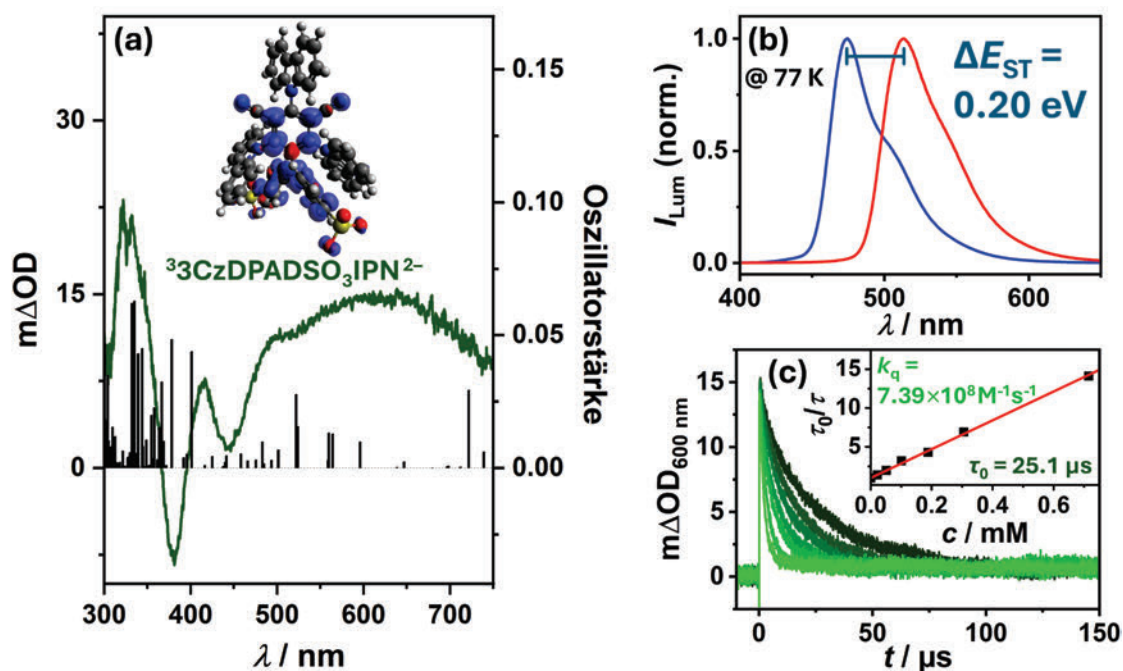


Abbildung 3.20: (a) Transientes Absorptionsspektrum einer Argon-gesättigten $30 \mu\text{M}$ $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ wässrigen 10 mM Phosphatpufferlösung ($\text{pH } 7$) 100 ns nach Laseranregung bei 355 nm (dunkelgrün) zusammen mit dem berechneten Triplett-Triplett-Absorptionen (schwarze Balken). (b) Bestimmung der Singulett-Triplett-Energiedifferenz ΔE_{ST} über die Maxima der normalisierten Emissionsspektren von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ bei 77 K in einer Ethanol-Methanol-Lösung (4:1). Das Fluoreszenzspektrum (blau) wurde innerhalb der ersten 50 ns nach der Laseranregung (355 nm) aufgenommen. Für das Phosphoreszenzspektrum (rot) wurde die Emission über einen Zeitraum von 10 ms mit einer Verzögerung von $50 \mu\text{s}$ zum Laserpuls integriert. (c) Stern-Volmer-Analyse des reduktiven Löschens vom $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ -Triplettzustand mit Natriumascorbat bei $\text{pH } 7$.

Mittels zeitaufgelöster Emissions- und transients Absorptionsspektroskopie kann im Folgenden der Triplettzustand des $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ näher analysiert werden. Das entsprechende Tripletttspektrum ist in Abbildung 3.20 (a) gezeigt und weist neben einer intensiven Absorptionsband und einer Grundzustandsbleichung im UV-Bereich eine schmale Absorptionsbande bei 415 nm sowie eine breite um 600 nm auf. Diese Banden stimmen mit den Literaturspektren des Dicyanobenzol-Radikalanions (340 nm , 430 nm)^[274–276] sowie des Diarylamin-Radikalkations ($600 - 730 \text{ nm}$)^[275,277] überein und auch ein von [REDACTED] berechnetes Tripletttspektrum (weitere Daten zur DFT-Rechnung im Anhang) sagt entsprechende Absorptionsbanden voraus, die zum ladungsseparierten angeregten Zustand passen. Die vermessenen natürlichen Lebenszeiten der transienten Absorption bei 390 nm , 494 nm und 680 nm passt hierbei mit der am TCSPC-Messgerät vermessenen verzögerten Emission ($25.1 \mu\text{s}$) überein (s. Anhang Abbildung 5.31). Zur Berechnung der Singulett-Triplett-Energiedifferenz ΔE_{ST} wurden zeitaufgelöste Emissionsspektren bei 77 K durchgeführt und die Differenz zwischen dem Fluoreszenz- und Phosphoreszenzmaximum bestimmt. Es ergibt sich eine Energielücke von 0.20 eV , die die vorherige Erklärung des geringen Beitrags der verzögerten Emission zur Gesamtemission stützt. Die verfügbare thermische Energie bei Raumtemperatur (25 meV) kann Energiebarrieren von 0.1 eV leicht überwinden (thermische Gleichgewichte, vgl.

Tripletreservoir-Effekt in Kapitel 3.1), während die Wahrscheinlichkeit eines Übergangs bei größerer Energiedifferenz sinkt. In Kombination mit der bei Raumtemperatur bestimmten Energie des angeregten Singulettzustands kann zudem die Triplettenergie des $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ von 2.31 eV berechnet werden, welche in der Photokatalyse zur Verfügung gestellt werden kann. Erste Studien zum reduktiven Löschen dieses Zustands mit Natriumascorbat sind in Abbildung 3.20 (c) im Rahmen einer Stern-Volmer-Analyse gezeigt und verdeutlichen die gegebene Triplettreaktivität dieser Verbindung. Darüber hinaus wurde auch das Spektrum des Radikalanions berechnet und ist in Abbildung 5.33 im Anhang dargestellt.

Eine wichtige Anforderung an einen Photokatalysator ist seine hinreichende Photostabilität. Um das zu testen, wurde der wasserlösliche TADF-Emitter in Argon-gesättigtem Wasser mit einem auf die Breite der Küvette aufgeweiteten Laserstrahl eines 447 nm-Dauerstrichlaser bei 1.1 W Leistung bestrahlt und der zeitliche Verlauf der Emissionsintensität verfolgt. Die auftretende Streustrahlung wurde mit einem 495 nm-Langpassfilter vor dem Detektor abgefangen (Aufbau im Anhang Abbildung 5.34 (b)). Vergleichend wurde dasselbe mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ in Argon-gesättigtem Wasser und 4CzIPN in Argon-gesättigtem Acetonitril durchgeführt. Die resultierende Kinetik lässt sich im Anschluss als Rückgang der Sensibilisatorkonzentration gegen die Bestrahlungszeit auftragen, bei der c_0 der Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ entspricht und sich die Konzentrationsänderung nach Formel (13) berechnet.

$$\Delta c = (I_{\text{Lum}}(\text{norm.}) \cdot c_0) - c_0 \quad (13)$$

Die entsprechende Auftragung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationsänderung Δc ist in Abbildung 3.21 dargestellt. Zur Kontrolle möglicher im Detektionsfenster emittierender Zersetzungsprodukte wurden zusätzlich die Emissionsspektren vor und nach der Bestrahlung aufgezeichnet (Einschub in Abbildung 3.21). Nach erfolgter Normierung sind diese deckungsgleich, was die Anwesenheit weiterer Emitter ausschließt (s. Anhang Abbildung 5.35).

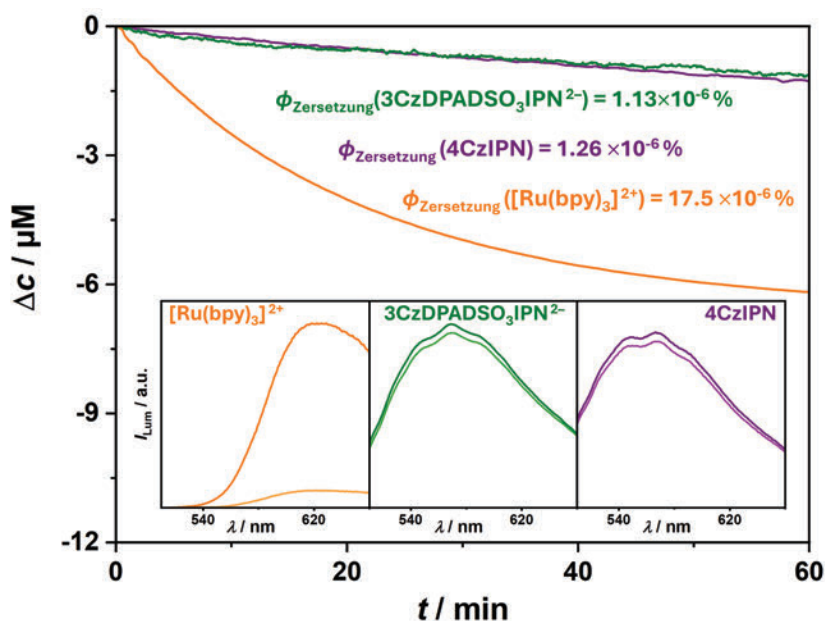


Abbildung 3.21: Vergleich der Photostabilität vom Natriumsalz des $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ (grün, $40 \mu\text{M}$) und von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (orange, $10 \mu\text{M}$) in Wasser sowie von 4CzIPN (lila, $30 \mu\text{M}$) in Acetonitril während der Bestrahlung Argon-gesättigter Lösungen des jeweiligen Photosensibilisators bei 447 nm mit einem 1.1 W -Dauerstrichlaser. Es wird die Änderung der Sensibilisatorkonzentration anhand Formel (13) gezeigt, die Einschübe bilden die Emissionsspektren vor (dunklerer Farbton) und nach (hellerer Farbton) 60 min Bestrahlung ab.

Unter der Annahme, dass bei den ersten zehn Prozent der Intensitätsabnahme ein linearer Zusammenhang in Bezug auf die Zersetzung des Photosensibilisators herrscht, kann aus diesen Messwerten zudem eine Quantenausbeute der Zersetzung $\phi_{\text{Zersetzung}}$ nach Formel (14) berechnet werden. Eine ausführliche Experimentbeschreibung ist im Anhang Abbildung 5.34 aufgeführt.

$$\phi_{\text{Zersetzung}} = \frac{\text{\#zersetzte PS Moleküle}}{\text{\#absorb. Photonen}} \quad (14)$$

Die Zersetzungsquantenausbeute ähnelt sich bei den beiden organischen TADF-Emittern und deutet auf eine hinreichende Stabilität unter den gewählten Bedingungen hin. Vor allem das wasserlösliche $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ mit seiner 20-fach längeren natürlichen Lebenszeit des angeregten Triplettzustands im Vergleich zu 4CzIPN in Acetonitril ist hierbei hervorzuheben, da Zersetzungen häufig über langlebige Triplettzustände erfolgt. Die Quantenausbeute der Zersetzung des Rutheniumkomplexes fällt im Vergleich zu den anderen beiden Werten um eine Größenordnung höher aus und deutet auf eine niedrigere Photostabilität des häufig verwendeten Metallkomplexes hin, was im Einklang mit der Literatur ist.^[278]

Mit dieser Stabilität, die für die Photokatalyse eine essenzielle Eigenschaft darstellt, wurde der wasserlösliche TADF-Emitter auf seine Eignung in der Energietransferkatalyse getestet. Dafür wurde, der Triplettenergie des $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ entsprechend, die Isomerisierungsreaktion von *trans*-3-Fluorzimtsäure ($E_{\text{T}} \sim 2.4 \text{ eV}$)^[80,180] ausgewählt und eine wässrige, basische Lösung

3.3 Organophotokatalysator in Wasser – spektroskopische Charakterisierung sowie erste Energietransfer- und Photoredoxkatalyse eines wasserlöslichen TADF-Emitters

des Olefins in Gegenwart des Photokatalysators nach Argon-Sättigung mit einer 467 nm-LED bestrahlt (oberes Schema in Abbildung 3.22). Zur Reaktionskontrolle wurden im 15-Minuten-Takt Proben entnommen und diese mittels ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie vermessen. Auf diese Weise konnte der Verlauf der Isomerisierung verfolgt werden und ist in Abbildung 3.22 (a) dargestellt.

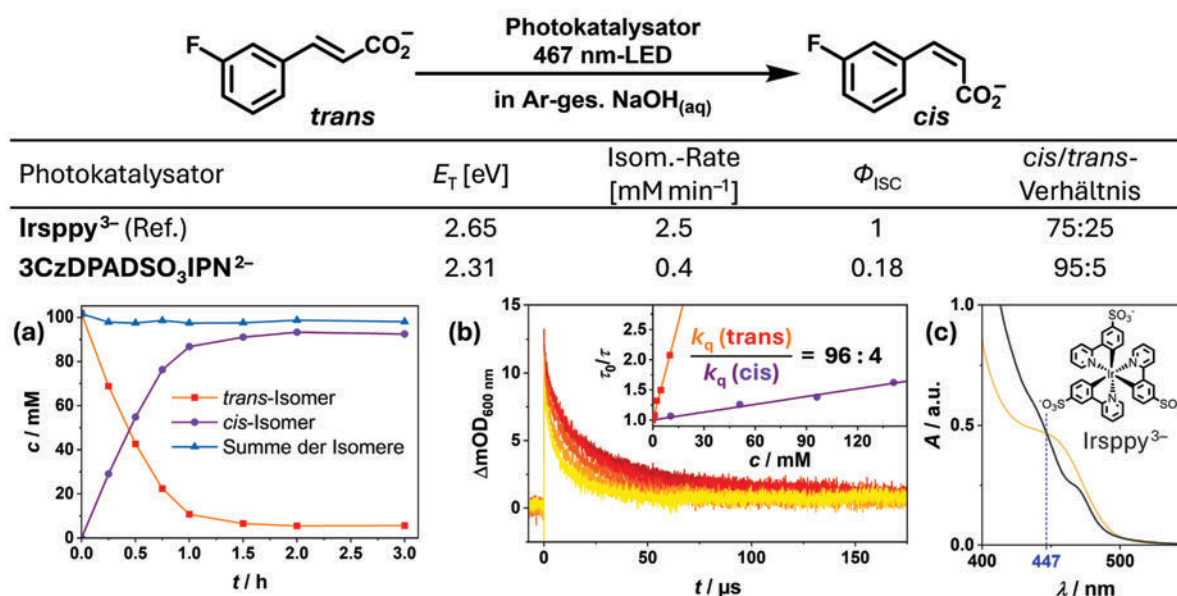


Abbildung 3.22: Photoisomerisierung von *trans*-3-Fluorcinnamat mit den beiden in der Tabelle vorgestellten Photokatalysatoren. IrspPy³⁻ wurde dabei als Referenz zur Bestimmung der ISC-Ausbeute des wasserlöslichen TADF-Emitters verwendet.^[80] (a) Zeitaufgelöste Analyse der Photoisomerisierung in Gegenwart von 3CzDPADSO₃IPN²⁻, die verwendeten Werte stammen aus den jeweils gemittelten Konzentrationen der Isomere, welche über ^1H - und ^{19}F -NMR-Spektroskopie und internem Standard bestimmt wurden. (b) Kinetischer Verlauf der Tripletabsorptionsbande des Organophotokatalysators bei 600 nm in 150 mM NaOH_(aq)-Lösung mit steigender Konzentration an *trans*-3-Fluorcinnamat (rot zu gelb). Einschub: Stern-Volmer-Analyse mit entweder dem *trans* (orange) oder dem *cis* (lila) Isomer des 3-Fluorcinnamats. (c) Absorptionsspektren der 3CzDPADSO₃IPN²⁻ (gelb) und IrspPy³⁻ (grau) Lösung, die zur Bestimmung der ISC-Quantenausbeute des TADF-Emitters mittels chemischer Aktinometrie^[279] verwendet wurden. Weitere Informationen sind im Text angegeben.

In diesem 250 mg-Ansatz (1.5 mmol, 100 mM) wurde das *trans*-Isomer des 3-Fluorcinnamats sukzessive in das *cis*-Isomer umgewandelt, sodass sich nach zwei Stunden ein photo-stationäres Gleichgewicht beider Isomere einstellte. Das sich einstellende Verhältnis der beiden Isomere beläuft sich auf 95:5 zu Gunsten des *cis*-3-Fluorcinnamats. Darauf folgend wurde die Ansatzgröße auf drei Gramm *trans*-3-Fluorzimtsäure (18 mmol, 144 mM) erhöht und die Bestrahlungsreaktion in Gegenwart des 3CzDPADSO₃IPN²⁻ wiederholt. Auch hier ergab die NMR-Analyse ein Verhältnis von 95:5 für die *cis/trans*-Zusammensetzung der Reaktionlösung, aus der das *trans*-Isomer aufgrund seiner niedrigeren Löslichkeit im sauren Milieu zuerst ausfiel und nach weiterem Ansäuern der Lösung das *cis*-Isomer abgetrennt und isoliert werden konnte (s. Anhang S. 138 f.). Mit beiden Isomeren zur Hand konnten zudem die Löschraten der 3-Fluorcinnamate mit dem angeregten Tripletzustand des 3CzDPADSO₃IPN²⁻ mittels Stern-Volmer-Analyse bestimmt werden (Abbildung 3.22 (b) und Anhang Abbildung 5.36). Mit einer Löschraten

von $k_q(trans) = 4.3 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ für das *trans*-Isomer und einer von $k_q(cis) = 1.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ für das *cis*-Isomer ergibt sich aus beiden Löschraten ebenfalls ein zur *cis/trans*-Zusammensetzung im photostationären Gleichgewicht passendes Verhältnis von 96:4. Angesichts des guten Abschneidens des wasserlöslichen TADF-Emitters bei dieser Photoisomerisierungsreaktion wurde darauf aufbauend eine chemische Aktinometrie zur Bestimmung der ISC-Quantenausbeute des $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ durchgeführt. Als Referenz wurde Irppy^3 - hinzugezogen, da dieser Komplex eine quantitative ISC-Quantenausbeute und ein bekanntes Triplettverhalten in Bezug auf die Photoisomerisierung von *trans*-3-Fluorzimtsäure besitzt.^[80,180] Zudem ist er ebenfalls negativ geladen und weist eine gute Wasserlöslichkeit und Photostabilität auf.^[80,179] Wie in Abbildung 3.22 (c) gezeigt, wurden dafür zwei basische Lösungen mit der *trans*-3-Fluorzimtsäure angesetzt und die optische Dichte bei 447 nm (Anregungswellenlänge des Dauerstrichlasers) angeglichen. Unter der Annahme, dass sich nach Energieübertrag vom angeregten Photosensibilisator auf das *trans*-Olefin das *cis*- und das *trans*-Produkt mit gleicher Wahrscheinlichkeit bilden, ergibt sich die ISC-Quantenausbeute nach Formel (15).

$$I_r \sim n \cdot \phi_{\text{ISC}} \cdot \eta_q \cdot \phi_{t \rightarrow c} \quad (15)$$

Die gemessene Isomerisierungsrate I_r steht im linearen Zusammenhang mit der Anzahl absorbierter Photonen n , der jeweiligen ISC-Quantenausbeute ϕ_{ISC} , der bekannten Lösch-effizienz des angeregten Zustands vom *trans*-3-Fluorcinamat η_q und der Isomerisierungs-quantenausbeute von *trans* zu *cis* $\phi_{t \rightarrow c}$. Diese wird im Fall dieser Photoisomerisierung als 0.5 angenommen, was eine vernünftige Annahme für konventionelle Olefine ist.^[269] Unter Durchführung der Aktinometrie bei identischen Bedingungen konnte eine ISC-Quantenausbeute von 0.18 für $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ bestimmt werden (Aufbau und Auswertung im Anhang Abbildung 5.37). Dies ist in einem stark polaren Lösungsmittel wie Wasser ein vergleichsweise hoher Wert, wenn die ISC-Quantenausbeuten mit dem strukturverwandten 4CzIPN in verschiedenen polaren Lösungsmitteln verglichen wird ($\phi_{\text{ISC}}(4\text{CzIPN}) = 0.041$ in Acetonitril und 0.031 in Ethanol).^[137] Dennoch deutet die ISC-Quantenausbeute des $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ zusammen mit seiner niedrigen Emissionsquantenausbeute von 0.03 auf einen großen Anteil strahlungsloser Relaxationen hin, die infolge der Hydratisierung und somit Stabilisierung des ladungsseparierten Zustands auftreten. Des Weiteren wurden noch Photoisomerisierungsreaktionen mit Fumarsäure und *trans*-Zimtsäure in basischer Lösung durchgeführten. Während das Fumarat aufgrund seiner Triplettenergie von $\sim 2.8 \text{ eV}$ ^[267,268] nicht vom wasserlöslichen TADF-Emitter sensibilisiert werden kann, bildet sich beim Cinnamat ein 15:85-*cis:trans*-Verhältnis aus. Dies ist im Einklang mit der zum 3-Fluorcinamat etwas geringen Triplettenergie, welches eine Anregung des *cis*-Isomers und die damit verbundene

Rückisomerisierung fördert. Entsprechende NMR-Befunde sind im Anhang Abbildung 5.39 zusammengefasst.

Zuletzt wurde auch der Einsatz des neuen wasserlöslichen Photosensibilisators in der Elektronentransferkatalyse untersucht. Wie bereits in Abbildung 3.20 (c) vorgestellt, lässt sich der angeregte Zustand des $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ vom Ascorbatmonoanion reduktiv löschen, sodass sich das Radikalanion des TADF-Emitters bildet. Diese Spezies besitzt nun ein ausreichendes Reduktionspotential, um beispielsweise ein Elektron auf Acetophenon zu übertragen. Nach Protonierung und Dimerisierung des Acetophenon-Radikalanions bildet sich die Pinakolverbindung 2,3-Diphenyl-2,3-butandiol, welches bei Bestrahlungsreaktionen im NMR-Maßstab beobachtet werden konnte (Abbildung 3.23 (a), NMR-Spektrum im Anhang Abbildung 5.40). Dieses Experiment wurde zudem mit der Irppy^{3-} -katalysierten Bildung des 2,3-Diphenyl-2,3-butandiols verglichen (Abbildung 3.23 (b)), um idealerweise einen weiteren Vorteil eines Organophotokatalysators hervorzuheben. Trotz der geringeren Triplettbildungsquantenausbeute des $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ ($\Phi_{\text{ISC}} = 0.18$) im Vergleich zum Irppy^{3-} ($\Phi_{\text{ISC}} = 1$)^[80] wird eine höhere Pinakolausbeute im TADF-Emitter-System erhalten. Als Grund hierfür kann die *cage-escape*-Ausbeute herangezogen werden.^[66] Diese fällt beim reduktiven Löschen des Organophotokatalysators mit dem Ascorbatmonoanion deutlich größer aus als beim oxidativen Löschen des Iridium-haltigen Metallkomplexes. Eine quantitative Analyse ist in den Grafiken (d) und (e) der Abbildung 3.23 dargestellt. In Graph (d) wurde dazu die Bildung von 2,3-Diphenyl-2,3-butandiol während der Bestrahlung einer wässrigen Acetophenon-Lösung in Gegenwart des jeweiligen Photosensibilisators mit einem 447 nm-Dauerstrichlaser (2.1 W) mittels NMR-Spektroskopie verfolgt. Als Referenzsystem diente die zuvor analysierte Photoisomerisierung des *trans*-3-Fluorcinnamats zum *cis*-Isomer in Gegenwart von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$, um die Reaktionsquantenausbeute bestimmen zu können. Für die Produktbildungsrate P_r wurde die Steigung eines linearen Fits der ersten zehn Prozent der Bildung von 2,3-Diphenyl-2,3-butandiol vermessen. Die Produktquantenausbeute $\Phi_{\text{Prod.}}$ entspricht dem theoretisch möglichen Wert unter Berücksichtigung aller eintretenden Teilschritte des Mechanismus im oberen Teil der Abbildung 3.23. Für die Pinakolbildung mit dem Organophotokatalysator ergibt sich somit Formel (16), für das Irppy^{3-} -System Formel (17) und für das Referenzsystem der Photoisomerisierung Formel (18).

$$\Phi_{\text{Prod.}} \sim \Phi_{\text{ISC}} \cdot \eta_{q1} \cdot \eta_{ce} \cdot \eta_{q2} \quad (16)$$

$$\Phi_{\text{Prod.}} \sim \Phi_{\text{ISC}} \cdot \eta_q \cdot \eta_{ce} \quad (17)$$

$$\Phi_{\text{Prod.,Ref.}} \sim \Phi_{\text{ISC}} \cdot \eta_q \cdot \Phi_{t \rightarrow c} \quad (18)$$

Dabei steht Φ_{ISC} für die jeweilige ISC-Quantenausbeute, η_q für die Löscheffizienz des jeweiligen Energie- beziehungsweise Elektronentransferschritts, η_{ce} für die unbekannte *cage-escape*-Ausbeute und $\Phi_{t \rightarrow c}$ für die Isomerisierungsquantenausbeute von *trans* zu *cis*. Während die Löscheffizienzen η_q ($^3\text{Irppy}^{3-}$ -Löschung durch Acetophenon bzw. $^3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ -Löschung durch *trans*-3-Fluorcinnamat) und η_{q1} ($^3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ -Löschung durch Ascorbatmonoanion) direkt aus den gemessenen Geschwindigkeitskonstanten des Löschens berechnet werden können, wurde für η_{q2} ($^3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{3-}$ -Löschung durch Acetophenon) eine pseudo-Lebenszeit des Radikalanions bestimmt. Nach reduktivem Löschen von $^3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ durch das Ascorbatmonoanion (transientes Spektrum von $^3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{3-}$ im Anhang Abbildung 5.33 (b)) wurde zur Bestimmung der Löschkonstante eine Stern-Volmer-Analyse in Gegenwart von Acetophenon über die transiente Absorptionsbande bei 500 nm durchgeführt (s. Anhang Abbildung 5.41 (a)). In diesem Zusammenhang wurden zudem Emissionsmessungen nach Lichtanregung des $^3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ in Gegenwart vom Ascorbatmonoanion bzw. Acetophenon durchgeführt, um ein Löschen des Singulettzustands als Nebenreaktion auszuschließen (s. Anhang Abbildung 5.41 (b)).

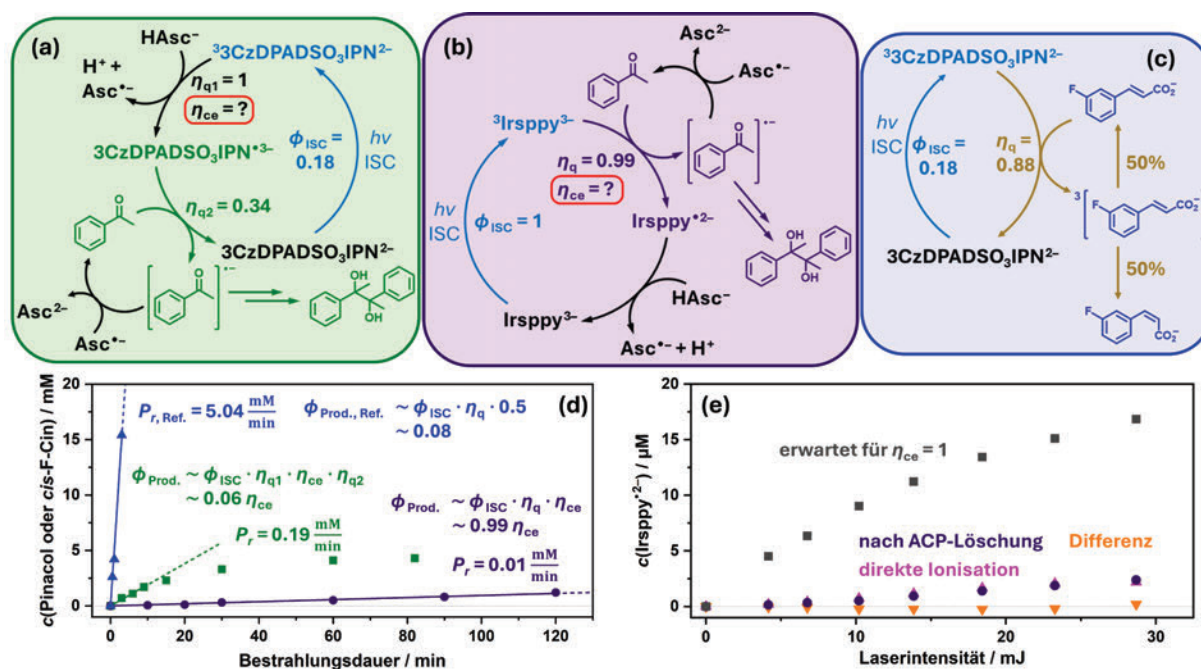


Abbildung 3.23: Photokatalytische Reduktion von Acetophenon zu seinem Radikalanion durch reduktives Löschen von $^3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ (a) und oxidatives Löschen von $^3\text{Irppy}^{3-}$ (b). Das Ascorbatmonoanion ist in beiden Fällen in der Lage, den Redoxzyklus zu schließen. (c) Photoisomerisierung von *trans*-3-Fluorcinnamat (*trans*-F-Cin) mit $^3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ als Referenzsystem. (d) Chemische Aktinometrie des PET zu Acetophenon, die eine höhere Pinacol-Bildungsrate für den $^3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ -katalysierten Zyklus (grün) im Vergleich zum $^3\text{Irppy}^{3-}$ -katalysierten Zyklus (lila) zeigt. Die Bildungsrate von *cis*-3-Fluorcinnamat (*cis*-F-Cin) des Referenzsystems ist in blau dargestellt. (e) Spektroskopische Untersuchung der *cage-escape*-Effizienz nach oxidativem Löschen von $^3\text{Irppy}^{3-}$ mit Acetophenon. Für weitere Erläuterungen siehe Haupttext.

Unter Berücksichtigung aller erhaltenen Werte aus Abbildung 3.23 lässt sich die *cage-escape*-Ausbeuten des photoinduzierten Elektronentransferschritts (PET) nach Formel (19) berechnen.

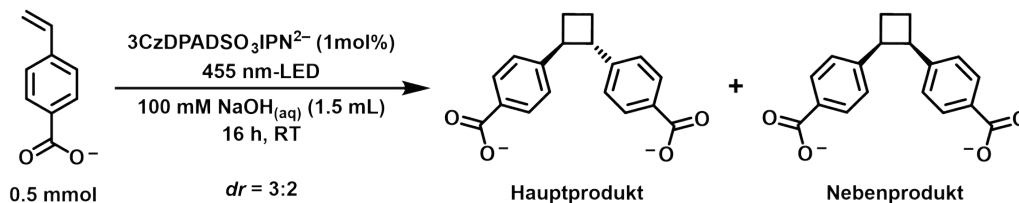
$$\eta_{ce} = \frac{\phi_{\text{Prod.}}}{\phi_{\text{ISC}} \cdot \eta_q} \quad \text{mit} \quad \phi_{\text{Prod.}} = \frac{P_r \cdot 2}{P_{r,\text{Ref.}}} \cdot \phi_{\text{Prod.,Ref.}} \quad (19)$$

Die Produkt rate P_r der Bildung des Pinakolprodukts wird dabei mit dem Faktor zwei multipliziert. Insgesamt handelt es sich um eine untere Grenze für die *cage-escape*-Ausbeute, da keine Rekombination der freigesetzten anionischen Radikale nach dem *cage-escape* angenommen wird. Zudem dimerisiert nicht jedes Acetophenon-Radikalanion, was den erhaltenen Wert von $\eta_{ce} = 10\%$ für das 3CzDPADSO₃IPN²⁻-System und $\eta_{ce} = 0.03\%$ für das Irsp³⁻-System ebenfalls als untere Grenze definiert. Der relative Vergleich beider *cage-escape*-Ausbeuten sollte jedoch bei der Betrachtung der identischen Reaktion den zuletzt genannten Punkt eliminieren, sofern die Acetophenon-Radikalanion-Konzentration in beiden Reaktionskreisläufen nicht stark voneinander abweicht. Somit liegt eine um den Faktor 300 höhere *cage-escape*-Ausbeute beim wasserlöslichen TADF-Zyklus im Vergleich zum Irsp³⁻-Zyklus vor. Abbildung 3.23 (e) verdeutlicht diese Tatsache durch eine quantitative Messung der *cage-escape*-Effizienz von Irsp³⁻ mit Acetophenon. Mittels relativer Aktinometrie sollte hier unter Bezugnahme auf den bekannten Extinktionskoeffizient der Grundzustandsbleichung von [Ru(bpy)₃]²⁺ bei 455 nm die Konzentration des oxidierten Irsp³⁻ ($\lambda_{\text{det.}}(\text{Irsp}^{*2-}) = 600 \text{ nm}$) nach Löschung durch Acetophenon bestimmt werden. Aufgrund der teilweisen direkten Ionisierung von Irsp³⁻ zu Irsp^{*2-} während des Anregungsschritts musste eine Korrektur der Acetophenon-Löschung (violett) in Abwesenheit von Acetophenon vorgenommen werden (blau, Differenz in orange). Die maximal zu erwartende Konzentration des oxidierten Iridiumkomplexes bei quantitativer *cage-escape*-Effizienz ist in grau dargestellt und basiert auf der Konzentration angeregter [Ru(bpy)₃]²⁺-Moleküle nach Laserpulsanregung. Die entsprechenden Rohdaten sind im Anhang (Abbildung 5.42) dargestellt. Insgesamt bildet die orangene Korrektur-Differenz-Linie die Nulllinie ab und bestätigt somit eine sehr geringe *cage-escape*-Effizienz, wie sie schon nach Auswertung des Teils (d) von Abbildung 3.23 angenommen wurde.

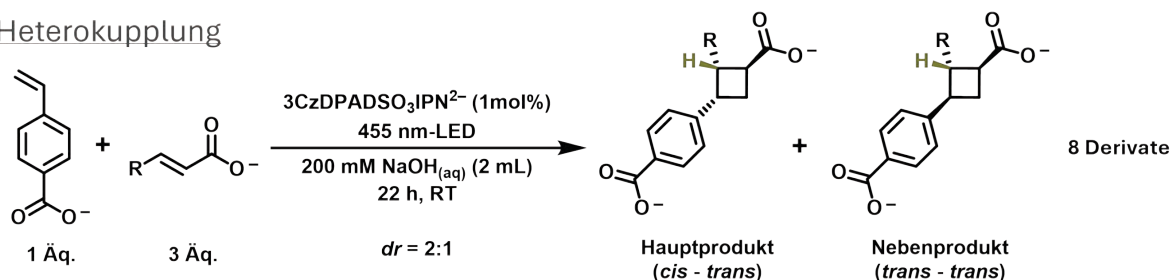
Mit dieser ausführlichen spektroskopischen und zum Teil anwendungsorientierten Analyse konnte ein Einblick in die von wasserlöslichen TADF-Emittern katalysierte Photochemie gegeben werden. Anhand des Donor-Akzeptor-Fluorophors 3CzDPADSO₃IPN²⁻ wurde dessen Absorptions- und Emissionsverhalten in rein wässriger Umgebung untersucht, seine Singulett- und Triplettenergie bestimmt und auch die ISC-Effizienz zwischen beiden angeregten Zuständen quantifiziert. Trotz seiner langen Triplettlebenszeit besitzt dieser wasserlösliche TADF-Emitter eine dem kurzlebigen organischen Photosensibilisatoren 4CzIPN vergleichbare Stabilität, was 3CzDPADSO₃IPN²⁻ zu einem guten Kandidaten für die Photokatalyse in Wasser

macht. Neben der katalysierten Photoisomerisierung von Zimtsäure und seines fluorierten Derivats konnten in der Gruppe von [REDACTED] weitere Energietransferreaktionen in Gegenwart des neuen TADF-Emitters durchgeführt werden (Schema 3.2).

Homokupplung



Heterokupplung



Schema 3.2: $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ -katalysierte photochemische [2+2]-Cycloaddition von 4-Vinylbenzoesäure mit sich selbst sowie mit weiteren verschiedenen substituierten wasserlöslichen Olefinen. Die kursiven Zahlen stellen die isolierten Ausbeuten des jeweiligen Produkts dar. Die Reaktion sowie Analyse wurden in Leipzig im Arbeitskreis von [REDACTED] durchgeführt.

Hierbei handelt es sich um sensibilisierte [2+2]-Cycloadditionen^[280] von 4-Vinylbenzoesäure mit sich selbst und mit anderen unterschiedlich substituierten Olefinen in Wasser. Eine Stern-Volmer-Analyse des Energietransfers von $^3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ auf die Vinylverbindung ergab eine geringe Geschwindigkeitskonstante des Löschens ($k_q = 8.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Anhang Abbildung 5.43), was sich in den Reaktionszeiten von 16 h bzw. 22 h widerspiegelt.

Insgesamt konnte somit ein Einblick in photosensibilisierte Energietransferreaktionen durch den wasserlöslichen TADF-Emitter $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ gegeben werden, dessen Triplettzustand zudem eine Elektronentransferreaktivität aufweist. So konnte das Ascorbatmonoanion den angeregten Triplettzustand des Organophotokatalysators reduktiv löschen und das entsprechende Radikalanion $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{3-}$ bilden. Dessen Reduktionspotential ermöglicht im Anschluss die Reduktion von Acetophenon, gefolgt von dessen Dimerisierung zum Pinakolprodukt. In diesem Zusammenhang konnte zudem eine um den Faktor 300 größere *cage-escape*-Ausbeute im Vergleich zum Photokatalysator Irsp^{3-} beobachtet werden. Die spektroskopischen Erkenntnisse, unterstützt durch von [REDACTED] durchgeführte quantenmechanische Berechnungen (s. Anhang Abbildung 5.33), über rein organische Photokatalyse in Wasser eröffnet sich ein wachsendes Forschungsgebiet der Photochemie, das den Ansprüchen der „grünen“ Chemie näherkommt.

3.4 Bestimmung der cage-escape-Effizienz molekularer Rubine in photokatalysierten Elektronentransferreaktionen

Mit den 3d-Übergangsmetallkomplexen existieren weitere Photosensibilisatoren, die chemische Reaktionen katalysieren können. Das erdhäufige Vorkommen dieser Metalle macht sie gegenüber den verbreiteten Ruthenium- und Iridiumkomplexen attraktiv, jedoch wird deren Anwendung in der Photochemie aufgrund der typischerweise schnellen strahlungslosen Deaktivierung der elektronisch angeregten Zustände und der Labilität der Liganden in diesen Komplexen erschwert. Um sie dennoch in der Photochemie zu etablieren, gibt es viele Bestrebungen entsprechende Herausforderungen zu meistern und das Anwendungsgebiet der 3d-Übergangsmetallkomplexe zu erweitern.^[19,65,91] So wurde beispielsweise im Bereich der Chrom-basierten Komplexe große Fortschritte mit den sogenannten „molekularen Rubinen“ erzielt (Abbildung 3.24).^[129]

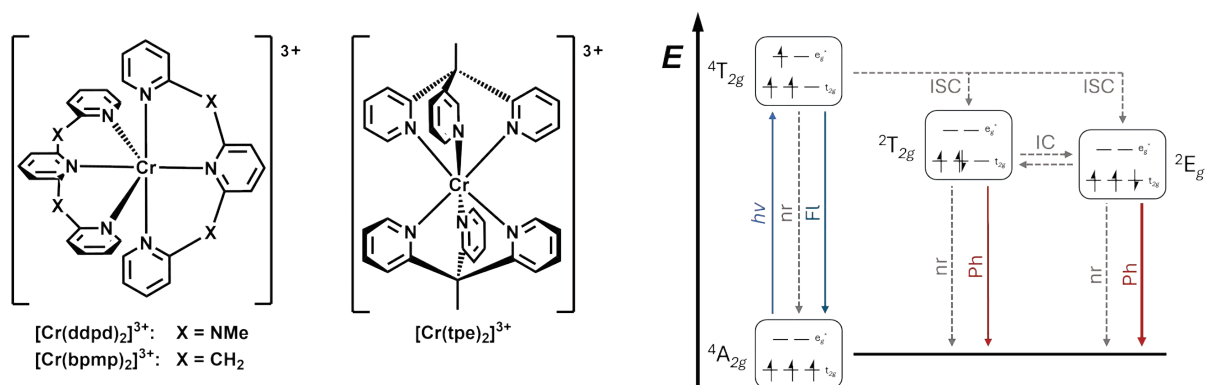


Abbildung 3.24: Struktur von drei Chrom(III)-Komplexen mit hervorragenden photochemischen Eigenschaften, die als sogenannte „molekulare Rubine“ bekannt wurden, zusammen mit der Elektronenkonfiguration eines solchen $3d^3$ -Übergangsmetallkomplexes mit Spinflip-Emission (nr = strahlungslose Relaxation, Fl = Fluoreszenz, ISC = Interkombination, IC = innere Konversion, Ph = Phosphoreszenz).^[129,132,133,281]

Beispielsweise weist $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ (ddpd = N,N' -Dimethyl- N,N' -dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin) als Spinflip-Emitter mit oktaedrisch-koordinierter d^3 -Elektronenkonfiguration Lebenszeiten im angeregten Dublettzustand von fast einer Millisekunde (898 μs) auf.^[132,282] Neben der Nutzung seiner roten Emission bei $\lambda_{\text{em}} = 775 \text{ nm}$ als Drucksensor^[283] oder als potenzieller Photosensibilisator in der photodynamischen Therapie^[284] konnten mit diesem Komplex auch Energie- und Elektronentransferreaktionen katalysiert werden.^[134,285] In diesem Zusammenhang wurde auch ein weiterer luftstabiler Chromkomplex vorgestellt, der ebenfalls auf dreizählige Chelatliganden basiert, die sechsgliedrige Ringe mit dem Zentralion ausbilden. Hierbei handelt es sich um $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ (tpe = 1,1,1-Tris(pyrid-2-yl)ethan), welcher auch eine ausgeprägte Energie- und Elektronentransferreaktivität aufweist.^[133,134] Vergleichbares trifft auch auf einen dritten Vertreter dieser Gruppe an molekularen Rubinen zu. $[\text{Cr}(\text{bpmp})_2]^{3+}$ (bpmp = 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin) besitzt eine besonders hohe Photolumineszenzquantenausbeute und ein

hohes Redoxpotential des angeregten Zustands, welche sogar die in der Photokatalyse gängigen Tris- α -diiminruthenium(II)-Komplexe übertrifft.^[281] Im Rahmen dieser Arbeit wurden aufbauend auf diesen drei Photokatalysatoren weitere Elektronentransferkatalysen zur Inkorporation von Schwefeldioxid (SO₂) in organische Verbindungen untersucht.^[182] Hierbei sollten die vorteilhaften photooxidativen Eigenschaften der Chromkomplexe in einer Drei-Komponenten-Reaktion zur Synthese eines Sulfons nach dem Vorbild der Wu Gruppe^[286] und die Synthese eines Sulfonamids auf Grundlage von Vorarbeiten aus der Gruppe von Professor Manolikakes^[287] herausgearbeitet werden. Während [Cr(bpmp)₂]³⁺ bereits im Grundzustand mit den beiden angedachten Edukten reagiert und daher kein effizienter photoinduzierter Elektronentransfer (PET) zu erwarten ist, können sowohl [Cr(ddpd)₂]³⁺ als auch [Cr(tpe)₂]³⁺ die SO₂-Fixierung an 4-Aminomorpholin zum Sulfonamid unter Lichteinstrahlung katalysieren. [Cr(tpe)₂]³⁺ eignete sich darüber hinaus auch als Photokatalysator für die Umsetzung von Cyclohexyltrifluorborat mit 2-Vinylpyridin und SO₂ zum entsprechenden Sulfon (Abbildung 3.25 (a, b)). Bei der spektroskopischen Verfolgung des ablaufenden Mechanismus wurden jedoch große Unterschiede in der Effizienz der ablaufenden Reaktionen mit [Cr(tpe)₂]³⁺ beobachtet. Nach Lichtanregung des [Cr(tpe)₂]³⁺ kann dieses sowohl von 4-Aminomorpholin als auch von Cyclohexyltrifluorborat oxidativ gelöscht werden, was mittels transients Absorptionsspektroskopie verfolgt werden kann und den ersten Schritt des Mechanismus darstellt. Die Konzentration des daraus resultierenden [Cr(tpe)₂]²⁺ mit seinen zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich des Lichtspektrums unterschied sich jedoch deutlich voneinander. Dies veranlasste uns dazu, diesen Reaktionsschritt im Hinblick auf den *cage-escape* genauer zu untersuchen (Abbildung 3.25 (c)). Als Resultat zeigte sich, dass die *cage-escape*-Ausbeuten des PET mit [Cr(tpe)₂]³⁺ stark voneinander abweichen und je nach Löschermolekül Werte von kleiner 7% bis 73% erhalten werden. Eine obere Grenze von 7% bedeutet dabei, dass maximal sieben von hundert sich bildenden Begegnungskomplexen aus angeregtem Photokatalysator und dem entsprechenden Löscher eine produktive Umwandlung eingehen (Abbildung 3.25). Dagegen ordnet sich der Wert von 73%, welcher beim oxidativen Löschen mit 4-Aminomorpholin erhalten wurde, zu einen der höchsten vermessenen *cage-escape*-Ausbeuten für Chrom(III)-Komplexe ein^[66] und weist auf ein großes Potenzial für die weitere Entwicklung effizienter Photoredox-Anwendungen mit Chrom(III)-Photokatalysatoren hin.

3.4 Bestimmung der cage-escape-Effizienz molekularer Rubine in photokatalysierten Elektronentransferreaktionen

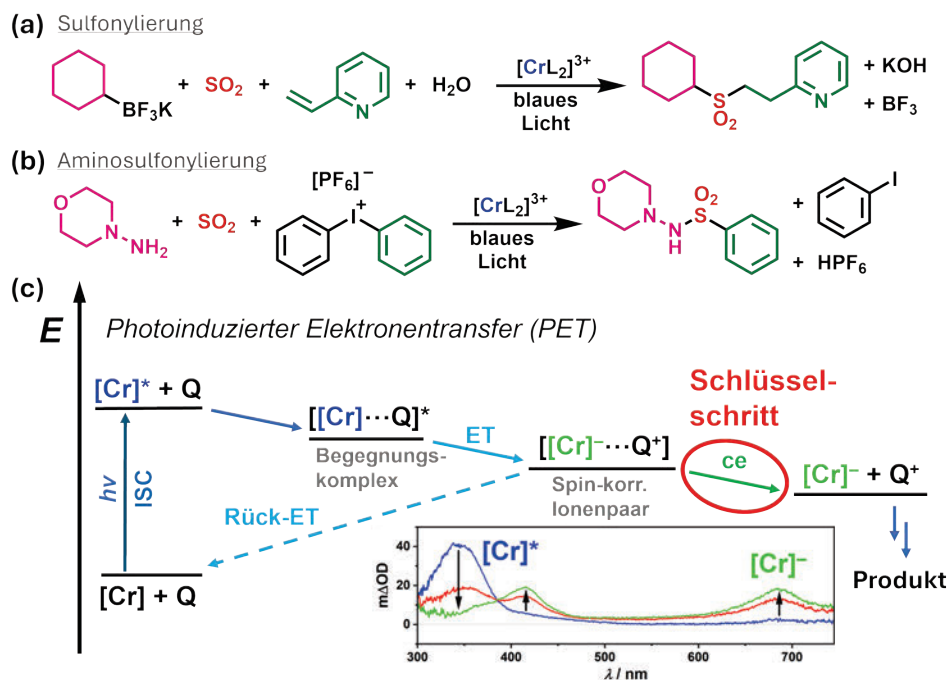


Abbildung 3.25: Lichtinduzierte Inkorporation von Schwefeldioxid in organische Verbindungen via Chromkomplex-katalysierten Elektronentransfer (a und b). (c) Energiediagramm des Chromkomplex-katalysierten photoinduzierten Elektronentransfers mit Hervorhebung des cage-escape-Schritts (ce). Der Einschub zeigt transiente Absorptionsspektren des oxidativen Löschens von $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ mit 4-Aminomorpholin zur Verfolgung des Mechanismus.

Publikation/Veröffentlichung

Visible-Light Induced Fixation of SO_2 into Organic Molecules with Polypyridine Chromium(III) Complexes

Autoren: Steven Sittel[‡], Arne C. Sell[‡], Kamil Hofmann, Christina Wiedemann, Jan P. Nau, Christoph Kerzig, Georg Manolikakes, Katja Heinze [‡]geteilte Erstautorenschaft

ChemCatChem, **2023**, 15, e202201562. DOI: 10.1002/cctc.202201562

Autorenbeiträge:

[Redacted text block containing author contributions]



Visible-Light Induced Fixation of SO₂ into Organic Molecules with Polypyridine Chromium(III) Complexes

Steven Sittel[†],^[a] Arne Christian Sell[†],^[a] Kamil Hofmann,^[b] Christina Wiedemann,^[b]
Jan Philipp Nau,^[b] Christoph Kerzig,^{*[a]} Georg Manolikakes,^{*[b]} and Katja Heinze^{*[a]}

Incorporation of sulfur dioxide into organic compounds is achieved by a photocatalytic approach using sensitizers made from earth-abundant chromium(III) ions and visible light leading to sulfones and sulfonamides. We employed three different chromium(III) sensitizers [Cr(ddpd)]³⁺, [Cr(bpmp)]³⁺ and [Cr(tpe)]³⁺ with long excited state lifetimes and different ground and excited state redox potentials as well as varying stability under the reaction conditions (ddpd = *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dipyridin-2-yl-pyridine-2,6-diamine; bpmp = 2,6-bis(2-pyridylmethyl)pyridine; tpe = 1,1,1-tris(pyrid-2-yl)ethane). Key reaction steps

of the catalytic cycles are identified by electrochemical, luminescence quenching, photolysis, laser flash photolysis and catalytic experiments delivering a detailed picture of the challenges in these transformations. The reactivity of the reduced chromium complex was identified as a key property to explain the reaction outcomes. Initial cage escape yield determinations with [Cr(tpe)]³⁺ revealed that desired photo-reactions occur with unusually high quantum efficiencies, whereas side reactions are almost unproductive.

Introduction

Sulfur dioxide (SO₂) is an important chemical feedstock and produced in enormous amounts every year.^[1,2] It is a widely used preservative (E220) in the food industry, e.g. for wine or dried fruits. SO₂ is used as reducing agent to bleach papers or clothes, corn processing, water and waste treatment, oil recovery, ore refining and the sulfonylation of aromatic compounds to give important drugs.^[1–3] SO₂ is also a major air pollutant and has significant impact on public health and the environment.^[4,5] In the last twenty years, there has been increasing interest in the direct incorporation of SO₂ into the

sulfonyl functionality (–SO₂–) in small organic molecules.^[3,6–13] This interest mainly stems from the broad application of sulfonyl containing molecules, such as sulfones or sulfonamides, in particular in drug discovery and development.^[14,15] Compared to traditional methods,^[16] these novel processes enable highly modular and inherently more sustainable synthesis of sulfones or sulfonamides utilizing SO₂ as key building block.^[17] The introduction of easy-to-handle surrogates for the toxic and corrosive SO₂ gas, such as the 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)-sulfur dioxide adduct DABSO, has been a major driving force in this field.^[18–20] Yet, the stoichiometric release of DABCO mitigates atom economy and may pose other concerns such as side reactions.

Among the different approaches, photochemical processes driven by visible-light are particularly attractive for the direct fixation of SO₂.^[21,22] Although there have been some reports on the visible-light driven incorporation of SO₂ in the absence of any external photosensitizer,^[23–25] the use of designated photo-active catalysts provides significant advantages in terms of reaction rates, scope and applicability. The emergence of visible-light photoredox catalysis has opened intriguing possibilities to directly activate otherwise unreactive substrates in single-electron transfer pathways.^[26–28] Photoredox catalysis has led to the development of novel tools for the construction of carbon-sulfur bonds.^[29–31] Visible-light driven fixation of SO₂ so far mainly relies on two types of photocatalysts, transition metal complexes of noble metals and organic chromophores.^[21,22]

Transition metal complexes, such as [Ru(bpy)₃]²⁺ or Ir(ppy)₃ (bpy = 2,2'-bipyridine, ppy = deprotonated 2-phenylpyridine)^[32] possess long excited state lifetimes, which is an important prerequisite for efficient catalysis. Furthermore, their excited state and ground state redox potentials can be adjusted in a straightforward manner employing ligand modifications.^[33,34] These properties make them preferable to organic chromophores in many cases. However, they fall short concerning

[a] S. Sittel,^{*} A. C. Sell,^{*} Prof. Dr. C. Kerzig, Prof. Dr. K. Heinze

Department of Chemistry
Johannes Gutenberg University of Mainz
Duesbergweg 10–14
55128 Mainz (Germany)
E-mail: ckerzig@uni-mainz.de
katja.heinze@uni-mainz.de

Homepage: www.ak-kerzig.chemie.uni-mainz.de
www.ak-heinze.chemie.uni-mainz.de

[b] Dr. K. Hofmann, C. Wiedemann, J. P. Nau, Prof. Dr. G. Manolikakes

Department of Chemistry
RPTU Kaiserslautern-Landau
Erwin-Schrödinger-Str. Geb. 54
67663 Kaiserslautern (Germany)
E-mail: manolikakes@chemie.uni-kl.de
Homepage: www.chemie.uni-kl.de/manolikakes

[*] These authors contributed equally.

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cctc.202201562>

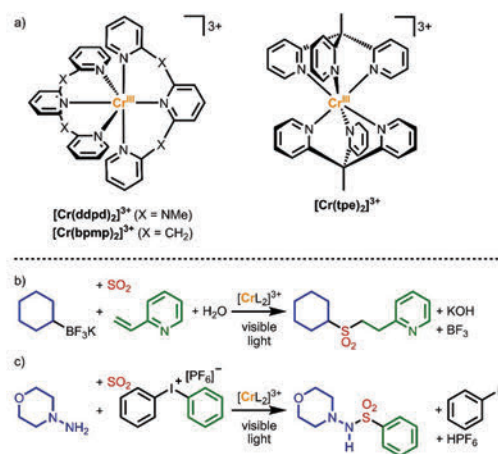
This publication is part of a Special Collection on "Photocatalytic Synthesis". Please check the ChemCatChem homepage for more articles in the collection.

© 2023 The Authors. ChemCatChem published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

sustainability, due to the low earth-abundance of precious metals like Ru or Ir.

Consequently, there has been a sustained interest in replacing precious metals in photoactive complexes with earth-abundant metals, such as chromium, manganese, iron or copper.^[35–37] Copper complexes have already been successfully utilized in photocatalytic C–S bond forming reactions.^[38–42] Chromium(III) complexes with polypyridine ligands have been identified as excellent photoluminescent materials with very high excited state lifetimes, even in the presence of oxygen.^[43–47] Yet, their application in organic synthesis has so far been limited to cycloaddition reactions, singlet oxygen generation, triplet-triplet annihilation followed by cycloaddition reactions and a few photoredox catalytic cycles which mostly rely on oxygen as terminal oxidant, which can impart problems due to the formation of reactive oxygen species.^[48–54]

Herein we report the, to the best of our knowledge, first application of chromium(III) photosensitizers in the visible-light mediated fixation of SO₂ into sulfones and sulfonamides complemented by mechanistic studies. In particular, we employ three chromium(III) photosensitizers [Cr(ddpd)]³⁺,^[55,56] [Cr(bpmp)]³⁺^[57] and [Cr(tpe)]³⁺^[58] (Scheme 1a, ddpd = *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-dipyridin-2-yl-pyridine-2,6-diamine; bpmp = 2,6-bis(2-pyridylmethyl)pyridine; tpe = 1,1,1-tris(pyrid-2-yl)ethane) possessing extremely long excited state lifetimes of several hundreds of μs and different ground and excited state redox potentials in two three-component SO₂ fixation processes leading to sulfones and sulfonamides, respectively (Scheme 1b,c).^[59,60] Mechanistic studies include electrochemistry of substrates, excited state quenching experiments, steady-state photolysis and quantitative laser flash photolysis (LFP) experiments providing deep insight into photocatalyst and substrate requirements for these visible light induced catalytic reactions.



Scheme 1. a) Chromium(III) photosensitizers employed in this study. b) and c) Visible light induced SO₂ fixation reactions studied.

Results and Discussion

Considering the favorable photooxidative properties of polypyridine chromium(III) complexes, we hypothesized, that Cr^{III} complexes might be suited for reactions proceeding through a reductive quenching cycle. Therefore, we selected the photocatalytic three-component reaction between alkyltrifluoroborates, SO₂ and alkenes from the Wu group (Scheme 1b)^[59] and the visible-light mediated aminosulfonylation of diaryliodonium salts developed by one of our labs (Scheme 1c),^[60] as two representative model transformations. For both processes, an initial single-electron transfer from the starting material (cyclohexyltrifluoroborate CyBF₃K or 4-aminomorpholine 4-AM) to the photoexcited catalyst is the first chemical step of the photocatalytic cycle. From the excited state redox potentials of the photocatalysts^[55,57,58] and ground state potentials of the two substrates (Figure 1) all three photocatalysts [Cr(ddpd)]³⁺, [Cr(bpmp)]³⁺ and [Cr(tpe)]³⁺ are capable of oxidizing 4-AM in their excited states, while only [Cr(bpmp)]³⁺ and [Cr(tpe)]³⁺ should be able to photooxidize CyBF₃K (Supporting Information, Figures S1–S2).

However, the most oxidizing complex [Cr(bpmp)]³⁺ reacts with the two basic substrates already in the ground state by proton transfer, likely proceeding from the slightly acidic methylene bridges of the coordinated bpmp ligand^[53] (Supporting Information, Figures S3–S4). Consequently, [Cr(bpmp)]³⁺ is not expected to engage efficiently in photoinduced electron transfer (PET) reactions with these basic substrates. The other two sensitizers [Cr(ddpd)]³⁺ and [Cr(tpe)]³⁺ are stable in the presence of the substrates.

4-AM quenches the emission of both sensitizers [Cr(ddpd)]³⁺ and [Cr(tpe)]³⁺ (Supporting Information, Figures S5–S6) as expected from the redox potentials. The emission of [Cr(tpe)]³⁺ is also quenched by CyBF₃K (Supporting Information, Figure S7). Although the excited state redox potential of [Cr(ddpd)]³⁺ and the oxidation peak potential of CyBF₃K are unfavorable for PET, we observe emission quenching (Supporting Information, Figure S8). This might be explicable by the lower onset potential of CyBF₃K and the irreversible oxidation process (Supporting Information, Figure S2). Upon

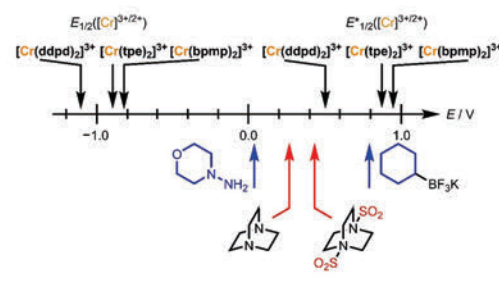


Figure 1. Pertinent ground and excited state redox potentials of the chromium(III) sensitizers^[55,57,58] and peak potentials of the oxidation of substrates and by-products in CH₃CN in V vs. ferrocene/ferrocenium determined by cyclic voltammetry.

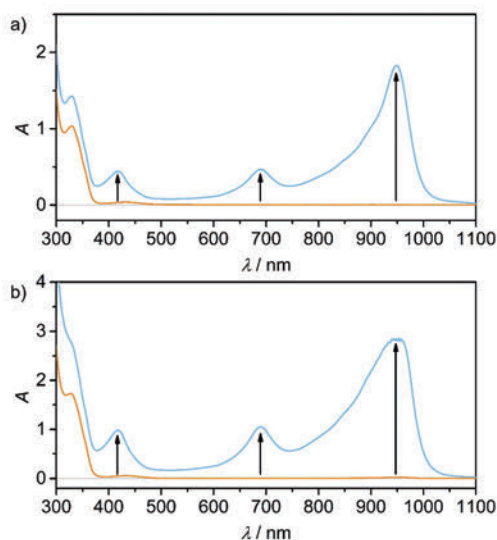


Figure 2. a) UV/vis/NIR absorption spectra of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2](\text{BF}_4)_3$ (1 mM) in a solution of CyBF_3K (2 mM) in CH_3CN prior to irradiation (orange) and after 120 s UHP-LED irradiation ($\lambda_{\text{exc}} = 460$ nm) at 5% and 60 s at 10% output power under argon (blue). b) UV/vis/NIR absorption spectra of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2](\text{BF}_4)_3$ (1 mM) in a solution of 4-AM (100 mM) in CH_3CN prior to irradiation (orange) and after 5 s of UHP-LED irradiation ($\lambda_{\text{exc}} = 460$ nm) at 5% output power under argon (blue).

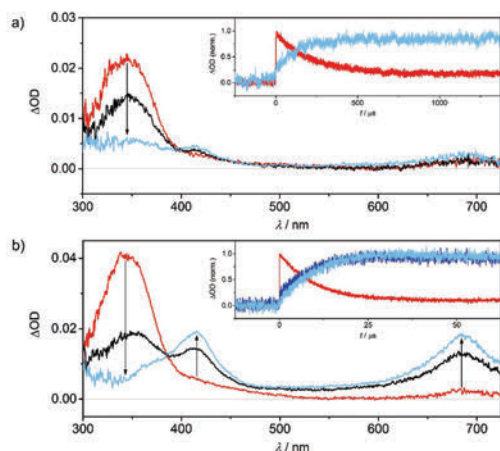


Figure 3. a) Transient absorption spectra of a deaerated CH_3CN solution of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2](\text{BF}_4)_3$ (350 μM) and CyBF_3K (2.0 mM) 10 ns (red), 100 μs (black) and 600 μs (blue) after laser excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm). Inset: Kinetic traces at 346 nm (decay of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$, red) and at 690 nm (formation of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$, blue) indicate the same decay and formation rates. b) Transient absorption spectra of a deaerated CH_3CN solution of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2](\text{BF}_4)_3$ (350 μM) and 4-AM (2.1 mM) 10 ns (red), 10 μs (black) and 30 μs (blue) after laser excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm). Inset: Kinetic traces at 346 nm (decay of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$, red) and at 416 nm as well as 690 nm (formation of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$, dark blue/blue).

continued photolysis ($\lambda_{\text{exc}} = 460$ nm) of the $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ sensitizer in the presence of the substrates CyBF_3K or 4-AM, the characteristic spectral signature ($\lambda_{\text{max}} = 416, 690, 948$ nm) of the reduced complex $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ is observed in both cases (Figure 2; Supporting Information, Figure S9).^[58]

After pulsed laser excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm) of the $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ sensitizer in the presence of 4-AM, the characteristic bands of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ are observed as well (Figure 3b). These bands rise with the same rate as the characteristic absorption band of excited $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ at 346 nm^[51] disappears (inset of Figure 3b) forming an isosbestic point at 385 nm (Figure 3b). This indicates a clean reaction of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ with the substrate to give $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$. Clear signatures of the concomitantly formed 4-AM radical cation were not observed in the transient absorption (TA) spectra, probably due to its much lower molar absorptivity compared to $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$. A separation of the end-of-quenching TA spectrum (blue spectrum in Figure 3b) with the independently obtained $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ spectrum gave remaining signals below 500 nm (Figure S10). Time-dependent DFT calculations (Figure S10) predict weak absorption bands for the 4-AM radical cation in that spectral region. Hence, these remaining TA signals likely correspond to the 4-AM radical cation, which seems to be sufficiently stable to undergo desired onward reactions in the multi-component system. The spectroscopic results thus demonstrate the successful PET from the substrates and the stability of the reduced complex $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$. The high redox stability of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ has been noted before and assigned to the ligand-centered reduction, which avoids the formation of labile chromium(II) ions.^[51,58]

Analogous TA experiments were carried out with CyBF_3K as reductive $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ quencher, which gave qualitatively identical results as with 4-AM. Interestingly, the formation of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ is purely dynamic although Coulombic attraction between the oppositely charged photocatalyst and quencher molecules $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ and $[\text{CyBF}_3]^-$ could in principle result in pre-organization and static quenching phenomena. However, the $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ signals are much weaker when CyBF_3K is employed as the quencher (compare relative intensities of the absorption bands in Figure 3a/3b) despite almost quantitative quenching in both systems and the stability of the reduced complex regardless of the quencher. Quantitative quenching via PET does not necessarily correlate with efficient photoproduct formation as ultrafast and unproductive recombination in the so-called solvent cage can reduce the yields drastically.^[61] To quantify the cage escape yields of primary photoproducts, i.e. the yields of free PET products that can be detected on a microsecond timescale, quantitative TA experiments are required.^[54,62] The $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+/2+}$ complexes have excellent optical properties for such measurements: The intense absorption band of the excited state $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ in the UVA region can serve as internal reference signal and the reduced form $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ can be monitored through its absorption band in the red, where most other species are transparent. For quantitative analysis, the spectra of both key intermediates need to be calibrated prior to the cage escape determinations.

The UV/vis absorption spectrum of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ was calibrated through the quantitative one-electron reduction of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ to $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ using cobaltocene as reducing agent (Supporting Information, Figure S9). The spectral calibration of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ was carried out via laser flash photolysis actinometry with the well-established $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ reference in water. This actinometry system had been successfully employed with excitation wavelengths ranging from 355 nm to 532 nm.^[54,62,63] The calibration procedure relies on identical excitation conditions (Figure 4a). The resulting TA intensities of both the reference system and the chromium complex are compared (Figure 4b), directly resulting in the difference molar absorption coefficient of the latter at its absorption maximum $\Delta\epsilon_{346}$

($^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$) = $10600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (further explanations can be found in the Supporting Information, pages S21–S22). The resulting calibrated spectra are displayed in Figure 4c, both as absolute spectra and as difference spectra with the ground state absorption being subtracted. Whereas the absolute UV/vis spectrum of a given intermediate is an inherent property, its difference spectrum is essential for quantitative TA experiments as the corresponding ground state typically serves as TA baseline.

The results of the preceding paragraph permit quantitative quenching studies and cage escape yield η_{ce} determinations for all potential $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ quenchers (Table 1 and Table S1) by comparing the excited state TA signal at 346 nm and the post-quenching $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ signal at 690 nm, taking the actual quenching efficiency into account. The iodonium salt, which is important for catalyst regeneration (see below) does not quench at all (Supporting Information, Figure S11). Typical η_{ce} values for PET reactions with photoactive Ru^{II} complexes are in the range between 5 and 60%.^[54,61b] Only a few studies are dealing with η_{ce} determinations of photoactive 3d transition metal complexes and they report values below 15%.^[54,64] For the $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ /4-AM system, η_{ce} is as high as 73%, and the η_{ce} values differ by about one order of magnitude with the different quenchers under study. The direct recombination of spin-correlated radical pairs resulting from reductive quenching of both excited doublet and triplet states is spin-forbidden.^[54] Radical pair intersystem crossing is therefore required prior to unproductive recombination and this is poorly understood for PET reactions with photoexcited doublet precursors. In addition to the spin state changes, the charges of the photoproducts can modify the cage escape yields as well. Coulomb repulsion between the dicationic chromium complex $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ and the 4-AM radical cation might enhance cage escape. Clearly, further studies are required before a reliable comparison can be made. Nevertheless, the relatively high cage escape yields for both substrates of this study are encouraging, highlighting the hidden potential of chromium complexes for photocatalytic applications.

In contrast to the stable green $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ cation, which is essentially described as a chromium(III) ion with a coordinated tpe radical anion, the reduced complex $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ is a highly sensitive high-spin chromium(II) complex at room temperature.^[65] Photolysis of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ in the presence of 4-AM or CyBF_3K also leads to PET, however the resulting reduced photocatalyst decomposes under these conditions and the

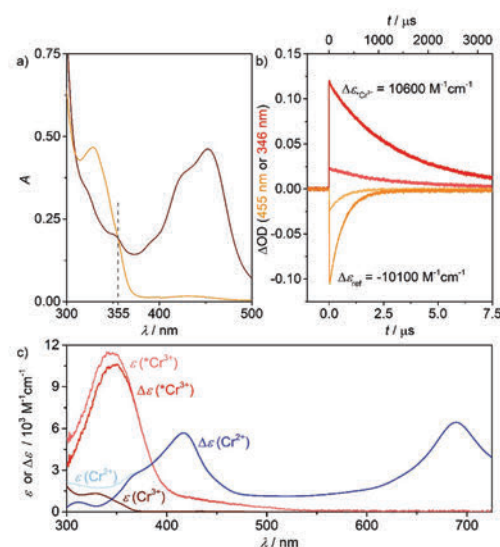


Figure 4. Data sets used for molar absorption coefficient determination of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ at its absorption maximum (346 nm) using the $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ground state bleach (455 nm) as actinometry reference. a) UV/vis absorption spectra of the deaerated CH_3CN solution of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]$ (orange) and the deaerated aqueous solution of $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ (red) used for relative actinometry. b) Transient absorption traces of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ at 346 nm (red) and of $^*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ at 455 nm (orange) upon 355 nm laser excitation with 2.3 mJ and 13.7 mJ laser pulses. c) Calibrated (difference) absorption spectra of the ground state of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ (dark red) as well as of its excited (red) and reduced species (blue).

Table 1. Key results for the reductive quenching of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ in CH_3CN .				
Quencher	k_q [$10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	Kinetic quenching efficiency $\eta_q^{[a]}$ [%]	Cage escape yield $\eta_{ce}^{[b]}$ [%]	Comment
4-AM	9.6 ^[c]	> 99 (2.1)	73	–
CyBF_3K	0.27 ^[c]	91 (2.0)	27	–
DABCO	250 ^[a]	> 99 (1.45)	< 8	upper limit for η_{ce}
DABSO	12 ^[a]	98.5 (0.27)	< 7	upper limit for η_{ce}
Ph_2IPF_6	–	–	–	no quenching

[a] Obtained from lifetime determinations under the conditions of the cage escape yield measurements. Quencher concentrations in mM are given in brackets. [b] Absolute yield of reduced complex $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ normalized to 100% quenching efficiency determined using quantitative LFP. [c] Obtained through Stern-Volmer analysis. See text for details.

characteristic bands of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ cannot be observed on long time scales (Supporting Information, Figures S12–S13).^[65] Yet, the potentially detrimental effect of the $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ decomposition might be limited by a fast regeneration to $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ (see below). LFP experiments with $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ employing 4-AM as reductive quencher show $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ decaying on a timescale of a few tens of microseconds and very high 4-AM concentrations (200 mM) had to be used to separate

the $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ formation and decay (Supporting Information, Figure S14).

All three chromium(III) complexes should be competent photocatalysts based on their excited state lifetimes and excited state redox potentials, except $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ with the CyBF_3K substrate (Figure 1). While $[\text{Cr}(\text{bpmp})_2]^{3+}$ reacts with the substrates already in its ground state in an acid-base reaction, $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ is stable in the presence of the substrates, in its ground and excited state $^*[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ but not in its reduced state $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$. $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ is stable in the presence of the substrates, in its excited state $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ and in its reduced form $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$. The catalytic experiments towards visible light-induced fixation of SO_2 (Scheme 1b,c, Tables 2 and 3) were conducted with all photosensitizers.

Without a sensitizer, no product forms (Table 2, entry 1; Scheme 1b) or merely a slow background reaction occurs (Table 3, entry 1; Scheme 1c). The slow light-induced background reaction (Table 3, entry 1) has been noted before.^[60] Hypervalent iodine has been observed to form electron donor-acceptor (EDA) complexes^[66] with nucleophiles or electron-rich arenes,^[67–70] e.g. the EDA complex of diphenyl iodonium hexafluorophosphate and *N*-methylpyrrol.^[70] Hence, we surmise that the diphenyl iodonium cation $[\text{Ph}_2\text{I}]^+$ can form an analogous EDA complex with the SO_2 adduct $[\text{R}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_2]^-$ of deprotonated 4-AM. Indeed, DFT / time-dependent DFT calculations (Supporting Information, Figure S15) suggest that the ion pair $[\text{Ph}_2\text{I}][\text{R}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_2]$ possesses an absorption band at 373 nm that tails into the visible spectral region. This transition possesses ion pair charge transfer (IPCT) character shifting electron density from the hydrazide to the σ^* orbital of the iodonium C–I bond. Excitation of this IPCT would thus lead to photoreduction of $[\text{Ph}_2\text{I}]^+$ forming Ph^* and PhI and photo-oxidation of the hydrazide to the radical $[\text{R}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_2]^*$. Radical recombination of Ph^* and $[\text{R}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_2]^*$ in the solvent cage would yield the final sulfonamide $\text{R}_2\text{N}-\text{NH}-\text{SO}_2\text{Ph}$.

Expectedly, $[\text{Cr}(\text{bpmp})_2]^{3+}$ does not lead to any product formation or conversion beyond the background reaction (Table 2, entry 2; Table 3, entries 3–6), which is easily accounted for by its ground state reactivity towards the substrates CyBF_3K or 4-AM. The formation of the strongly colored deprotonated $[\text{Cr}(\text{bpmp})(\text{bpmp-H})]^{2+}$ ion (Supporting Information, Fig. S3) even diminishes the light-induced background reaction due to an inner filter effect (Table 3, entries 1, 3–6).

$[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ does not furnish any sulfone as well (Table 2, entry 3), but gives the sulfonamide in 43–58% yield (Table 3, entries 7–12). Although $^*[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ is quenched by CyBF_3K ($k_q = 0.12 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), the regeneration of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ might be too slow in the former reaction. Quenching of 4-AM by $^*[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ is faster ($k_q = 9.6 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), initially forming $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$. The regeneration of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ ($E_0 = -1.11 \text{ V}$; Figure 1) by the diphenyliodonium salt ($E_p = -0.77 \text{ V}$, Supporting Information, Figure S16; Scheme 2b) seems to be sufficiently fast to be competitive with the decomposition of the labile $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ ion. Comparative LFP studies under conditions of fast $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ and $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ generation clearly demonstrate that the former efficiently reacts with the iodonium salt, whereas the reaction with the latter is slower by orders of

Table 2. Visible-light mediated fixation of SO_2 into sulfones with Cr^{III} photocatalysts in CH_3CN , 18 h, $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$.

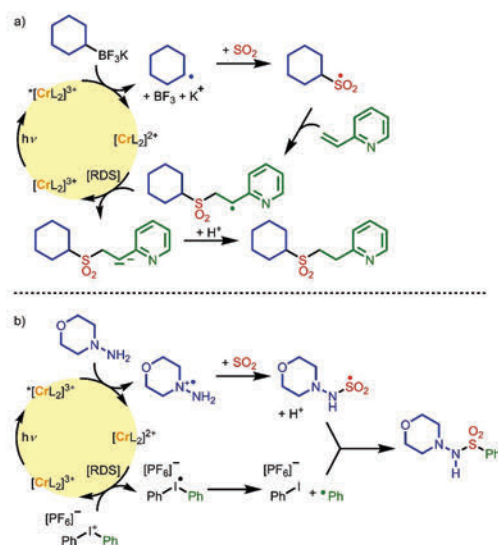
Entry	Photocatalyst $[\text{CrL}_2]^{3+}$	Loading [mol %]	Spectroscopic ^[a] (isolated) yield [%]	variations from standard conditions
1	none	–	–	
2	$[\text{Cr}(\text{bpmp})_2][\text{OTf}]_3$	2	–	
3	$[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$	2	–	
4	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	2	16 (13)	
5	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	5	36 (33)	
6	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	10	25	
7	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	2	traces	no light
8	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	5	33 (31)	not degassed
9	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	5	13	open to air
10	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	2	31 (29)	SO_2 solution
11	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	5	46 (44)	SO_2 solution (4 eq.)
12	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	5	67 (63)	SO_2 solution (2 eq.)

[a] NMR yield using CH_2Br_2 as internal reference.

Table 3. Visible-light mediated fixation of SO_2 into sulfonamides with Cr^{III} photocatalysts in CH_3CN , 18 h, $\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$.

Entry	Photocatalyst $[\text{CrL}_2]^{3+}$	Loading [mol %]	Spectroscopic ^[a] (isolated) yield [%]	variations from standard conditions
1	none	–	15–18	
2	none	–	–	no light, 30 °C
3	$[\text{Cr}(\text{bpmp})_2][\text{OTf}]_3$	2	7	
4	$[\text{Cr}(\text{bpmp})_2][\text{OTf}]_3$	5	5	
5	$[\text{Cr}(\text{bpmp})_2][\text{OTf}]_3$	10	7	
6	$[\text{Cr}(\text{bpmp})_2][\text{OTf}]_3$	10	6	no light
7	$[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$	2	43 (41)	
8	$[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$	2	58 (56)	not degassed
9	$[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$	2	15	open to air
10	$[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$	2	51 (49)	SO_2 solution (2 eq.)
11	$[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$	5	56 (55)	
12	$[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$	10	42 (40)	
13	$[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$	2	traces	no light
14	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	2	33 (31)	
15	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	5	26	
16	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	10	12	
17	$[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$	2	13	no light

[a] NMR yield using CH_2Br_2 as internal reference.



Scheme 2. a) Proposed mechanism of the chromium(III) photocatalyzed SO_2 fixation to sulfone and b) proposed mechanism of the chromium(III) photocatalyzed SO_2 fixation to sulfonamide (RDS = rate determining step).

magnitude (Supporting Information, Figures S17–19). Expectedly, $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ does not react with the iodonium salt (Supporting Information, Figure S20).

The $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ photosensitizer is moderately active in both SO_2 fixation reactions (Table 2, entries 4–12; Table 3, entries 14–16, Scheme 2). Slow photocatalyst regeneration as the rate determining step (RDS), as already observed in the presence of the diphenyliodonium salt, might be responsible for its moderate activity (Scheme 2). Unexpectedly, increasing the catalyst loading from 5 to 10 mol% does not lead to higher yields, but the yields drop instead. This might be a consequence of the slow $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ regeneration, which results in accumulation of highly colored $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ (Figure 2) with a molar absorption coefficient at 430 nm 147 times higher than that of the photocatalyst $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ (Supporting Information, Figure S9).^[58] The presence of traces of oxygen does not influence the outcome of the CyBF_3K transformation (Table 2, entries 5 and 8). An open reaction vessel (excess of O_2 or loss of SO_2) significantly retards the reaction (Table 2, entry 9). On the other hand, traces of oxygen display a beneficial role in the reaction with 4-AM (Table 3, entry 8). Oxygen might lead to a faster catalyst regeneration in this case, so that the $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ pair acts as a redox shuttle. The importance of oxygen as redox mediator has been noted before in chromium(III) photocatalytic reactions.^[48–51] An open reaction vessel (excess of O_2 or loss of SO_2) significantly hampers the reaction (Table 3, entry 9).

The surrogate DABSO was chosen as SO_2 source for both model reactions (Scheme 1b,c). DABSO is only poorly soluble in CH_3CN and the reaction mixtures are suspensions during the

catalytic experiments. Freshly prepared DABSO solutions likely contain a certain amount of free DABCO. Furthermore, DABCO will continuously form from reacted DABSO as the photo-reaction proceeds. ^1H NMR spectra of DABCO/DABSO mixtures show only a single set of resonances suggesting that SO_2 rapidly transfers between the two (Supporting Information, Figure S21). The formed DABCO as well as DABSO itself is also able to react with excited $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ and $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ species (Figure 1; Supporting Information, Figures S22–S25) and indeed the emission of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ and $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ is quenched by DABCO (Supporting Information, Figures S26–S27). The oxidation potentials of DABSO and DABCO are lower than the excited state potentials of the photocatalysts, allowing for reductive quenching (Figure 1, Supporting Information, Figures S28–S29). This potential parallel quenching process might influence the reaction rates or even the yields of the photoreactions employing DABSO as SO_2 source.

To test this hypothesis, we employed SO_2 dissolved in CH_3CN instead of DABSO. Indeed, the yields of the sulfone and sulfonamide increased up to 67% and 51%, respectively (Table 2, entries 10–12; Table 3, entry 10). Detailed cage escape studies with both DABCO and DABSO (Table 1) revealed that quenching with these additives in our reaction mixtures is fast yet extremely unproductive. This explains why they do not inhibit the reaction completely, but merely reduce the achievable yields by about 10–30%. Consequently, (i) it is mandatory to consider all reaction products as potential quenchers for the photocatalysts and (ii) emission quenching studies alone do not provide a clear picture for competing reaction pathways. This finding definitely applies to the chromium(III)-catalyzed reactions studied here as well as to photo(redox) catalytic processes in general.

Conclusion

In this proof-of-concept and mechanistic study of three polypyridine chromium(III) photosensitizers $[\text{Cr}(\text{bpm})_2]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ and $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$, two three-component visible light SO_2 fixation reactions and two different SO_2 sources, $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ and $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ have been identified as suitable photoredox catalysts to give alkylsulfones or *N*-aminosulfonamides.

Crucial aspects in these multi-component photoreactions are the ground state stability of the photocatalysts $[\text{CrL}_2]^{3+}$ under the reaction conditions (e.g. deprotonation of $[\text{Cr}(\text{bpm})_2]^{3+}$ by amines), their excited state redox potentials and lifetimes, the quenching efficiency by the various substrates (and by-products, e.g. DABCO) of the multi-component reactions, the cage escape yields after the electron transfer (< 7% to 73%) and the catalyst regeneration rate combined with the stability and absorptivity of the reduced photocatalysts $[\text{CrL}_2]^{2+}$ (e.g. decomposition of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ and inner filter effect with accumulated $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$).

The two successful examples with $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ and $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ photocatalysts clearly demonstrate the potential of chromium(III) complexes as earth-abundant metal photosensi-

tizers for a visible-light driven fixation of SO_2 . The yields of alkylsulfone and *N*-aminosulfonamide can certainly be improved in the future, for example by optimization of the redox potentials of the chromium(III) photocatalyst by ligand design, avoiding heterogeneous reaction conditions and by adaption of suitable SO_2 sources. Furthermore, the high cage escape yields obtained with $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ indicate an enormous potential for the further development of efficient photoredox applications with chromium(III) photocatalysts. This is currently actively pursued in our laboratories.

Experimental Section

Details of the spectroscopic and analytic methods and experiments can be found in the Supporting Information.

General photocatalytic SO_2 fixation to give an alkylsulfone: In a typical reaction 2-vinylpyridine (0.25 mmol, 1.0 eq.), potassium cyclohexyltrifluoroborate CyBF_3K (0.375 mmol, 1.5 eq.), DABSO (0.25 mmol, 1.0 eq.) and the chromium(III) photocatalyst were combined in 2.5 mL of CH_3CN . The resulting suspension of a colorless precipitate in a yellow solution was degassed for 15 minutes in an ultrasonic bath. The reaction mixture was irradiated ($\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$) for 18 h at room temperature. The suspension was subsequently purified by column chromatography (SiO_2 , *n*-hexane:ethylacetate = 20:1 $\rightarrow$ 3:2). The solvent mixture was removed under reduced pressure and the product was isolated as a colorless solid. When a solution of 2 M SO_2 in CH_3CN was used instead of DABSO, it was added to the mixture only after the degassing step. NMR data of the product matched literature values (Supporting Information, Figures S30–S31).^[59]

General photocatalytic SO_2 fixation to give an *N*-aminosulfonamide: In a typical reaction diphenyliodonium hexafluorophosphate $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{PF}_6^-$ (0.25 mmol, 1.0 eq.), 4-aminomorpholine 4-AM (0.375 mmol, 1.5 eq.), DABSO (0.25 mmol, 1.0 eq.) and the chromium(III) photocatalyst were combined in 2.5 mL of CH_3CN . The resulting suspension of a colorless precipitate in a yellow solution was degassed for 15 minutes in an ultrasonic bath. The reaction mixture was irradiated ($\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$) for 18 h at room temperature. The suspension was subsequently purified by column chromatography (SiO_2 , *n*-hexane:ethylacetate = 20:1 $\rightarrow$ 3:2). The solvent mixture was removed under reduced pressure and the product was isolated as colorless solid. NMR data of the product matched literature values (Supporting Information, Figures S32–S33).^[60]

Acknowledgements

This work has been financially supported by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) under grants HE2778/10-2 and INST 247/1018-1 to KH, the research unit NanoKat at the TU Kaiserslautern to GM, the Chemical Industry Funds (Liebig fellowship to CK) and the top-level research area SusInnoScience to KH and CK. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available in the supplementary material of this article.

Keywords: Chromium · Photochemistry · Photoredox Catalysis · SO_2 fixation · Sulfonamides

- [1] H. Müller, Sulfur Dioxide, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 35th edn, 2000.
- [2] E. Poujol, in *Gases in Agro-Food Processes*, ed. R. Cachon, P. Girardon, A. Voilley, Elsevier, Academic Press, 2019, pp. 75–85.
- [3] P. Vogel, M. Turks, L. Bouchez, D. Marković, A. Varela-Álvarez, J. Á. Sordo, *Acc. Chem. Res.* 2007, 40, 931–942.
- [4] Q. Zhong, H. Shen, X. Yun, Y. Chen, Y. Ren, H. Xu, G. Shen, W. Du, J. Meng, W. Li, J. Ma, S. Tao, *Environ. Sci. Technol.* 2020, 54, 6508–6517.
- [5] P. Grennfelt, A. Englerd, M. Forsius, Ø. Hov, H. Rodhe, E. Cowling, *Ambio* 2020, 49, 849–864.
- [6] A. S. Deeming, E. J. Emmett, C. S. Richards-Taylor, M. C. Willis, *Synthesis* 2014, 2701–2710.
- [7] G. Liu, C. Fan, J. Wu, *Org. Biomol. Chem.* 2015, 13, 1592–1599.
- [8] P. Bissleret, N. Blanchard, *Org. Biomol. Chem.* 2013, 11, 5393–5398.
- [9] K. Hofman, N.-W. Liu, G. Manolikakes, *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 11852–11863.
- [10] D. Zeng, M. Wang, W.-P. Deng, X. Jiang, *Org. Chem. Front.* 2020, 7, 3956–3966.
- [11] K. Suta, M. Turks, *Chem. Heterocycl. Compd.* 2018, 54, 584–586.
- [12] M. C. Willis, *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.* 2019, 194, 654–657.
- [13] G. Qiu, K. Zhou, L. Gao, J. Wu, *Org. Chem. Front.* 2018, 5, 691–705.
- [14] M. Feng, B. Tang, S. H. Liang, X. Jiang, *Curr. Top. Med. Chem.* 2016, 16, 1200–1216.
- [15] K. A. Scott, J. T. Njardarson, *Top. Curr. Chem.* 2018, 376, 5.
- [16] N.-W. Liu, S. Liang, G. Manolikakes, *Synthesis* 2016, 1939–1973.
- [17] S. Liang, K. Hofman, M. Friedrich, J. Keller, G. Manolikakes, *ChemSusChem* 2021, 14, 4878–4902.
- [18] H. Woolven, C. González-Rodríguez, I. Marco, A. L. Thompson, M. C. Willis, *Org. Lett.* 2011, 13, 4876–4878.
- [19] E. J. Emmett, M. C. Willis, *Asian J. Org. Chem.* 2015, 4, 602–611.
- [20] J. A. Andrews, M. C. Willis, *Synthesis* 2022, 54, 1695–1707.
- [21] S. Ye, X. Li, W. Xie, J. Wu, *Eur. J. Org. Chem.* 2020, 1274–1287.
- [22] S. P. Bilum, K. Hofman, G. Manolikakes, S. R. Waldvogel, *Chem. Commun.* 2021, 57, 8236–8249.
- [23] Z. Chen, N.-W. Liu, M. Bolte, H. Ren, G. Manolikakes, *Green Chem.* 2018, 20, 3059–3070.
- [24] A. M. Nair, I. Halder, S. Khan, C. M. R. Volla, *Adv. Synth. Catal.* 2020, 362, 224–229.
- [25] N.-W. Liu, Z. Chen, A. Herbert, H. Ren, G. Manolikakes, *Eur. J. Org. Chem.* 2018, 5725–5734.
- [26] a) J. M. R. Narayanan, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 102–113; b) R. C. McAtee, E. J. McClain, C. R. J. Stephenson, *Illuminating Photoredox Catalysis, Trends in Chemistry*, Vol. 1, Issue 1, 2019, Pages 111–125.
- [27] a) M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.* 2016, 81, 6898–6926; b) T. P. Yoon, M. A. Ischay, J. Du, *Nat. Chem.* 2010, 2, 527–532; c) K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, 48, 9785–9789; *Angew. Chem.* 2009, 121, 9969–9974.
- [28] L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2018, 57, 10034–10072; *Angew. Chem.* 2018, 130, 10188–10228.
- [29] J. Zhu, W.-C. Yang, X. Wang, L. Wu, *Adv. Synth. Catal.* 2018, 360, 386–400.
- [30] W. Guo, K. Tao, W. Tan, M. Zhao, L. Zheng, X. Fan, *Org. Chem. Front.* 2019, 6, 2048–2066.
- [31] A. Wimmer, B. König, *Beilstein J. Org. Chem.* 2018, 14, 54–83.
- [32] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* 2016, 116, 10075–10166.
- [33] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* 2013, 113, 5322–5363.
- [34] W. R. Kitzmann, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2023, e202213207.
- [35] a) C. B. Larsen, O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 2039–2058; b) O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140, 13522–13533.

3.4 Bestimmung der cage-escape-Effizienz molekularer Rubine in photokatalysierten Elektronentransferreaktionen

- [36] a) B. M. Hockin, C. Li, N. Robertson, E. Zysman-Colman, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 889–915; b) C. Förster, K. Heinze, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 1057–1070.
- [37] R. Giereth, I. Reim, W. Frey, H. Junge, S. Tschierlei, M. Karnahl, *Sustain. Energy Fuels* **2019**, *3*, 692–700.
- [38] A. Hossain, A. Bhattacharyya, O. Reiser, *Science* **2019**, *364*, 450.
- [39] D. B. Bagal, G. Kachkovskiy, M. Knorn, T. Rawner, B. M. Bhanage, O. Reiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6999–7002; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 7105–7108.
- [40] T. Rawner, M. Knorn, E. Lutscher, A. Hossain, O. Reiser, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 7139–7147.
- [41] S. K. Pagire, S. Paria, O. Reiser, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2106–2109.
- [42] X. J. Tang, W. R. Dolbier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 4246–4249; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 4320–4323.
- [43] L. A. Büldt, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7359–7367.
- [44] S. Otto, M. Dorn, C. Förster, M. Bauer, M. Seitz, K. Heinze, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *359*, 102–111.
- [45] W. R. Kitzmann, C. Ramanjan, R. Naumann, K. Heinze, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 6519–6525.
- [46] P. A. Scattergood, in *Organometallic Chemistry*, Vol. 43 (Eds: N. J. Patmore, P. I. P. Elliott), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2020**, pp. 1–34.
- [47] L. Stein, C. Wang, C. Förster, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 17664–17670.
- [48] a) S. M. Stevenson, M. P. Shores, E. M. Ferreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6506–6510; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 6606–6610; b) R. F. Higgins, S. M. Fatur, S. G. Shepard, S. M. Stevenson, D. J. Boston, E. M. Ferreira, N. H. Damrauer, A. K. Rappe, M. P. Shores, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5451–5464.
- [49] a) S. M. Stevenson, R. F. Higgins, M. P. Shores, E. M. Ferreira, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 654–660; b) B. K. Gall, A. K. Smith, E. M. Ferreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, e202212187.
- [50] C. Förster, K. Heinze, *Chem. Phys. Rev.* **2022**, *3*, 041302.
- [51] S. Sittel, R. Naumann, K. Heinze, *Front. Chem.* **2022**, *10*, 887439.
- [52] S. Otto, A. M. Nauth, E. Emilov, N. Scholz, A. Friedrich, U. Resch-Genger, S. Lochbrunner, T. Opatz, K. Heinze, *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 344–349.
- [53] C. Wang, F. Reichenauer, W. R. Kitzmann, C. Kerzig, K. Heinze, U. Resch-Genger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202238.
- [54] T. H. Bürgin, F. Glaser, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 14181–14194.
- [55] S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11572–11576; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11735–11739.
- [56] 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.
- [57] F. Reichenauer, C. Wang, C. Förster, P. Boden, N. Ugur, R. Báez-Cruz, J. Kalmbach, L. M. Carrella, E. Rentschler, C. Ramanjan, G. Niedner-Schatteburg, M. Gerhards, M. Seitz, U. Resch-Genger, K. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11843–11855.
- [58] S. Treiling, C. Wang, C. Förster, F. Reichenauer, J. Kalmbach, P. Boden, J. P. Harris, L. 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.
- [59] T. Liu, Y. Li, L. Lai, J. Cheng, J. Sun, J. Wu, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3605–3608.
- [60] N.-W. Liu, S. Liang, G. Manolikas, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1308–1319.
- [61] a) G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401–449; b) S. Neumann, O. S. Wenger, C. Kerzig, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 4115–4123; c) L. Troian-Gautier, W. B. Swords, G. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 170–179; d) K. Miedlar, P. K. Das, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7462–7469; e) J. Olmsted, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1649–1655.
- [62] a) R. Naumann, M. Goetz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17557–17567; b) A. Aydogan, R. E. Bangle, A. Cadranet, M. D. Turlington, D. T. Conroy, E. Cauter, M. L. Singleton, G. J. Meyer, R. N. Sampaio, B. Elias, L. Troian-Gautier, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15661–15673; c) C. Kerzig, M. Goetz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 25342–25349.
- [63] a) S. Neumann, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5624–5633; b) P. Müller, K. Brettel, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 632–636.
- [64] N. Kaul, R. Lomoth, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 10816–10821.
- [65] 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.
- [66] G. E. M. Crisenza, D. Mazzarella, P. Melchiorre, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 5461–5476.
- [67] B. Liu, C.-H. Lim, G. M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 12829–12835.
- [68] Y. Kita, H. Tohma, K. Hatanaka, T. Takada, S. Fujita, S. Mitoh, H. Sakurai, S. Oka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3684–3691.
- [69] T. Dohi, M. Ito, N. Yamaoka, K. Morimoto, H. Fujioka, Y. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3334–3337; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3406–3409.
- [70] M. Tobisu, T. Furukawa, N. Chatani, *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 1203–1205.
- [71] S. Pal, A.-C. Gaumont, S. Lakhdar, I. Gillaizeau, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5621–5625.
- [72] W. Lecroq, P. Bazille, F. Morlet-Savary, M. Breugst, J. Lalevée, A.-C. Gaumont, S. Lakhdar, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 4164–4167.

Manuscript received: December 9, 2022

Revised manuscript received: January 23, 2023

Accepted manuscript online: January 23, 2023

Version of record online: March 1, 2023

3.5 Tetrakationische Osmium(II)-Komplexe als langwellige Lichtabsorber

Den Ausblick dieser Dissertation bilden vierfach positiv geladene Osmium(II)-Komplexe, die aufgrund ihrer starken Spin-Bahn-Kopplung des Zentralatoms durch ein Photon aus dem Singulett-Grundzustand direkt in den energieärmsten $^3\text{MLCT}$ -Zustand angeregt werden können.^[95,288] Dies zeigt sich in Form einer breiten Absorptionsbande im roten bzw. nahinfraroten Bereich, die z.B. für eine breite Nutzung des Sonnenspektrums interessant ist. So kann mit Osmiumkomplexen der große langwellige Anteil der Sonnenstrahlung in der Photokatalyse genutzt werden. Allerdings begünstigt diese starke Spin-Bahn-Kopplung auch strahlungslose Relaxationsprozesse, sodass meist kurze Lebenszeiten der elektronisch angeregten Zustände der Komplexe im niedrigen Nanosekundenbereich beobachtet werden. Um dennoch effiziente bimolekulare Reaktionen zu gewährleisten, können neben dem Einsatz hoher Substratkonzentration, Strategien der Dyaden-Synthese^[94,289] verfolgt werden (vgl. Kapitel 3.1, Ruthenium-(Coulomb-)Dyaden).^[90,115] Bei den in diesem Kapitel untersuchten Osmiumkomplexen wurde eine hohe Ladung der komplexen Einheit angestrebt, um durch die Wahl entgegengesetzt geladener Moleküle eine erhöhte photochemische Reaktivität mit diesen zu ermöglichen. Die Grundstruktur der untersuchten Komplexe basiert auf der Koordination von zwei 2,2'-Bipyridin (bpy) bzw. 1,10-Phenanthrolin (phen) Liganden sowie einem mit zwei (Trimethylamino)methyl-Gruppen ausgestatteten 2,2'-Bipyridin-Liganden (tmam = 4,4'-Bis-[(trimethylamino)methyl]-2,2'-bipyridin)^[290] zur Anbringung weiterer Ladungsträger an das Osmium(II)-Zentralatom. Dieser von Meyer *et al.* etablierte und im Rahmen der Photooxidation von Halogeniden getestete Ligand^[175,291–294] verdoppelt die positive Gesamtladung des Komplexes auf vier. In Zusammenarbeit mit [REDACTED] wurden der literaturbekannte $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ ^[294] und dessen literaturunbekannte phen-Derivat während seines Forschungsmodul im Arbeitskreis [REDACTED] hergestellt. Die Struktur sowie die stationären Absorptions- und Emissionsspektren sind in Abbildung 3.26 gezeigt.

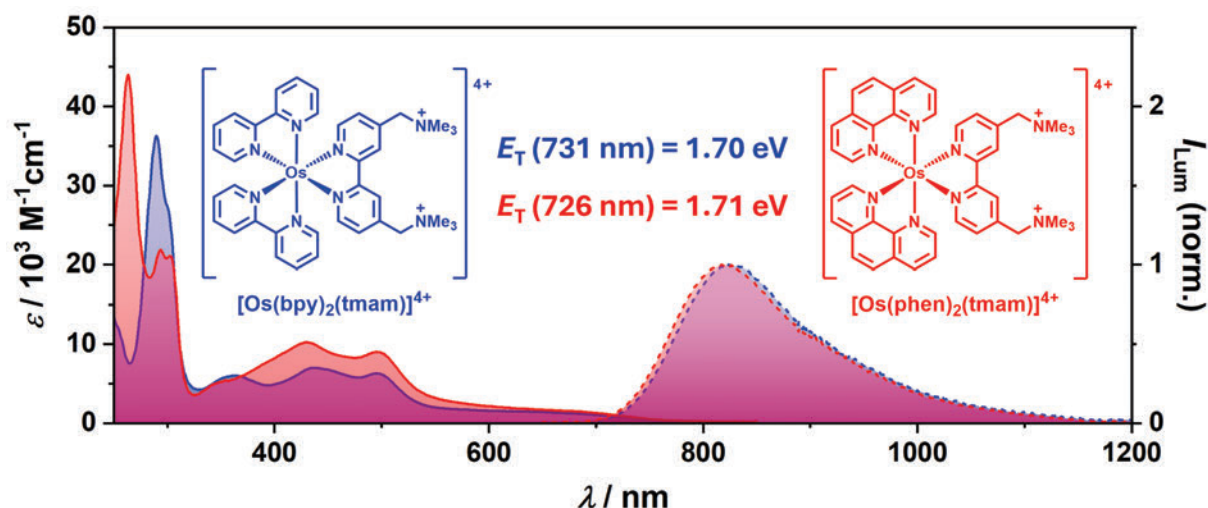


Abbildung 3.26: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 495 \text{ nm}$) der heteroleptischen Osmiumkomplexe $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{tmam})]^{4+}$ und $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})]^{4+}$ als Hexafluorophosphat-Salze in Argon-gesättigtem Acetonitril. Die angegebene Triplettenergie wurde bei 10% der maximalen Emissionsintensität der kurzwelligen Seite des Raumtemperatur-Spektrums abgelesen.

Das Absorptionsspektrum von $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ deckt sich mit der Literatur.^[294] Neben der intensiven Bande eines Liganden-zentrierten $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergangs im UV-Bereich ($\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$) absorbiert der Komplex auch im sichtbaren ($^1\text{MLCT}$ Absorption, $400 < \lambda_{1\text{MLCT}} < 550 \text{ nm}$) bis nahinfrarot Bereich ($^3\text{MLCT}$ Absorption, $\lambda_{3\text{MLCT}} > 550 \text{ nm}$). Mit einem für rot- und nIR-sensitiven Detektor wurde zudem die Photolumineszenz bei Raumtemperatur vermessen, deren Intensität bei 731 nm 10% des Maximums ($\lambda_{\text{max}} = 827 \text{ nm}$) beträgt. Diese Wellenlänge wird als Triplettenergie des Osmiumkomplexes angenommen ($E_{\text{T}} = 1.70 \text{ eV}$). Beim Wechsel zum phen-Derivat tritt die erwartbare Verschiebung der Absorptionsbande des Liganden-zentrierten Übergangs auf, während die Lage der $^1\text{MLCT}$ und $^3\text{MLCT}$ -Absorption nahezu gleichbleibt. Jedoch ist im Emissionsspektrum eine hypsochrome Verschiebung des Maximums von 10 nm ($\lambda_{\text{max}} = 817 \text{ nm}$) zu beobachten, was mit dem stärkeren elektronenziehenden Effekt des phen-Koliganden im Vergleich zum bpy erklärt werden kann. Die Triplettenergie des $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ wurde auf 1.71 eV bestimmt.

Neben den stationären spektroskopischen Messungen wurden sowohl $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ als auch $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ zeitaufgelöst vermessen. Aufgrund des verwendeten Aufbaus der Laserblitzlichtphotolyse mit Pulsdauern von 5 ns traten im transienten Absorptionsspektrum Streuartefakte des Laserpulses ($\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$) auf, die zur Vermeidung von Verwechslungen in Abbildung 3.27 (a, c) ausgeblendet wurden. Darüber hinaus ist aufgrund der nahe der Laserpulsdauer liegenden Lebenszeit der Osmiumkomplexe eine Bildungskinetik im zeitlichen Verlauf der Emission und der transienten Absorption zu erkennen (Abbildung 3.27 (b, d)).

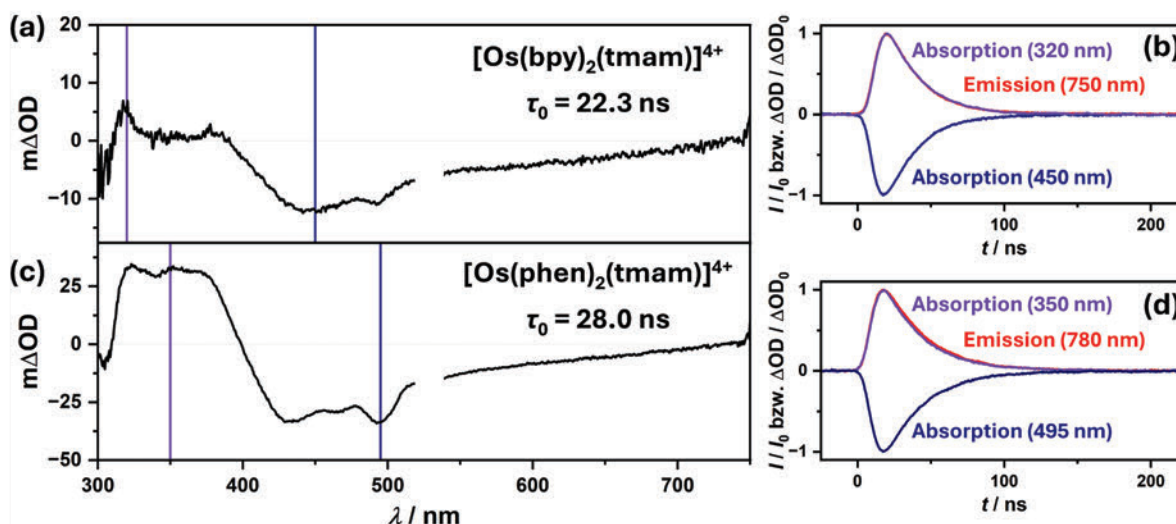


Abbildung 3.27: Transiente Absorptionsspektren (a, c) und zugehörige Absorptions- und Emissionskinetiken (b, d) von 26 μM $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ (a, b) bzw. 42 μM $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ (c, d) in Argon-gesättigtem Acetonitril. Die Laseranregung erfolgte bei 532 nm mit Pulsenergien von ~ 20 mJ. Das transiente Absorptionsspektrum wurde direkt nach dem Laserpuls aufgenommen (Integrationszeit = 50 ns) und Streuartefakte des Laserpulses im Bereich um 532 nm ausgeblendet.

Transiente Absorptionsmessungen beider Komplexe zeigen Absorptionsbanden im UV-Bereich, sowie eine Grundzustandsbleichung im sichtbaren Wellenlängenbereich, wobei die Absorption beim phen-Derivat intensiver ausfällt. Die Form der Grundzustandsbleichung spiegelt die $^1\text{MLCT}$ - und $^3\text{MLCT}$ -Absorption wider, sodass vor allem der Grundzustand in diesem Wellenlängenbereich das eingestrahlte Licht absorbiert. Eine Analyse des zeitlichen Verlaufs der transienten Absorption von $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ und $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ bei je zwei ausgewählten Detektionswellenlängen zusammen mit der Emissionskinetik ermöglichten die Bestimmung der Lebenszeit des jeweiligen angeregten Zustands. Alle Verläufe der Emissionsintensität bzw. optischen Dichte der transienten Absorption nehmen im Rahmen einer maximalen Abweichung von $\pm 5\%$ mit denselben Zeitkonstanten ab. Es ergeben sich 22.3 ns (bpy-Derivat) und 28.0 ns (phen-Derivat) als mittlere Lebenszeiten der drei Messungen aus Abbildung 3.27 (b) bzw. (d), gewichtet nach der Anzahl berücksichtigter Emissions- und transienter Absorptionsmessungen. Im Vergleich zu den natürlichen Lebenszeiten der homoleptischen Komplexe $[\text{Os}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($\tau_0 = 56$ ns)^[94] und $[\text{Os}(\text{phen})_3]^{2+}$ ($\tau_0 = 210$ ns)^[295] in Acetonitril sind diese Lebenszeiten besonders kurz, was auf einen großen Anteil strahlungsloser Prozesse aus dem angeregten Triplettzustand schließen lässt. Um dennoch einen effizienten Energietransfer nach Lichtanregung zu gewährleisten, sind ladungsangepasste Mediatoren förderlich, die die vom Osmiumkomplex aufgenommene Energie übernehmen und für eventuelle Folgeprozesse bereitstellen können.^[115] Mit einer leicht niedrigeren Triplettenergie bieten sich Perylen-Derivate an ($E_{\text{T}}(\text{Perylen}) = 1.53$ eV),^[83] sodass ein thermodynamisch günstiger Triplett-Triplett-Energietransfer unter möglichst geringem Energieverlust ($\Delta E_{\text{T}} \sim 0.2$ eV) erfolgen kann. Als Modellsubstrate für diese sensibilisierte Anregung wurden die Kaliumsalze

der Perylen-3,9-dicarboxylat (PDC) und Perylen-3,4,9,10-tetracarboxylat (PTC) als Energieakzeptoren ausgewählt. Mit ihren zwei bzw. vier negativ geladenen Substituenten findet ein schneller Energietransfer vom tetrakationischen Osmiumkomplex auf das Perylen statt und es bildet sich der Triplettzustand der rein organischen Verbindung aus. In Abbildung 3.28 sind die auf diese Weise erzeugten Triplettspektren von PDC bzw. PTC nach Licht Anregung des Photosensibilisators $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})]^{4+}$ bei 532 nm und anschließendem Triplett-Triplett-Energietransfer auf den Energieakzeptor gezeigt. Eine Zuordnung der Triplettspektren erfolgte durch einen Vergleich mit Literaturspektren von Perylen.^[83,275,296]

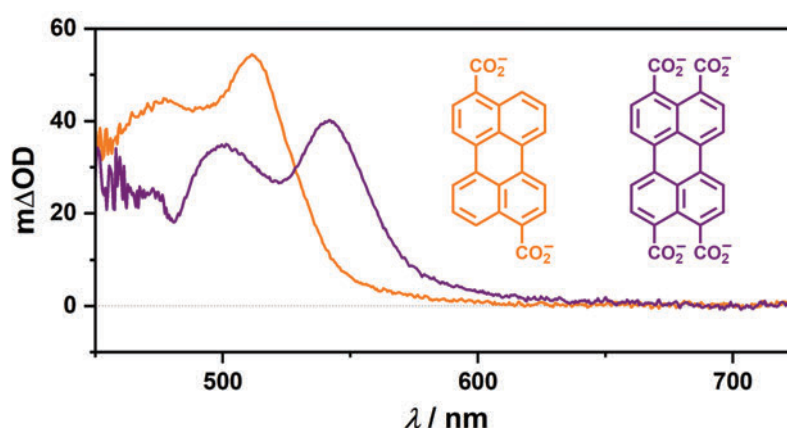


Abbildung 3.28: Triplettspektren der Kaliumsalze von Perylen-3,9-dicarboxylat (PDC, 40 μM) und Perylen-3,4,9,10-tetracarboxylat (PTC, 60 μM) nach sensibilisierter Anregung über einen Triplett-Triplett-Energietransfer mit $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$. Es wurden Argon-gesättigte Lösungen aus Acetonitril und Wasser verwendet ($\text{MeCN}:\text{H}_2\text{O} = 4:1$ für PDC und $3:2$ für PTC). Als Anregungsquelle dienten 532 nm-Laserpulse mit ~ 20 mJ Energie.

Auf eine Stern-Volmer-Analyse der Lebenszeitlöschung von $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ mit den jeweiligen Perylen-Derivaten wurde aufgrund der im Nanosekundenbereich begrenzten Zeitauflösung der Laserblitzlichtphotolyse verzichtet. Dennoch scheint ein effizientes Löschen des angeregten Osmiumkomplexes bei Substratkonzentration im mikromolaren Bereich zu erfolgen, sodass eine weitere Forschung im Bereich des Energietransfers auf ladungsangepasste Mediatoren als sinnvoll erachtet wird. Als anwendungsbezogene Experimente könnten beispielsweise die Photooxidation von Substraten via Singulett-Sauerstoff oder Photoisomerisierungen von α,β -ungesättigten Phosphonaten^[297] getestet werden. Insbesondere die Osmium-sensibilisierte Photooxidation birgt ein großes Potenzial, da absorbiertes Licht im nahen Infrarotbereich ($E(\lambda = 750 \text{ nm}) = 1.65 \text{ eV}$) über ausreichend Energie zur Bildung von Singulett-Sauerstoff ($\Delta E_{\text{AZ,GZ}} = 0.97 \text{ eV}$)^[49–51] verfügt und lediglich ein geringer Anteil der eingestrahnten Energie verloren geht.

4 Zusammenfassung und Ausblick

In den vergangenen Jahren hat sich die Photo(redox)katalyse als vielseitige Synthesemethode der organischen Chemie etabliert. Allerdings besteht im Hinblick auf eine Reaktionsführung unter nachhaltigen Bedingungen noch erheblicher Steigerungsbedarf. In der vorliegenden Arbeit wurden daher Ansätze zur Nutzung von Wasser in photokatalytischen Reaktionen präsentiert und ablaufende Mechanismen spektroskopisch aufgeklärt. Ein Schwerpunkt lag dabei auf der Optimierung der photokatalytischen Eigenschaften des weit verbreiteten wasserlöslichen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Komplexes im Rahmen der Energietransferkatalyse durch Anpassungen am Katalysatordesign (Kapitel 3.1). Unter Ausnutzung eines Triplettreservoirs konnte mithilfe eines kovalent an den Metallkomplex gebundenen Pyrens die Lebenszeit des angeregten Triplettzustands im Lösungsmittel Wasser annähernd um den Faktor 100 erhöht werden ($\tau_0([\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2) = 0.6 \mu\text{s} \rightarrow \tau_0([\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phenpy})]\text{Cl}_2) = 52.6 \mu\text{s}$), was hohe Reaktionsquantenausbeuten auch in verdünnter wässriger Lösung erlaubt. Begleitet von spektroskopischen Messungen wurde zudem der intramolekulare Energietransfer und der Einfluss abweichender Koliganden ($[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{phenpy})]\text{Cl}_2$ vs. $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phenpy})]\text{Cl}_2$) untersucht. Die Bedeutung verlängerter Lebenszeiten konnte anschließend anhand verschiedener Energietransferkatalysen ausgearbeitet werden. So variierte unter anderem die Emissionsintensität im Aufwärtsskonversionssystem mit einem Anthracen-Derivat in Wasser um mehr als eine Größenordnung. Zudem erlaubte die ausgedehnte Triplettlebenszeit der mit phen-Koliganden ausgestatteten Dyade eine effiziente Singulett-Sauerstoff-Sensibilisierung, welche anhand einer anwendungsbezogenen Testreaktion (Oxidation von 5-HMF in Wasser) im Labormaßstab ausgenutzt werden konnte.^[90] Es zeigte sich, dass durch das Dyadendesign die photochemischen Vorteile der Metallkomplexe (Absorption von sichtbarem Licht, quantitative Triplettbildung) mit denen der organischen Chromophore (lange Triplettlebenszeiten) kombiniert und die Wasserlöslichkeit erhalten werden kann. Dies trägt zur weiteren Etablierung verschiedener lichtgesteuerter Anwendungen in Wasser bei. Neben ersten explorativen Versuchen zur Immobilisierung des Rutheniumsensibilisators auf SiO_2 -Nanopartikeln zur Wiederverwendbarkeit des Katalysators wurde ein auf Coulomb-Anziehung basierendes Konzept als Weiterentwicklung des Projektes verfolgt. Hierbei wird die räumliche Nähe der beiden Chromophore anstatt durch kovalente Bindungen durch elektrostatische Wechselwirkungen erzeugt bzw. die bimolekulare Energietransfergeschwindigkeit erhöht. Diese sogenannten Coulomb-Dyaden können durch das Lösen der entsprechenden Salze ressourcenschonend hergestellt werden. Neben einer hohen Photostabilität weisen sie auch eine gesteigerte Quantenausbeute bei Energie- und Elektronentransferkatalysen auf,^[115] wofür

im Rahmen dieser Arbeit der Grundstein für weitere Forschungsvorhaben in diesem Bereich gelegt wurde.

Eine weitere Gruppe von Sensibilisatoren, die in der Photochemie weit verbreitet ist, basiert auf Iridiumkomplexen. Diese zeichnen sich nicht nur durch eine hohe (Photo-)Stabilität, sondern auch durch eine breite Modifizierbarkeit des Ligandengerüsts aus. Diese Eigenschaft wurde genutzt, um wasserlösliche Komplexe zu erzeugen, an denen anionische bzw. kationische Substituenten angebracht wurden (Kapitel 3.2). Neben der spektroskopischen Charakterisierung wurde bei der Familie an sulfonierten Iridiumkomplexen (Irsp³⁻) der Fokus auf dessen Redoxaktivität gesetzt und erstmalig ein reduktiver Katalysezyklus mit dem Radikal-anion Irsp⁴⁻ als Schlüsselspezies gefunden. In diesem Zusammenhang konnte ein Reduktionssystem in luftgesättigtem Wasser entwickelt werden, dessen Reduktionspotential nach LED-Bestrahlung auf ca. -2 V vs. NHE bestimmt wurde. Gepaart mit der langen Lebenszeit von Irsp⁴⁻ resultierte eine beispiellose Reaktivität, die sonst typischerweise nur durch Zwei-Photonen-Mechanismen mit intensiver (Laser-)Bestrahlung zugänglich ist. Neben der Hydrierung von Olefin mit Carboxylatgruppen ermöglicht dieses System auch Ansätze zum reduktiven Abbau quaternärer Ammoniumverbindungen unter sehr geringer Katalysatorbeladung (0.1 mol%). Ein anderer Ansatz zur Synthese wasserlöslicher Iridiumkomplexe basiert auf der Anbringung kationischer Ladungen am Ligandengerüst. Auf diese Weise konnten zwei Photosensibilisatoren hergestellt werden ([Ir(mpyp)₂(bpy)]³⁺ und [Ir(mpyp)₂(phen)]³⁺), welche neben einer hohen Triplettenergie ($E_T \sim 2.8$ eV) auch eine hohe Triplettlebenszeit im zwei- bis dreistelligen Mikrosekundenbereich in Argon-gesättigtem Wasser aufweisen ($\tau_T = 15.3 \mu\text{s}$ (bpy-Derivat), $\tau_T = 173.3 \mu\text{s}$ (phen-Derivat)). Dies macht sie für die Energietransfer-Photokatalyse interessant, für die bereits erste Reaktivitätsstudien durchgeführt wurden.

Mit dem Einsatz von Organo(photo)katalysatoren lässt sich die begrenzte Verfügbarkeit von seltenen Metallen umgehen. Auch diese sind in der Photochemie weit verbreitet, jedoch aufgrund ihrer meist begrenzten Löslichkeit kaum in wässrigen Lösungsmitteln einsetzbar. Um die Nutzung von Wasser als eines der nachhaltigsten Lösungsmittel mit breiter Verfügbarkeit dennoch zu ermöglichen, wurde in Kooperation mit dem Arbeitskreis von [REDACTED] ein rein organischer Photokatalysator auf Grundlage bekannter Donor-Akzeptor-Fluorophore entwickelt (Kapitel 3.3). Das mit Sulfonatgruppen versehene Molekül 3CzDPADSO3IPN²⁻ zeichnet sich durch eine gute pH-unabhängige Wasserlöslichkeit aus und zählt zu den ersten rein organischen wasserlöslichen TADF-Emittern. Im Rahmen einer ausführlichen spektroskopischen Charakterisierung wurden die Anwendungsmöglichkeiten des Organophotokatalysators anhand von Energie- und Elektronentransferreaktionen getestet. Insbesondere beim photoinduzierten Elektronentransfer (PET) konnten die intrinsischen Vorteile des Organo-

photokatalysators herausgestellt werden. Trotz einer geringeren Quantenausbeute für die Ausbildung des angeregten Triplettzustands im Vergleich zu Irppy³⁻ weist der PET über den Triplettzustand des 3CzDPADSO3IPN²⁻ eine höhere Produktausbeute auf. Dieser Umstand lässt sich durch eine höhere *cage-escape*-Quantenausbeute im Falle des Organophotokatalysators erklären, welche durch eine detaillierte Analyse nachgewiesen wurde.

Die Analyse der *cage-escape*-Effizienz von PET-Reaktionen bildete auch im Folgekapitel (Kapitel 3.4) den Schwerpunkt der Untersuchungen. In diesem Kapitel wurde eine Mechanismusaufklärung der photokatalysierten SO₂-Fixierung durchgeführt und dabei das begrenzte Wissen der *cage-escape*-Ausbeute von Chrom(III)-Komplexen in der Photoredoxkatalyse erweitert. Die Ergebnisse der Untersuchung zeigen, dass die molekularen Rubine [Cr(ddpd)₂]³⁺ und [Cr(tpe)₂]³⁺ geeignete Katalysatoren der Mehrkomponentenreaktion zur Bildung von Alkylsulfonen und *N*-Aminosulfonamiden sind und dabei hohe *cage-escape*-Ausbeuten erzielen (bis zu 73%).^[182] Dies deutet auf ein großes Potenzial für die weitere Entwicklung von effizienten Photoredox-Anwendungen mit Chrom(III)-Photokatalysatoren hin.

Den Abschluss dieser Arbeit bildeten Osmiumkomplexe, die aufgrund der starken Spin-Bahn-Kopplung ihres Zentralatoms Licht über den gesamten sichtbaren bis zum nahinfraroten Bereich absorbieren können und somit über nachgelagerten Energietransfer eine breite Nutzung des Sonnenspektrums ermöglichen (Kapitel 3.5). Durch Coulomb-angepasste Wahl des Löschermoleküls lassen sich über hohe Geschwindigkeitskonstanten des Löschens zudem die kurzen Triplettlebenszeiten von Osmiumkomplexen ausgleichen. Dies könnte in nachgelagerten Studien zu effizienten Anwendungen in der Energie- sowie Elektronentransferkatalyse durch Coulomb-Dyaden führen.

Mit Wasser eröffnet sich ein ungiftiges, breit verfügbares Lösungsmittel der Photochemie, das im Hinblick auf nachhaltigere Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle spielt. In der vorliegenden Dissertation wurden Konzepte zur Energie- und Elektronentransferkatalyse in diesem Kontext präsentiert, die sowohl in Gegenwart von Metallkomplexen als auch rein organischen Photosensibilisatoren ablaufen. Neben einer durch die Spektroskopie geleiteten Mechanismusaufklärung wurden zudem Vorteile und Herausforderungen bei der Nutzung von Chrom- und Osmiumkomplexen vorgestellt, die aufgrund ihrer Erdhäufigkeit (Cr) oder langwelligen Absorptionsbande (Os) ebenfalls zur nachhaltigeren (Cr) bzw. effizienteren (Os) Photochemie beitragen können. Die Photochemie stellt somit ein umfangreiches und bedeutendes Forschungsgebiet dar, das durch die angestrebte effiziente Nutzung von Sonnenenergie oder effizienten LEDs in Kombination mit Wasser als Lösungsmittel sowie durch den Verzicht auf seltene Metalle in den eingesetzten Photokatalysatoren einen großen Beitrag

zu einer nachhaltigeren Chemie leisten kann. Dabei wird insbesondere in der Synthese von Feinchemikalien ein großes Potenzial für die (Photo-)Chemie der nahen Zukunft gesehen.

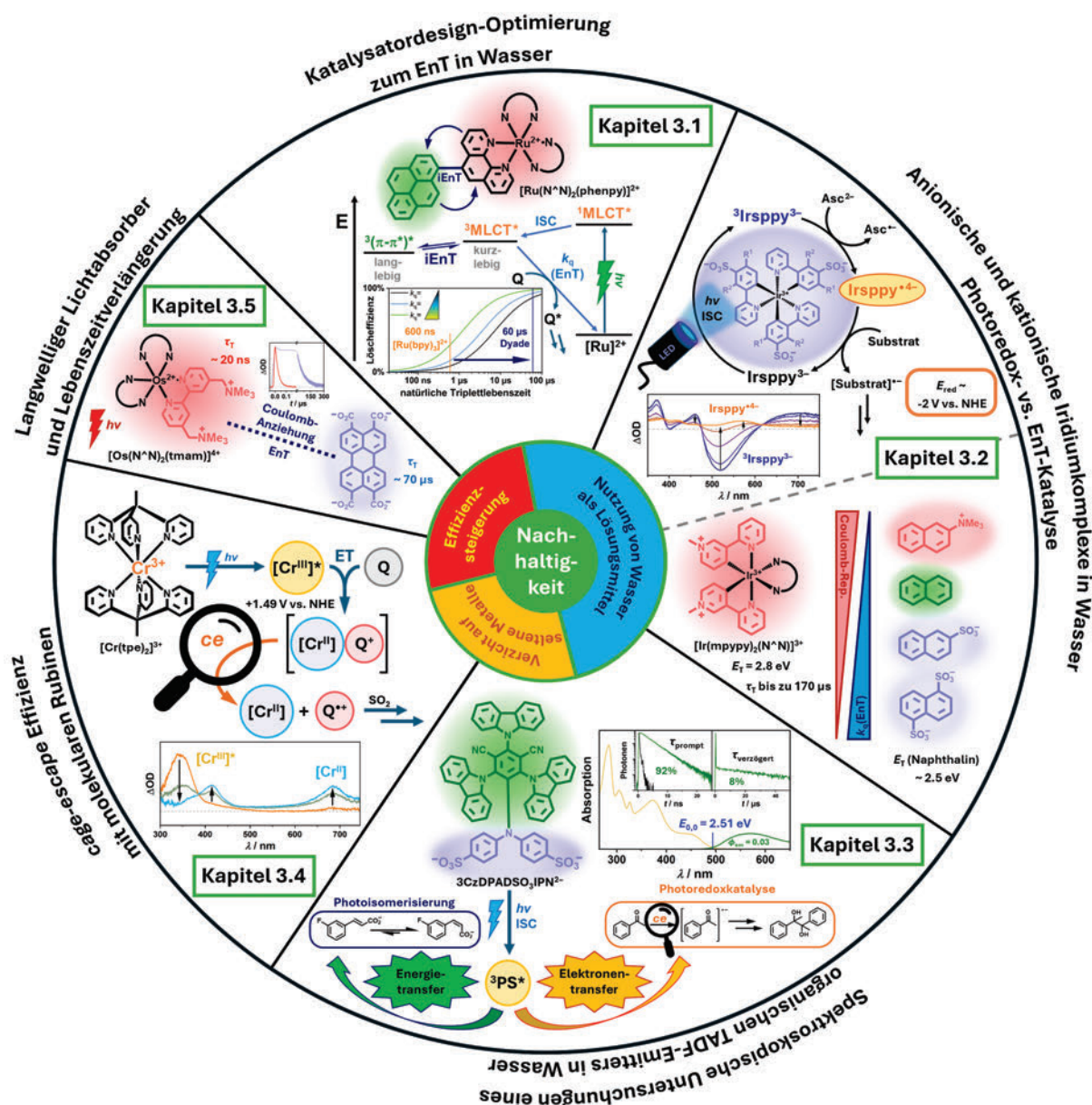


Abbildung 4.1: Übersicht über die Projekte und Forschungskonzepte der vorliegenden Dissertation.

5 Anhang

5.1 Chemikalien und Messmethoden

Chemikalien

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle für die Synthese, die optische Spektroskopie und die Bestrahlungsexperimente verwendeten Chemikalien in hoher Reinheit kommerziell erworben und wie erhalten verwendet (Aceton, $\geq 99.8\%$, Fisher Scientific; Acetonitril, $\geq 99.9\%$, VWR Chemicals; Acetophenon, 99.9% , BLDpharm; Ammoniumhexafluorophosphat, 98% , abcr; Benzyltrimethylammoniumchlorid, $>99\%$, TCI; 2,2'-Bipyridin, $>99\%$, Alfa Aesar; 2,3'-Bipyridin, 95% , abcr; Bromwasserstoffsäure, 47% in Wasser, TCI; *tert*-Butylmethylether, 99% , VWR Chemicals; Calciumchlorid (wasserfrei), $>95\%$, VWR Chemicals; 4-(Chlormethyl)benzoesäure, $>98\%$, TCI; Dichlormethan, $\geq 99.8\%$, Fisher Chemical; Diethylether, $\geq 99\%$, VWR Chemicals; 4,4'-Dihydroxymethyl-2,2'-bipyridin, 97% , BLDpharm; Dinatriumhydrogenphosphat, $>99\%$, Sigma-Aldrich; Dinatrium-1,5-naphthalindisulfonat, 98% , TCI; Eosin Y, $>98\%$, Alfa Aesar; Ethanol (absolutiert), $\geq 99\%$, VWR Chemicals; Ethylenglykol, 95% , Alfa Aesar; Fluorescein, Riedel-de Haen; 2-(4-Fluorphenyl)pyridin, 95% , BLDpharm; *trans*-3-Fluorzimtsäure, 98% , Sigma-Aldrich; Fumarsäure, $>98\%$, Acros Organics; Iridiumtrichlorid Hydrat, 99% , Sigma-Aldrich; Itakonsäure, 99% , Alfa Aesar; Kaliumhexachlorosmat, $>99\%$, ThermoScientific; Maleinsäure, $>98\%$, TCI; 2-Mercaptoethanol, $>98\%$, TCI; Mesaconsäure, $>98\%$, Sigma-Aldrich; Methanol, $\geq 99\%$, VWR Chemicals; 2-Methoxyethanol, $>98\%$, VWR Chemicals; Methyljodid, 99% , Acros Organics; Naphthalin, $>97\%$, Alfa Aesar; Natriumacetat, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich; (+)-Natrium-L-ascorbat, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich; Natriumchlorid, $>99.5\%$, Fisher Chemical; Natriumdihydrogenphosphat, $>98\%$, Sigma-Aldrich; Natriumdithionit $\geq 82.5\%$, Sigma-Aldrich; Natriumhydrogencarbonat, $\geq 99.7\%$, Fisher Chemical; Natriumhydroxid, $>98\%$, Sigma-Aldrich; Natrium-2-naphthalinsulfonat, $>99\%$, Sigma-Aldrich; Natriumtrifluoracetat, $>98\%$, TCI; *n*-Pentan, $\geq 99\%$, Fisher Chemical; 1,10-Phenanthrolin, $>99\%$, TCI; 2-Phenylpyridin, 99% , TCI; Riboflavin, $>98\%$, Sigma-Aldrich; Salzsäure, 37% , VWR Chemicals; Schwefelsäure, 95% , VWR Chemicals; Silberhexafluorophosphat, $>98\%$, TCI; Tetrabutylammoniumchlorid, $>99\%$, Sigma-Aldrich; Triethanolamin, $>98\%$, Sigma-Aldrich; Trifluoressigsäureanhydrid, $>99\%$, Alfa Aesar; Tris(2,2'-bipyridin)rutheniumdichlorid Hexahydrat, 99.95% , Sigma-Aldrich; Tris(4-(*tert*-butyl)-2-(2,4-difluorphenyl)pyridin)iridium(III), Sigma-Aldrich; *trans*-Zimtsäure, $>99\%$, TCI). Folgende Chemikalien stammten aus vorangegangenen Projekten innerhalb der [REDACTED]-Gruppe: Dikaliumperylendicarboxylat (Masterarbeit, [REDACTED]); Tetrakaliumperylentetracarboxylat^[115]; 1,2,3,5-Tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzol^[298]; 2-(Trimethylammonium)naphthaliniodid, (Dissertation, [REDACTED] [REDACTED] [REDACTED]); Tris((2,4-difluorphenyl)pyridin)iridium(III)^[80]. Wässrige Lösungen wurden mit hochreinem Millipor MilliQ Wasser mit einem spezifischen

Widerstand von $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ hergestellt. Sofern nicht anders angegeben, wurde Argon von Nippon Gases (5.0) zur Entfernung von gelöstem Sauerstoff vor allen synthetischen Reaktionen (20 min) und spektroskopischen Experimenten (10-30 min) verwendet. Für die optische Spektroskopie wurden Küvetten mit Septumkappen aus Silicon verwendet und unter Argon-Atmosphäre (1 atm) versiegelt. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden von Deutero (Aceton- d_6 , Acetonitril- d_3 , Chloroform- d_1 , Dichlormethan- d_2 , Methanol- d_4) oder Sigma-Aldrich (Deuteriumoxid, Natriumdeuteriooxid) bezogen.

Stationäre Spektroskopie

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem LAMBDA 365 Instrument der Firma PerkinElmer (*PerkinElmer GmbH*, Rodgau, Deutschland) sowie mit V-670 und V-750 Geräten der Firma JASCO (*JASCO Deutschland GmbH*, Pfungstadt, Deutschland) durchgeführt. Emissionsspektren wurden mit einem Perkin Elmer FL-6500 Spektrometer aufgenommen. Alle stationären Absorptions- und Lumineszenzmessungen wurden bei Raumtemperatur ($24 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt, und es wurden sehr geringe Konzentrationen der emittierenden Verbindungen verwendet, um Filtereffekte zu vermeiden. Die Wellenlängenempfindlichkeitskorrektur des FL-6500 Spektrometers ist bis 660 nm zuverlässig.

Zeitaufgelöste Spektroskopie

Die Messungen der Laserblitzlichtphotolyse (engl. *laser flash photolysis*, LFP) wurden mit einem LP980-KS Gerät der Firma Edinburgh Instruments (*Edinburgh Instruments Ltd*, Livingston, Großbritannien) durchgeführt. Als Anregungsquellen dienten ein Nd:YAG-Laser von Quantel (Q-Smart 450) und ein Nd:YAG-Laser von Litron (Nano LG 300-10) mit frequenzverdoppelter (532 nm) bzw. -verdreifachter (355 nm) Ausgangsleistung. Beide Laser hatten eine Pulsdauer von $\sim 5 \text{ ns}$ und eine Frequenz von 10 Hz. Die typische Pulsenergie für transiente Absorptions- und Emissionsstudien betrug 15 mJ, wobei die Anregungsintensitäten des Litron-Lasers durch einen mechanischen Abschwächer und die des Quantel-Lasers durch Änderung der Q-Switch-Verzögerungen zwischen $\sim 3 \text{ mJ}$ und 30 mJ variiert werden konnten. Für quantitative Messungen und relative Aktinometrie wurde die exakte Pulsenergie hinter der Küvette mit einem pyroelektrischen Detektor mit Breitbandabsorber (Gentec-EO, QE25LP-S-MB-QED-D0) bestimmt und zwischen den einzelnen Versuchsreihen nicht verändert. Ein Strahlaufweiter (Thorlabs) wurde verwendet, um eine homogene Anregung im Detektionsvolumen zu gewährleisten. Die Einzelwellenlängenkinetik wurde mit einer Photovervielfacherröhre (engl. *photomultiplier tube*, PMT) von Hamamatsu (R928) aufgenommen, während die Erfassung der transienten Absorptions- und Emissionsspektren mit einer Andor iCCD-Kamera erfolgte. LFP-Experimente wurden, wenn nicht anders angegeben, bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Verwendung eines temperaturgesteuerten Küvettenhalters durchgeführt, und die TA-Spektren wurden über

100 ns integriert. Für Emissionsmessungen bei 77 K wurde der temperaturgesteuerten Küvettenhalter durch einen L-G03 Liquid Nitrogen EPR Dewar von Hamamatsu (*Hamamatsu Photonics Deutschland GmbH*, Herrsching, Deutschland) ersetzt und die Probe in einem 4 mm dicken Quarzglasrohr in einer Umgebung mit flüssigem Stickstoff gemessen.

Zur Messung der Fluoreszenzlebenszeit im Nanosekundenbereich wurde ein mini- τ Instrument von Edinburgh Instruments verwendet (zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung, engl. *time-correlated single photon counting*, TCSPC). Die Anregung erfolgte mit einer gepulsten LED (EPLD-300, Pulsbreite 1020.0 ps, mittlere Leistung 40 μ W, $\lambda_{\text{exc}} = 293$ nm) bzw. verschiedenen Lasern (EPL-374, Pulsbreite 58.3 ps, mittlere Leistung 5 mW, $\lambda_{\text{exc}} = 371$ nm; EPL-450, Pulsbreite 74.5 ps, mittlere Leistung 5 mW, $\lambda_{\text{exc}} = 446$ nm) und zur Detektion wurden die eingebauten Bandpassfilter verwendet.

Die Emissionsspektren der Osmiumkomplexe (Kapitel 3.5) wurden im [REDACTED] von [REDACTED] am FLS1000 Spektrometer der Firma Edinburgh Instruments aufgenommen. Dieses Gerät ist mit zwei Stickstoff-gekühlten Photovervielfachern (PMT-980 und N-G09 PMT-1700) ausgestattet, welche in Kombination eine spektrale Bandbreite von 200 nm bis 1700 nm abdecken.

NMR-Spektroskopie

NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden mit Bruker Avance III Systemen bei 300 MHz und 600 MHz, mit einem Avance II System bei 400 MHz sowie an einem DSX 400 Multi-Kernresonanzspektrometer (*Bruker*, Karlsruhe, Deutschland) durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte in ppm relativ zu Tetramethylsilan angegeben und alle Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit den Signalen des restlichen nicht deuterierten Lösungsmittels^[299] kalibriert, während ^{19}F -NMR-Spektren mit Trifluoressigsäure (engl. *trifluoroacetic acid*, TFA, $\delta(\text{D}_2\text{O}) = -75.3$ ppm)^[300] referenziert wurden (relativ zu CCl_3F).

Massenspektrometrie

Exakte Massenbestimmungen wurden vom Team der Zentralen Analytik Chemie der JGU Mainz auf einem G6545A Q-ToF (*Agilent GmbH*, Waldbronn, Deutschland) mit Elektrosprayionisation (ESI) vorgenommen. Der Probeneinlass erfolgte über ein 1260 Infinity II HPLC-System (*Agilent GmbH*, Waldbronn, Deutschland) mit G7111B 1260 Quaternary Pump, G7129A 1260 Vialsampler und G7116A 1260 Multicolumn Thermostat. Die Massenkalisierung erfolgte am Tag der Messung mittels eines externen Standards. Die Massengenauigkeit der Messergebnisse ist besser als 5 ppm.

Cyclovoltammetrie

Die zyklische Voltammetrie wurde mit einem EmStat4s Potentiostat von PalmSens (*PalmSens BV*, Houten, Niederlande) durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine Glaskohlenstoffelektrode, als Gegenelektrode ein Pt-Draht und als Referenzelektrode eine SCE-Elektrode verwendet. Alle Messungen wurden in 0.1 M Phosphatpuffer bei pH 7 und einer Vorschubgeschwindigkeit von 0.1 V/s durchgeführt.

Dichtefunktionaltheorie Rechnungen

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) Rechnungen für die Strukturoptimierung und Frequenzanalyse des kationischen Iridiumkomplexes $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ (Kapitel 3.2.3) wurden mit dem Gaussian 09 Softwarepaket von [REDACTED] durchgeführt.^[301] Das B3LYP Funktional wurde kombiniert mit dem lanl2dz Basissatz sowie dem iefpcm Model mit Acetonitril als Lösemittel. Die optimierten Strukturen zeigten keine imaginären Frequenzen, was die erfolgreiche Konvergenz zum Strukturminimum bestätigt. Zunächst wurde der Komplex $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ im Singulett-Grundzustand optimiert, welcher dann als Startstruktur für die Triplettzustandsberechnungen diente. Die berechnete Triplettenergie wurde aus der Differenz der Energien aus optimiertem Grund- und Triplettzustand berechnet, was bereits in vorangegangenen Studien erfolgreich durchgeführt wurde.^[302–306] Zeitabhängige DFT Rechnungen mit identischem Funktional und Basissatz (30 Zustände umfassend) wurden genutzt um die vertikalen Anregungsenergien des Grundzustandsabsorptionsspektrums und Triplet-Triplett-Absorptionsspektrums zu simulieren. Die berechneten Übergänge und deren Oszillatorstärke sind in Abbildung 5.25 zusammen mit den entsprechenden gemessenen Spektren gezeigt.

Berechnungen mit der Dichtefunktionaltheorie für das Kapitel 3.3 „Organophotokatalysator in Wasser – spektroskopische Charakterisierung sowie erste Energietransfer- und Photoredoxkatalyse eines wasserlöslichen TADF-Emitters“ wurden von [REDACTED] mit dem Programm Orca 5.0.4^[307] durchgeführt. Die Geometrieoptimierungen wurden unter Verwendung des B3LYP-Funktional, des def2-SVP-Basissatzes, der D3-Dispersionskorrektur einschließlich Becke-Johnson-Dämpfung (D3BJ)^[308] und des def2/J-Hilfsbasissatzes^[309] durchgeführt. Nach jeder Geometrieoptimierung wurden die Schwingungsfrequenzen berechnet. In jedem Fall wurden keine imaginären Schwingungsfrequenzen erhalten, was auf eine Konvergenz zu minimalen Strukturen hinweist. Zusätzliche Ein-Punkt-Rechnungen wurden mit Mulliken-Populationsanalysen durchgeführt, um die Grenzorbitale des Singulettgrundzustands zu erhalten. Die Geometrieoptimierung des Radikals oder des Triplettzustands wurde ausgehend von der energieminierten Singulettgrundzustandsgeometrie als Anfangsannahme durchgeführt. Zusätzliche Ein-Punkt-Rechnungen wurden durchgeführt, um die Spindichten

des optimierten Triplettzustands auf der Grundlage der Mulliken-Populationsanalyse zu erhalten. Zur Bestimmung der elektronischen Anregungsenergien und Oszillatorstärken der niedrigsten 50 Übergänge wurden TD-DFT-Berechnungen mit zuvor geometrieoptimierten Strukturen auf demselben Theorieniveau durchgeführt. Die entsprechenden Übergangsdichten wurden mit Orca unter Verwendung des Schlüsselworts `orca_plot` berechnet. Die Strukturen, Spindichten (Iso-Wert: 0.002) und Grenzorbitale wurden mit der Software Avogadro1.2.0^[310] dargestellt. Der Farbcode für die Atome in der Kugel-Stab-Darstellung lautet wie folgt: Wasserstoff (weiß), Kohlenstoff (schwarz), Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot) und Schwefel (gelb). Bei der Darstellung der Spindichten bezeichnen blau gefärbte Flächen positive Spindichten, während rot gefärbte Flächen negative Spindichten bezeichnen. Die unterschiedlichen Vorzeichen der Wellenfunktion bei der Darstellung der Grenzorbitale (iso-Wert: 0.02) sind ebenfalls durch die Farben Blau und Rot gekennzeichnet. Übergangsdichten, wobei rote Flächen Elektronenverluste (iso-Wert: -0.002) und blaue Flächen Elektronengewinne (iso-Wert: 0.002) bezeichnen, wurden mit gOpenMol 3.00^[311] visualisiert.

Weitere DFT-Berechnungen der publizierten Kapitel sind aus den jeweiligen *Electronic Supplementary Information*^[90] bzw. *Supporting Information*^[182] zu entnehmen.

Verwendete Programme

Für die Erstellung dieser Arbeit wurde das Textverarbeitungsprogramm Microsoft Word und das Präsentationsprogramm Microsoft PowerPoint der Firma Microsoft (*Microsoft Corporation*, Redmond, USA) verwendet. Die Auswertung und graphische Darstellung der stationären und zeitaufgelösten Spektroskopie sowie die der Cyclovoltammetrie erfolgte mit OriginPro9.0 (*OriginLab Corporation*, Northampton, USA). Für die Auswertung der NMR-Spektroskopie und der Massenspektrometrie wurde das Programm MestReNova, Version 14.3.2-32681 (*Mestrelab Research*, Santiago de Compostela, Spanien) verwendet.

Bestrahlungsreaktionen mit LEDs und Dauerstrichlasern

Anwendungsbezogene Bestrahlungsexperimente wurden mit verschiedenen LEDs (*Kessil Photo Science*, Richmond, USA; PR160L-370nm, -390nm, -427nm, -440nm, -467nm, 525nm) sowie mit 447 nm-Dauerstrichlasern (*Roithner Lasertechnik GmbH*, Wien, Österreich; RLMDL-447-1W-5, RLMDL-H-447-2W-5) durchgeführt. Diese LEDs haben vier Leistungsstufen (25%, 50%, 75% und 100%), und die durchschnittliche Intensität (bei 100% Ausgangsleistung) wird mit 399 mW cm^{-2} angegeben (gemessen aus 1 cm Entfernung).^[223] Die Dauerstrichlaser sind durchstimmbare und besitzen eine maximale Leistung von 1.1 W bzw. 2 W. Die Emissionsspektren der entsprechenden Lichtquellen sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

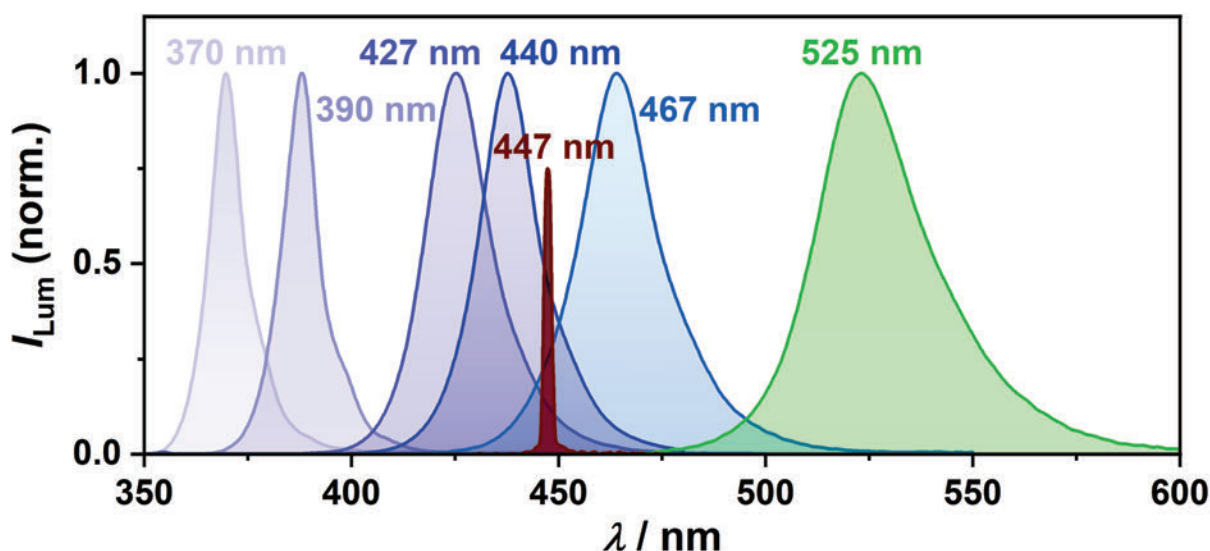


Abbildung 5.1: Emissionsspektren der in diesen Projekten verwendeten Kessil-LEDs und des 447 nm (max. 1 W) Dauerstrichlasers (rot). Bei den Spektren handelt es sich um Rayleigh-Streustrahlung an einer mit Wasser gefüllten Küvette, die im 90° Winkel zur entsprechenden Lichtquelle im FL-6500 Spektrometer detektiert wurden.

Flüssigchromatographie

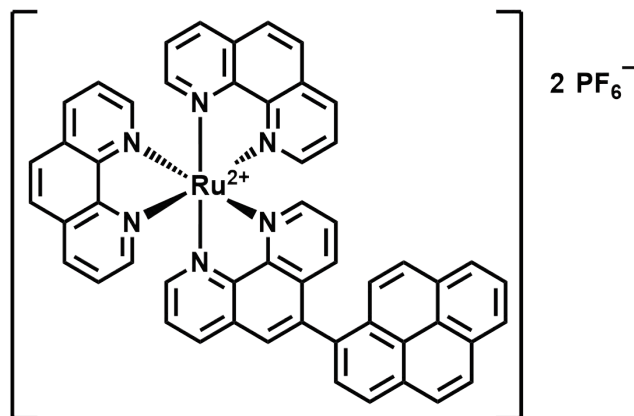
Für die Standard-Flüssigsäulenchromatographie wurde Kieselgel 60 M (0.040-0.063 mm Macherey-Nagel GmbH & Co., Düren, Deutschland) verwendet. Die Dünnschichtchromatographie wurde mit DC Kieselgel 60 F254 (Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) auf Aluminium durchgeführt und eine UV-Lampe (Herolab GmbH, NU-8, $\lambda = 254$ nm und 365 nm, Wiesloch, Deutschland) zur Detektion verwendet. Die resultierenden R_f -Werte sind relativ zum Lösungsmittel angegeben.

Anionenaustauschreaktionen der PF_6 -Komplexe zu den entsprechenden Chlorid-Salzen wurden mit Amberlite IRA-410 (Sigma-Aldrich) in Methanol oder Aceton durchgeführt. Vor jedem Ionenaustausch wurde das Harz mehrmals mit einer 500 mM und einer 10 mM wässrigen Natriumchloridlösung regeneriert und anschließend mit dem jeweiligen Lösungsmittel gespült, um nicht adsorbierte Ionen zu entfernen.

5.2 Synthesen und Charakterisierungsdaten der Photosensibilisatoren

Im folgenden Abschnitt sind die Synthesen und Charakterisierungen von Verbindungen und Komplexen aus den unveröffentlichten Projekten zusammengestellt. Bei den Synthesen wird auf die verwendete Literaturquelle verwiesen und auf eventuelle Abweichungen hingewiesen. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Synthesen unter inerten Bedingungen (Argon-Atmosphäre) durchgeführt. Trockene Lösungsmittel wurden wie erhalten verwendet bzw. einen Tag über einem Molekularsieb (Acetonitril) oder CaCl_2 (Dichlormethan) gelagert. Alle im Handel erhältlichen Chemikalien wurden von kommerziellen Quellen (abcr, BLDpharm, Fluorochem, Sigma-Aldrich, TCI, Thermo Fisher Scientific, VWR Chemicals) bezogen und, wenn nicht anders vermerkt, wie erhalten verwendet.

5.2.1 $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phenpy})](\text{PF}_6)_2$



Im Rahmen des Projekts zur Katalysatordesign-Optimierung von Rutheniumkomplexen (Kapitel 3.1) wurden die entsprechenden Vorstufen und Ruthenium-Dyaden synthetisiert, charakterisiert und publiziert.^[90] In Fortführung dieses Projekts wurde auch das Hexafluorophosphat-Salz der auf Phenanthrolin-Koliganden basierenden Ruthenium-Pyren-Dyade untersucht. Die Synthese erfolgte analog zum publizierten Chlorid-Salz, mit dem Unterschied, dass auf den chromatographischen Anionenaustausch verzichtet wurde und stattdessen das $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phenpy})](\text{PF}_6)_2$ mit reinem Methanol über Silica chromatographisch vom nicht umgesetzten phenpy-Liganden und eventuell auftretende Nebenprodukten gereinigt wurde. Eine vollständige Abtrennung des nichtkoordinierten Liganden vom Komplex konnte durch die Emissionsspektren nach Anregung bei $\lambda_{\text{exc}} = 340 \text{ nm}$ (Absorptionsbande des Pyrens) bestätigt werden.

$\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$ ($1131.9 \text{ g mol}^{-1}$):

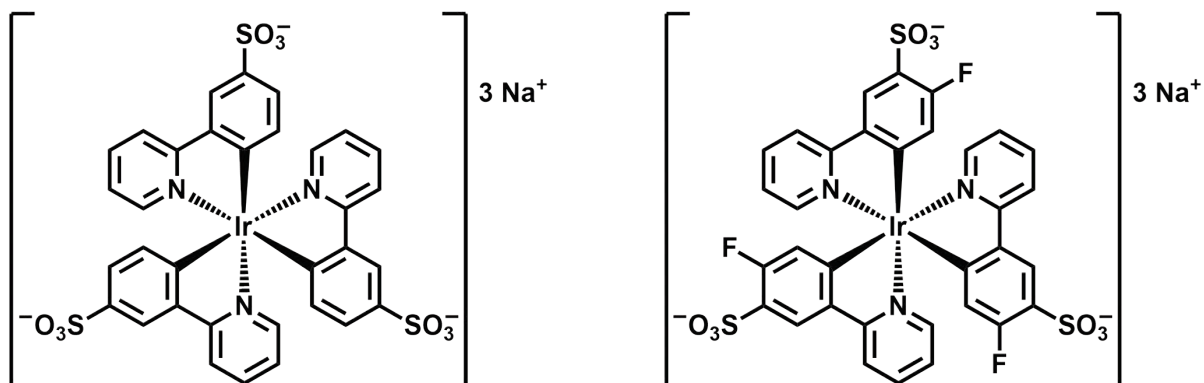
$R_f = 0.05$ (MeOH)

ESI-HRMS: Berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_6\text{PRu}^+$ ($[\text{M}-\text{PF}_6]^+$): m/z 987.1368, gefunden: m/z 987.1370.

Berechnet für $\text{C}_{52}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Ru}^{2+}$ ($[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$): m/z 421.0860, gefunden: m/z 421.0859.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = 8.72 – 8.56 (m, 5H), 8.47 (dd, $J=20.2$ Hz, 7.8, 1H), 8.42 – 8.22 (m, 10H), 8.22 – 8.02 (m, 8H), 8.02 – 7.85 (m, 2H), 7.80 (ddd, $J=8.0, 5.2, 2.2$ Hz, 1H), 7.75 – 7.58 (m, 4H), 7.38 (dd, $J=8.5, 5.2$ Hz, 1H).

5.2.2 Irsp³⁻ und IrFsp³⁻



Für das Projekt „Iridium(III)-Komplexe in Wasser“ (Kapitel 3.2) wurden die Komplexe Irsp³⁻ und IrFsp³⁻ nach bereits veröffentlichten Vorschriften^[80] synthetisiert, während der Komplex IrdFsp³⁻ für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente noch in ausreichender Menge aus Vorarbeiten^[80] zur Verfügung stand.

Irsp³⁻

Die Komplexsynthese des *fac*-Ir(ppy)₃ wurde in mehreren Ansätzen in einer Discover-Mikrowelle der Firma CEM (CEM GmbH, Kamp-Lintfort, Deutschland) durchgeführt. Dafür wurden jeweils 50 mg (0.16 mmol) IrCl₃ · H₂O mit 2.45 g (15.80 mmol) 2-Phenylpyridin in einem Mikrowellenrohr vorgelegt, in 4 mL Ethylenglykol suspendiert und 30 min Argon durchgeleitet. Die Reaktionslösung wurde 30 min auf 200 °C erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 mL Methanol versetzt und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der gelbe Feststoff wurde filtriert, mit gekühltem Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck von restlichem Lösungsmittel befreit. Es wurde eine durchschnittliche Ausbeute von 63% der Theorie erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[64]

C₃₃H₂₄IrN₃ (654.8 g mol⁻¹):

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.96 – 7.89 (m, 3H), 7.71 – 7.61 (m, 6H), 7.60 – 7.53 (m, 3H), 6.97 – 6.84 (m, 6H), 6.83 – 6.71 (m, 6H).

Für die Sulfonierung des *fac*-Ir(ppy)₃ wurde eine Emulsion aus 90 μ L (170 mg, 1.70 mmol) konzentrierter Schwefelsäure und 12 mL Trifluoressigsäureanhydrid fünf Stunden unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion (Aufklaren der Emulsion) wurde eine zuvor angesetzte Suspension aus 320 mg (0.49 mmol) *fac*-Ir(ppy)₃ und 50 mL trockenem Dichlormethan langsam mit einer Spitze zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht

gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Durchleiten eines Stickstoffstroms durch das Reaktionsgefäß entfernt und der erhaltene dunkelgrüne Rückstand mit 10 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat_(aq)-Lösung versetzt. Unter Gasentwicklung verfärbte sich die Lösung grün-gelb. Unter vermindertem Druck wurde das Wasser entfernt und der gelbe Rückstand flüssigchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, Lösungsmittelgradient MeCN/MeOH/H₂O 50:5:1 → 50:5:5). Es wurden 254 mg (0.24 mmol) eines gelb-grünlichen Feststoffs erhalten (49% der Theorie). Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[64]

$\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{IrN}_3\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1050 g mol⁻¹):

$R_f = 0.25$ (MeCN/MeOH/H₂O 50:5:1)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ [ppm] = 8.22 – 8.15 (m, 6H), 7.86 (td, $J=8.3$, 1.6 Hz, 3H), 7.69 (d, $J=5.4$ Hz, 3H), 7.20 (dd, $J=8.0$, 1.9 Hz, 3H), 7.16 – 7.08 (m, 3H), 6.88 (d, $J=8.0$ Hz, 3H).

*IrFspPy*³⁻

Die Komplexsynthese des *fac*-Ir(Fppy)₃ wurde in mehreren Ansätzen in einer Discover-Mikrowelle der Firma CEM (CEM GmbH, Kamp-Lintfort, Deutschland) durchgeführt. Dafür wurden jeweils 25 mg (0.08 mmol) IrCl₃·H₂O mit 0.8 g (4.62 mmol) 2-(4-Fluorphenyl)pyridin in einem Mikrowellenrohr vorgelegt, in 5 mL Ethylenglykol suspendiert und 30 min Argon durchgeleitet. Die Reaktionslösung wurde 30 min auf 200 °C erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 10 mL Methanol versetzt und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der gelbe Feststoff wurde filtriert, mit gekühltem Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck von restlichem Lösungsmittel befreit. Es wurde eine durchschnittliche Ausbeute von 56% der Theorie erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[64]

$\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{F}_3\text{IrN}_3$ (708.8 g mol⁻¹):

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂) δ = 7.91 – 7.84 (m, 3H), 7.72 – 7.63 (m, 6H), 7.55 – 7.49 (m, 3H), 6.98 – 6.90 (m, 3H), 6.62 (td, $J=8.7$, 2.7 Hz, 3H), 6.39 (dd, $J=10.3$, 2.7 Hz, 3H).

Für die Sulfonierung des *fac*-Ir(Fppy)₃ wurde eine Emulsion aus 25 μ L (45 mg, 0.46 mmol) konzentrierter Schwefelsäure und 4.2 mL Trifluoressigsäureanhydrid drei Stunden unter Argon-Atmosphäre gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion (aufklaren der Emulsion) wurde eine zuvor angesetzte Suspension aus 100 mg (0.14 mmol) *fac*-Ir(Fppy)₃ und 17 mL trockenes Dichlormethan langsam mit einer Spitze zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Durchleiten eines Stickstoffstroms durch das Reaktionsgefäß entfernt und der erhaltene dunkelgrüne Rückstand mit 6 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat_(aq)-Lösung versetzt. Unter Gasentwicklung verfärbte sich die Lösung grün-gelb. Unter vermindertem Druck wurde das Wasser entfernt und der gelbe Rückstand flüssigchromatographisch aufgereinigt (SiO₂, Lösungsmittelgradient MeCN/MeOH/H₂O 50:5:1 →

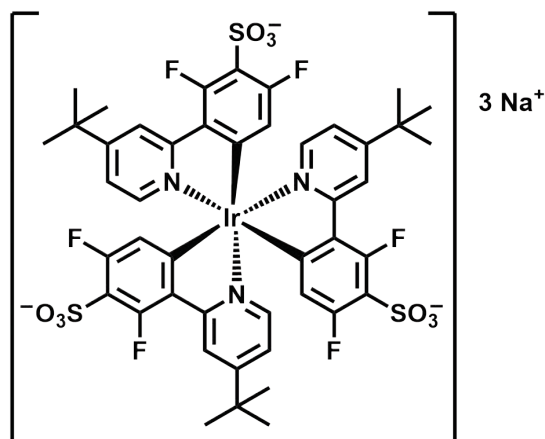
50:5:5). Es wurde 107 mg (0.10 mmol) eines gelben Feststoffs erhalten (71% der Theorie). Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[80]

$\text{C}_{33}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{IrN}_3\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (1100 g mol^{-1}):

$R_f = 0.89$ (MeCN/MeOH/H₂O 50:5:5)

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ [ppm] = 8.13 (d, $J=7.2$ Hz, 3H), 8.06 (d, $J=8.3$, 3H), 7.80 (td, $J=7.9$, 1.6 Hz, 3H), 7.57 (d, $J=5.6$ Hz, 3H), 7.03 (t, $J=6.6$ Hz, 3H), 6.53 (d, $J=11.7$ Hz, 3H).

5.2.3 IrdFtBusppy³⁻



Die Synthese des unveröffentlichten Irsp³⁻-Derivats IrdFtBusppy³⁻ verlief über die Sulfonierung des kommerziell erwerblichen Ir(dFtBuppy)₃-Komplexes. In Anlehnung an die vorausgegangenen Darstellungen der Irsp³⁻-Derivate^[80] wurden 10 μL (18.3 mg, 0.18 mmol) konzentrierte Schwefelsäure mit 2 mL Trifluoressigsäureanhydrid in einem Schlenk-Kolben vorgelegt und die Emulsion unter Argon-Atmosphäre sechs Stunden gerührt. Zur entstandenen klaren Lösung wurde eine Lösung aus 47.7 mg (0.03 mmol) Ir(dFtBuppy)₃ und 2 mL trockenes Dichlormethan mit einer Spritze gegeben. Es wurde eine dunkelgrüne Suspension erhalten und diese bei Raumtemperatur für 14 Stunden gerührt. Durch Durchleiten eines Stickstoffstroms durch das Reaktionsgefäß wurde das Lösungsmittel entfernt und eine gesättigte Natriumhydrogencarbonat_(aq)-Lösung (1 mL) zugegeben. Das Wasser wurde unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene gelbe Feststoff per Flüssigchromatographie aufgetrennt (SiO₂, MeCN/MeOH/H₂O 100:5:1). Um im Anschluss restliches SiO₂ abzutrennen, wurden die Produktfraktionen mit Chromafil Xtra PTFE-20/13 Spritzenfiltern von *Macherey-Nagel* behandelt und 6.2 mg (0.005 mmol) eines hellgelben Feststoffs erhalten (17% der Theorie).

$\text{C}_{45}\text{H}_{39}\text{F}_6\text{IrN}_3\text{Na}_3\text{O}_9\text{S}_3$ ($1237.2 \text{ g mol}^{-1}$):

$R_f = 0.65$ (MeCN)

ESI-HRMS:

Berechnet für $C_{45}H_{39}F_6IrN_3Na_2O_9S_3^+$ ($[M-Na]^+$): m/z 1214.1183, gefunden: m/z 1214.1179.

Berechnet für $C_{45}H_{39}F_6IrN_3NaO_9S_3^+$ ($[M-2Na]^{2+}$): m/z 595.5645, gefunden: m/z 595.5648.

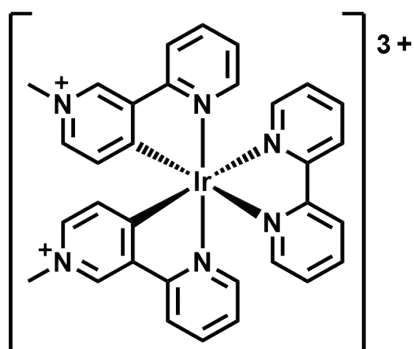
Berechnet für $C_{45}H_{39}F_6IrN_3O_9S_3^+$ ($[M-3Na]^{3+}$): m/z 389.3799, gefunden: m/z 389.3808.

1H -NMR, COSY (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 8.45 (s, 1H, H_{Ph}), 7.06 (s, 1H, H_{Py}), 6.25 (d, $J=10.9$ Hz, 2H, H_{Py}), 1.19 (s, 9H, $(CH_3)_3$).

^{13}C -NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, D_2O): δ [ppm] = 167.9, 163.4, 161.2, 161.1, 159.9, 158.4, 158.4, 157.3, 157.2, 155.8, 155.7, 146.5, 128.9, 121.2, 120.9, 120.6, 118.5, 118.3, 112.6, 34.8, 29.5.

$^{13}C\{^1H, ^{19}F\}$ -NMR (101 MHz, D_2O): δ [ppm] = 167.9 ($C_{Ph}C_{Py}$), 163.4 ($C_{Py}(C(CH_3)_3)$), 161.2 ($C_{Ph}C_{Py}$), 158.5 ($C_{Ph}F$), 157.1 ($C_{Ph}F$), 146.5 (C_{Py}), 128.9 ($C_{Ph}SO_3^-$), 121.1 (CH_{Ph}), 120.6 (C_{Py}), 118.4 (C_{Py}), 112.6 (C_{Ph}^-), 34.8 ($C(CH_3)_3$), 29.5 (CH_3).

$^{19}F\{^1H\}$ -NMR, HMBC (376 MHz, D_2O): δ [ppm] = -109.6 (br), -111.1.

5.2.4 $[Ir(mpypy)_2(bpy)]^{3+}$ 

Für die Synthese der kationischen Iridium(III)-Komplexe wurde nach der Vorschrift von *Scutton et al.* gearbeitet.^[176] Arne C. Sell synthetisierte den Liganden, Arne C. Sell und [REDACTED] führten die Synthese des Iridium-Dimers, des $[Ir(mpypy)_2(bpy)](PF_6)_3$ sowie des entsprechenden Chlorid-Salzes durch.

Ligandsynthese (mpypy)PF₆

Es wurden 5.0 g (32 mmol) 2,3'-Bipyridin in 200 mL Methyl-*tert*-butylether (MTBE) vorgelegt und 43.6 g (300 mmol) Methyljodid zugegeben. Unter Rückfluss wurde die gelbe Suspension 40 h erhitzt, danach auf Raumtemperatur abgekühlt, der gelbliche Feststoff filtriert und mit MTBE und *n*-Pentan gewaschen. Unter vermindertem Druck wurde restliches Lösungsmittel entfernt und 8.9 g (30 mmol) hellgelbes Produkt erhalten (94% der Theorie). Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[176]

$C_{11}H_{11}IN_2$ (298.1 g mol⁻¹):

¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ = 9.66 (t, J =1.6 Hz, 1H), 9.21 (dt, J =8.3, 1.5 Hz, 1H), 8.96 (dd, J =6.0, 1.4 Hz, 1H), 8.79 (ddd, J =4.8, 1.8, 1.0 Hz, 1H), 8.24 – 8.16 (m, 2H), 8.04 (td, J =7.8, 1.8 Hz, 1H), 7.56 (ddd, J =7.6, 4.8, 1.1 Hz, 1H), 4.55 (s, 3H).

Zum Gegenionenaustausch von Iodid zu Hexafluorophosphat wurden 8.3 g (28.0 mmol) (mpypy)I in 16 mL Wasser gelöst und die gelbe Lösung tropfenweise mit 11 mL gesättigter Ammoniumhexafluorophosphat_(aq)-Lösung versetzt. Der auftretende farblose Niederschlag wurde filtriert, mit 100 mL kaltem Wasser gewaschen und im Exsikkator über Calciumchlorid zwei Tage lang getrocknet. Es wurden 7.8 g (24.8 mmol) Produkt ((mpypy)PF₆) erhalten (89% der Theorie). Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[135]

$C_{11}H_{11}F_6N_2P$ (316.1 g mol⁻¹):

ESI-HRMS: Berechnet für $C_{11}H_{11}N_2^+$ ([M-PF₆]⁺): m/z 171.0917, gefunden: m/z 171.0917.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ = 9.33 (d, J =1.7 Hz, 1H), 9.05 (dt, J =8.3, 1.5 Hz, 1H), 8.81 – 8.73 (m, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.13 – 8.06 (m, 1H), 8.06 – 7.98 (m, 2H), 7.53 (ddd, J =6.8, 4.8, 1.8 Hz, 1H), 4.40 (s, 3H).

Dimersynthese $[Ir(mpypy)_2(\mu-Cl)_2](PF_6)_4$

Es wurde eine Lösung aus 2-Methoxyethanol und Wasser im Verhältnis 11:4 angesetzt und diese 30 min im Ultraschallbad mit Argon gesättigt. Zu 70 mL dieser Lösung wurden 500 mg (1.78 mmol) IrCl₃·H₂O und 1.1 g (3.50 mmol) (mpypy)PF₆ im Argon-Gegenstrom zugegeben. Die dunkelgrüne Reaktionslösung wurde für 48 h auf 120 °C erhitzt und verfärbte sich allmählich gelb. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung filtriert und die Mutterlauge mit 3.0 g (18.39 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat versetzt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand in 20 mL kaltem Wasser suspendiert. Die Suspension wurde filtriert und zuerst mit kaltem Wasser (4 mL) und dann mit einer Aceton/Diethylether-Lösung (1:3, 4x 13 mL) gewaschen. Es wurden 784 mg (0.46 mmol) Dimer erhalten (52% der Theorie). Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[135]

$C_{44}H_{40}Cl_2F_{24}Ir_2N_8P_4$ (1714.1 g mol⁻¹):

ESI-HRMS:

Berechnet für $C_{44}H_{40}Cl_{24}Ir_2N_8^+$ ([M-4 PF₆+2 Cl]⁺): m/z 603.0662, gefunden: m/z 603.0677.

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ = 9.88 – 9.82 (m, 2H), 8.61 (d, J =1.3 Hz, 2H), 8.19 – 8.08 (m, 5H), 7.68 (ddd, J =7.4, 5.8, 1.6 Hz, 2H), 7.44 (dd, J =6.4, 1.5 Hz, 2H), 6.74 (d, J =6.4 Hz, 2H), 3.91 (s, 6H).

Komplexsynthese $[Ir(mpypy)_2(bpy)]^{3+}$

In 60 mL einer Argon-gesättigten Lösung aus 2-Methoxyethanol und Wasser (Verhältnis 4:1) wurden 400 mg (0.23 mmol) $[Ir(mpypy)_2(\mu-Cl)_2](PF_6)_4$, 120 mg (0.77 mmol) 2,2'-Bipyridin und

147 mg (0.58 mmol) Silberhexafluorophosphat gegeben und diese Suspension unter Argon-Atmosphäre für zwei Tage auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel der Mutterlauge unter vermindertem Druck entfernt. Beim erhaltenen hellgelben Feststoff handelte es sich um das Hexafluorophosphat-Salz (230 mg, 0.21 mmol, 46% der Theorie), welches zur Hälfte ins Chlorid-Salz überführt wurde. Dafür wurde das $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})](\text{PF}_6)_3$ in Aceton gelöst, Rückstände filtriert und die Mutterlauge mit ein paar Tropfen einer gesättigten Lösung aus $(\text{N}^n\text{Bu}_4)\text{Cl}$ und Aceton versetzt. Es fiel ein blassgelber Feststoff aus, der filtriert und mit Aceton gewaschen wurde. Es wurden 50 mg (0.06 mmol) Produkt erhalten (57% der Theorie). Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[176]

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{F}_{18}\text{IrN}_6\text{P}_3$ (1123.7 g mol⁻¹):

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ = 8.85 (s, 2H), 8.60 (dt, J =8.3, 1.1 Hz, 2H), 8.33 – 8.22 (m, 4H), 8.17 (td, J =7.9, 1.5 Hz, 2H), 7.93 – 7.87 (m, 2H), 7.79 – 7.71 (m, 4H), 7.59 (ddd, J =7.7, 5.5, 1.3 Hz, 2H), 7.41 (ddd, J =7.5, 5.8, 1.4 Hz, 2H), 6.87 (d, J =6.3 Hz, 2H), 4.13 (s, 6H).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = -73.98 (d, $^1J_{\text{PF}}=707.1$ Hz).

$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_3\text{IrN}_6$ (795.2 g mol⁻¹):

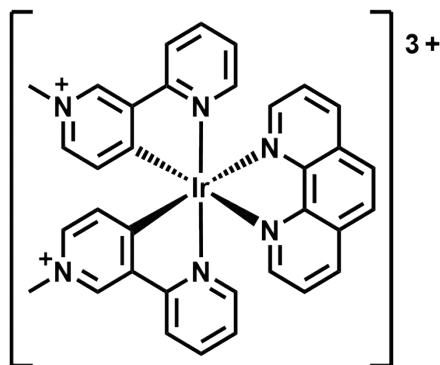
ESI-HRMS:

Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{IrN}_6^+$ ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$): m/z 759.1376, gefunden: m/z 759.1393.

Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{ClIrN}_6^+$ ($[\text{M}-2\text{Cl}]^+$): m/z 362.0841, gefunden: m/z 362.0851.

¹H-NMR (400 MHz, D₂O) δ = 9.07 (s, 2H), 8.67 (dt, J =8.3, 1.1 Hz, 2H), 8.40 – 8.36 (m, 2H), 8.27 (td, J =7.9, 1.6 Hz, 2H), 8.17 (td, J =7.9, 1.4 Hz, 2H), 7.98 (dd, J =5.5, 0.7 Hz, 2H), 7.91 – 7.82 (m, 4H), 7.58 (ddd, J =7.8, 5.5, 1.2 Hz, 2H), 7.40 (ddd, J =7.5, 5.8, 1.4 Hz, 2H), 7.00 (d, J =6.3 Hz, 2H), 4.20 (s, 6H).

5.2.5 $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$



In Anlehnung an die Vorschrift zur Synthese des $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$ ^[176] wurde $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})](\text{PF}_6)_3$ und das entsprechende Chlorid-Salz von Arne C. Sell und XXXXXXXXXX hergestellt. Dafür wurden 750 mg (0.44 mmol) $[\{\text{Ir}(\text{mpypy})_2\}_2(\mu\text{-Cl})_2](\text{PF}_6)_4$, 260 mg

(1.44 mmol) 1,10-Phenanthrolin und 277 mg (1.10 mmol) Silberhexafluorophosphat einer in Argon-gesättigter 2-Methoxyethanol/Wasser-Lösung (Verhältnis 4:1) gelöst und unter Argon-Atmosphäre 40 h auf 110 °C erhitzt. Die hellbraune Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und über Celite filtriert. Nach der Entfernung des Lösungsmittels der Mutterlauge unter vermindertem Druck wurde das erhaltene rote Öl in Aceton gelöst. Zu dieser Lösung wurde (NⁿBu₄)Cl gegeben, der erhaltene Feststoff unter Stickstoffatmosphäre filtriert und in Wasser gelöst. Nach der Zugabe von Ammoniumhexafluorophosphat zur wässrigen Lösung wurde der Niederschlag filtriert und erneut in Aceton gelöst. Die Zugabe von (NⁿBu₄)Cl führte zur Bildung des [Ir(mpyp)₂(phen)]Cl₃, von welchem mittels Etherdiffusion in eine ethanolische Lösung Kristalle (180 mg, 0.22 mmol) gezüchtet wurden (50% der Theorie). Das Hexafluorophosphat-Salz des Komplexes wurde durch einen weiteren Anionenaustausch in Wasser mit Ammoniumhexafluorophosphat erhalten.

C₃₄H₂₈Cl₃IrN₆ (819.2 g mol⁻¹):

ESI-HRMS:

Berechnet für C₃₄H₂₈ClIrN₆²⁺ ([M-2Cl]²⁺): m/z 374.0841, gefunden: m/z 374.0835.

Berechnet für C₃₄H₂₈IrN₆³⁺ ([M-3Cl]³⁺): m/z 237.7329, gefunden: m/z 237.7329.

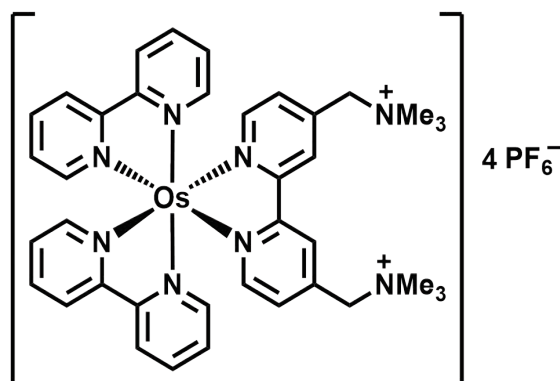
¹H-NMR, COSY (400 MHz, D₂O) δ = 9.09 (d, J=1.4 Hz, 2H, CH_{mpy}-2), 8.83 (dd, J=8.4, 1.4 Hz, 2H, CH_{phen}-4), 8.40 – 8.31 (m, 4H, CH_{phen}-2, CH_{py}-3), 8.30 (s, 2H, CH_{phen}-5,6), 8.09 (td, J=7.9, 1.5 Hz, 2H, CH_{py}-4), 7.96 – 7.86 (m, 4H, CH_{mpy}-6, CH_{phen}-3), 7.61 (ddd, J=5.8, 1.4, 0.7 Hz, 2H, CH_{py}-6), 7.21 (ddd, J=7.4, 5.8, 1.4 Hz, 2H, CH_{py}-5), 7.09 (d, J=6.3 Hz, 2H, CH_{mpy}-5), 4.22 (s, 6H, CH₃).

¹³C-NMR, HSQC, HMBC (101 MHz, D₂O): δ [ppm] = 174.1 (C_{mpy}-4), 160.8 (C_{py}-2), 151.5 (CH_{phen}-2), 150.4 (CH_{py}-6), 146.8 (C_{mpy}-3), 145.9 (C_{phen}-10b), 141.1 (CH_{mpy}-5), 140.9 (CH_{py}-4), 140.2 (CH_{phen}-4), 137.8 (CH_{mpy}-2), 132.0 (C_{phen}-4a), 131.3 (CH_{mpy}-5), 128.5 (CH_{phen}-5,6), 126.9 (CH_{py}-5), 126.8 (CH_{phen}-3), 122.3 (CH_{py}-3), 47.1 (CH₃).

C₃₄H₂₈F₁₈IrN₆P₃ (1147.7 g mol⁻¹):

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ = 8.87 (s, 2H), 8.83 (dd, J=8.3, 1.4 Hz, 2H), 8.31 (s, 2H), 8.29 – 8.23 (m, 4H), 8.11 (td, J=7.9, 1.5 Hz, 2H), 7.91 (dd, J=8.3, 5.1 Hz, 2H), 7.81 (dd, J=6.5, 1.4 Hz, 2H), 7.54 (ddd, J=5.8, 1.5, 0.7 Hz, 2H), 7.23 (ddd, J=7.4, 5.8, 1.4 Hz, 2H), 6.97 (d, J=6.3 Hz, 2H), 4.16 (s, 6H).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CD₃CN): δ [ppm] = -74.0 (d, ¹J_{PF}=706.8 Hz).

5.2.6 $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ 

Für die Synthese der tetrakationischen Osmium(II)-Komplexe und dessen Vorläufer wurde nach der Vorschrift von Meyer *et al.* gearbeitet.^[290,294] Arne C. Sell und [REDACTED] führten die Synthese des tmam-Liganden und die Komplexbildung zum $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ durch.

Ligandvorläufersynthese 4,4'-Dibrommethyl-2,2'-bipyridin

Es wurden 1.0 g (4.62 mmol) 4,4'-Dihydroxymethyl-2,2'-bipyridin in 12 mL wässrige Bromwasserstoffsäure (48%) gelöst und 4 mL konzentrierte Schwefelsäure innerhalb von zehn Minuten zugetropft. Unter Rückfluss und Argon-Atmosphäre wurde die Reaktionslösung fünf Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten der rotgefärbten Lösung wurde der pH-Wert unter Eiskühlung mit einer verdünnten Natriumhydroxidlösung auf acht eingestellt und ein grauer Feststoff filtriert. Es wurde mit Wasser gewaschen, im Exsikkator über Calciumchlorid getrocknet und 1.2 g (3.51 mmol) blassrosa Produkt erhalten (76% der Theorie). Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[213]

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{N}_2$ (342.0 g mol⁻¹):

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 8.67 (d, J =5.0 Hz, 2H), 8.44 (d, J =1.8 Hz, 2H), 7.37 (dd, J =5.0, 1.8 Hz, 2H), 4.49 (s, 4H).

Ligandsynthese tmam(PF₆)₂

Es wurden 1.0 g (2.92 mmol) 4,4'-Dibrommethyl-2,2'-bipyridin in 50 mL Ethanol suspendiert 8 mL einer 4.2 M Trimethylamin-Lösung innerhalb von zehn Minuten zugetropft. Nach einstündigem Rühren wurde die Suspension mit 10 mL Wasser versetzt und zur entstehenden roten Lösung 5 g (30.67 mmol) Hexafluorophosphat gegeben. Der rosa Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 1.4 g Feststoff erhalten (81% der Theorie) und davon 500 mg aus Aceton umkristallisiert. Es wurden 200 mg (0.34 mmol) Produkt erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[290]

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{N}_4\text{P}_2$ (590.4 g mol⁻¹):

¹H-NMR (400 MHz, CD₃CN) δ = 8.84 (dd, J =4.9, 0.8 Hz, 2H), 8.58 (d, J =0.9 Hz, 2H), 7.56 (dd, J =4.9, 1.8 Hz, 2H), 4.51 (s, 4H), 3.09 (s, 18H).

Komplexvorläufersynthese [Os(bpy)₂Cl₂]

Es wurden 0.3 g (0.68 mmol) K₂OsCl₆ und 0.2 g (1.44 mmol) 2,2'-Bipyridin in 40 mL Ethylenglykol vorgelegt und unter Rühren eine Stunde auf 160 °C erhitzt. Nach dem Erkalten der schwarzen Lösung wurden 40 mL einer gesättigten Natriumdithionit-Lösung zugegeben und die erhaltene schwarz-violette Suspension drei Tage bei -20 °C gelagert. Der schwarz-violette Feststoff wurde filtriert und mit Wasser sowie Diethylether gewaschen. Es wurden 271 mg (0.47 mmol) des Vorläuferkomplexes erhalten (76% der Theorie) und ohne weitere Aufreinigung zur Komplexsynthese verwendet.

Komplexsynthese [Os(bpy)₂(tmam)](PF₆)₄

Es wurden 100 mg (174 µmol) [Os(bpy)₂Cl₂] und 102 mg (174 µmol) tmam(PF₆)₂ in 15 mL eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Wasser in einem Ace-Druckröhrchen suspendiert und 30 min mit Argon gesättigt. Das Rohr wurde druckdicht verschlossen und für zwei Tage auf 120 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die dunkelviolette Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt und anschließend mit 15 mL Methanol versetzt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach der Zugabe von 20 mL Wasser wurde 1.0 g (6.13 mmol) Hexafluorophosphat zugegeben und der dunkelbraune Niederschlag filtriert sowie mit Wasser und Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wurden 120 mg (87 µmol) eines braunen Pulvers erhalten (49% der Theorie). Zur weiteren Aufreinigung wurde das Produkt portionsweise mittels Kristallzüchtung via Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung kristallisiert und 12 mg (9 µmol) schwarze Kristalle erhalten. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[294]

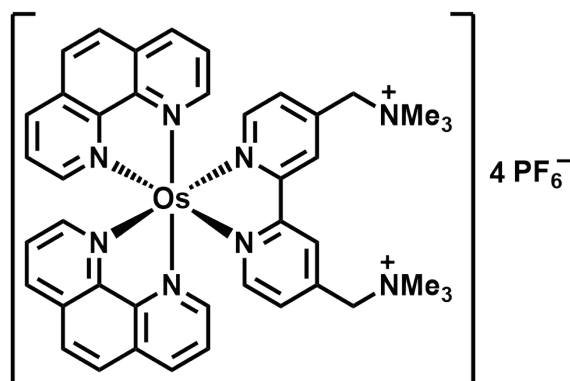
$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{F}_{24}\text{N}_8\text{OsP}_4$ (1382.9 g mol⁻¹):

ESI-HRMS:

Berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{F}_{18}\text{N}_8\text{OsP}_3^+$ ([M-PF₆]⁺): m/z 1239.2235, gefunden: m/z 1239.2203.

Berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{F}_{18}\text{N}_8\text{OsP}_3^{2+}$ ([M-2PF₆]²⁺): m/z 547.1288, gefunden: m/z 547.1301.

¹H-NMR (400 MHz, CO(CD₃)₂) δ = 8.91 (d, J =2.0 Hz, 2H), 8.79 (dd, J =8.2, 5.4 Hz, 4H), 8.23 (d, J =6.0 Hz, 2H), 8.04 (tdd, J =7.8, 6.1, 1.4 Hz, 4H), 7.96 (d, J =5.5 Hz, 2H), 7.90 (d, J =5.7 Hz, 2H), 7.68 (dd, J =6.0, 1.9 Hz, 2H), 7.52 (ddd, J =7.3, 5.7, 1.3 Hz, 2H), 7.44 (ddd, J =7.3, 5.7, 1.3 Hz, 2H), 4.87 (s, 4H), 3.39 (s, 18H).

5.2.7 $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ 

In Anlehnung an die Vorschrift zur Synthese des $[\text{Os}(\text{bpy})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ ^[294] wurde $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$ und von Arne C. Sell und XXXXXXXXXX hergestellt.

Komplexvorläufersynthese $[\text{Os}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$

Es wurden 0.3 g (0.68 mmol) K_2OsCl_6 und 0.3 g (1.66 mmol) 1,10-Phenanthrolin in 40 mL Ethylenglykol vorgelegt und unter Rühren eine Stunde auf 160 °C erhitzt. Nach dem Erkalten der schwarzen Lösung wurden 40 mL einer gesättigten Natriumdithionit-Lösung zugegeben und die erhaltene schwarz-violette Suspension drei Tage bei –20 °C gelagert. Der schwarz-violette Feststoff wurde filtriert und mit Wasser sowie Diethylether gewaschen. Es wurden 248 mg (0.40 mmol) des Vorläuferkomplex erhalten (59% der Theorie) und ohne weitere Aufreinigung zur Komplexsynthese verwendet.

Komplexsynthese $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$

Es wurden 80 mg (129 μmol) $[\text{Os}(\text{phen})_2\text{Cl}_2]$ und 76 mg (129 μmol) $\text{tmam}(\text{PF}_6)_2$ in 12 mL eines 1:1-Gemisches aus Ethanol und Wasser in einem Ace-Druckröhrchen suspendiert und 30 min mit Argon gesättigt. Das Rohr wurde druckdicht verschlossen und für zwei Tage auf 120 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die dunkelviolette Lösung unter vermindertem Druck eingeeengt und anschließend mit 12 mL Methanol versetzt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Nach der Zugabe von 20 mL Wasser wurde 1.0 g (6.13 mmol) Hexafluorophosphat zugegeben und der resultierende dunkelbraune Niederschlag filtriert sowie mit Wasser und Diethylether gewaschen. Nach dem Trocknen unter vermindertem Druck wurden 85 mg (59 μmol) eines braunen Pulvers erhalten (46% der Theorie). Zur weiteren Aufreinigung wurde das Produkt portionsweise mittels Kristallzüchtung via Etherdiffusion in eine Acetonitrillösung kristallisiert und 17 mg (12 μmol) schwarze Kristalle erhalten.

$C_{42}H_{44}F_{24}N_8OsP_4$ (1431.0 g mol⁻¹):

ESI-HRMS:

Berechnet für $C_{42}H_{44}F_{18}N_8OsP_3^+$ ([M-PF₆]⁺): m/z 1287.2235, gefunden: m/z 1287.2201.

Berechnet für $C_{42}H_{44}F_{18}N_8OsP_3^{2+}$ ([M-2PF₆]²⁺): m/z 571.1288, gefunden: m/z 571.1300.

¹H-NMR, COSY (400 MHz, CO(CD₃)₂) δ = 8.94 (d, *J*=2.0 Hz, 2H, CH_{tmam}-3), 8.68 (dd, *J*=8.3, 1.2 Hz, 2H, CH_{phen}-4), 8.55 (dd, *J*=8.2, 1.2 Hz, 2H, CH_{phen}-7), 8.49 (dd, *J*=5.4, 1.2 Hz, 2H, CH_{phen}-2), 8.40 (q, *J*=8.9 Hz, 4H, CH_{phen}-5,6), 8.20 (d, *J*=5.9 Hz, 2H, CH_{tmam}-6), 8.10 (dd, *J*=5.4, 1.2 Hz, 2H, CH_{phen}-9), 7.86 (dd, *J*=8.3, 5.4 Hz, 2H, CH_{phen}-3), 7.68 (dd, *J*=8.2, 5.4 Hz, 2H, CH_{phen}-8), 7.54 (dd, *J*=6.0, 1.9 Hz, 2H, CH_{tmam}-5), 4.85 (s, 4H, CH₂), 3.37 (s, 18H, CH₃).

¹³C-NMR, HSQC, HBMC (151 MHz, CO(CD₃)₂) δ = 161.7 (C_{tmam}-2), 154.1 (CH_{phen}-2), 153.2 (CH_{tmam}-6), 152.9 (CH_{phen}-9), 150.5 (C_{phen}-10a), 150.2 (C_{phen}-10b), 138.1 (CH_{phen}-4), 138.0 (CH_{phen}-7), 137.5 (C_{tmam}-4), 132.7 (CH_{tmam}-5), 132.2 (C_{phen}-4a), 132.2 (C_{phen}-6a), 129.3 (CH_{phen}-5), 129.3 (CH_{phen}-6), 129.2 (CH_{tmam}-3), 127.7 (CH_{phen}-3), 127.3 (CH_{phen}-8), 67.6 (CH₂), 53.8 (CH₃).

¹⁹F-NMR (376 MHz, CO(CD₃)₂) δ = -72.9 (d, ¹*J*_{PF}=709.1 Hz).

5.3 Ergänzende Informationen zu den einzelnen Projekten

3.1 Effizienter Triplett-Triplett-Energietransfer mit Rutheniumkomplexen in Wasser durch Katalysator

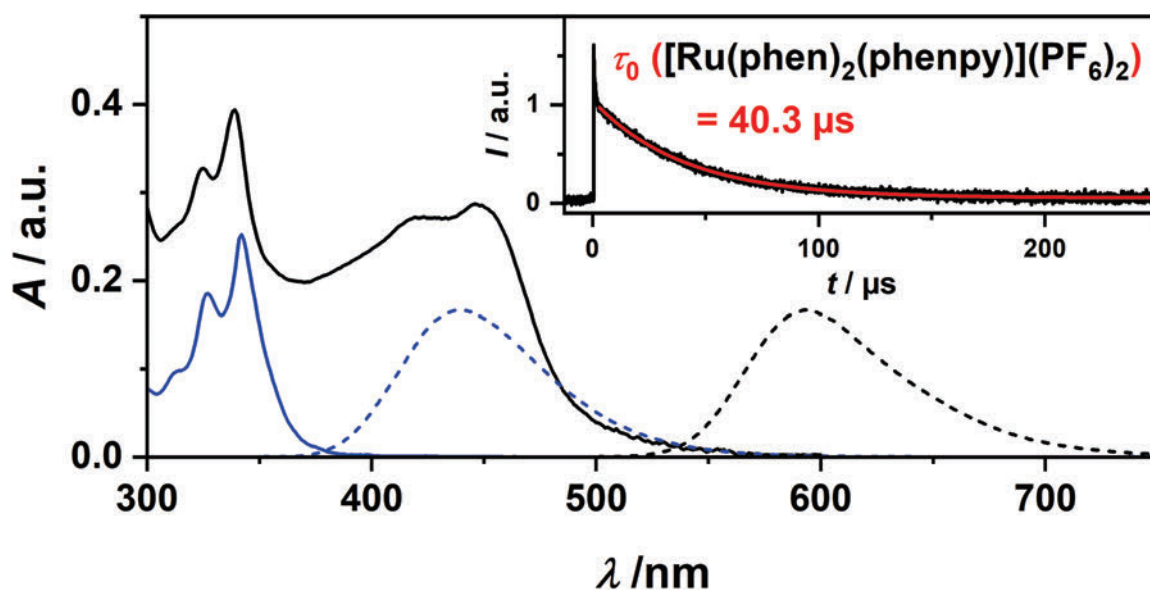


Abbildung 5.2: Absorptions- (durchgezogene Linien) und Emissionsspektren (gestrichelte Linien) von $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phenpy})](\text{PF}_6)_2$ (schwarz) und phenpy (blau) bei 20 °C in Argon-gesättigtem Acetonitril. Die Emissionsspektren sowie die Emissionskinetik des Rutheniumkomplexes (27 μM) bei 596 nm (Einschub) wurden nach Laserpulsanregung bei 355 nm (phenpy) bzw. 532 nm (Rutheniumkomplex) aufgenommen. Es wurde zudem eine kurzlebige Emission (0.6 μs) im zeitaufgelösten Verlauf des Einschubs beobachtet, die auch schon bei ähnlichen Pyren-haltigen Dyaden beobachtet wurde.^[90,191] Aufgrund des geringen Anteils am biexponentiellen Fit (kleiner 0.7%) wird keine Beeinträchtigung der Dyade erwartet.

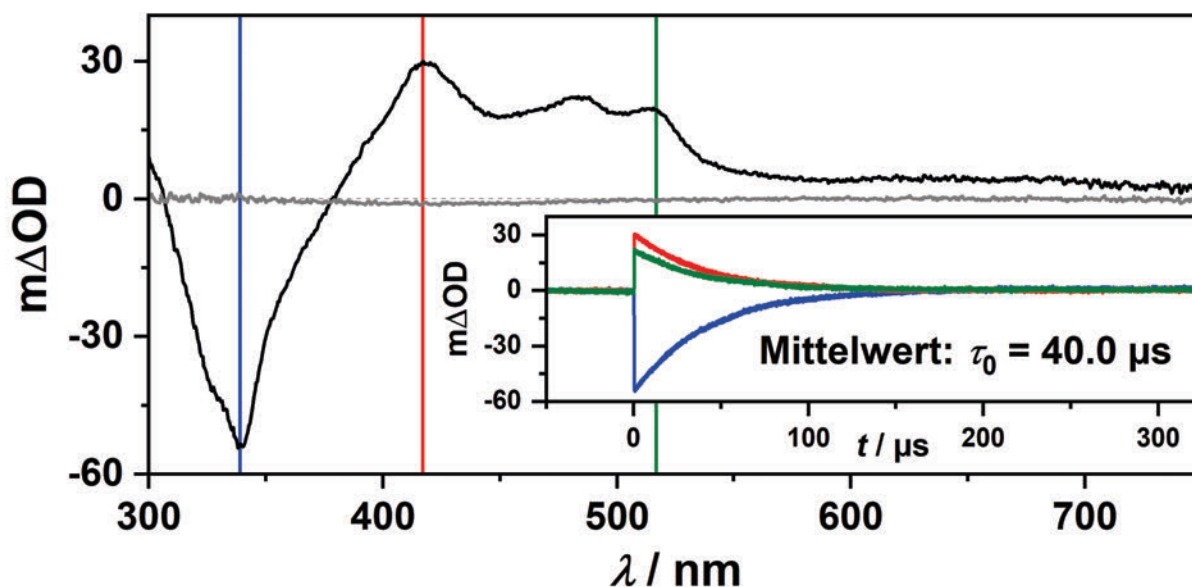


Abbildung 5.3: Transientes Absorptionsspektrum von $[\text{Ru}(\text{phen})_2(\text{phenpy})](\text{PF}_6)_2$ (27 μM) bei 20 °C in Argon-gesättigtem Acetonitril 10 ns (schwarz) bzw. 300 μs (grau) nach Laserpulsanregung bei 532 nm. Im Einschub sind die zeitlichen Verläufe der transienten Absorption bei 339 nm (blau), 417 nm (rot) und 517 nm (grün) zusammen mit ihrer gemittelten Lebenszeit dargestellt.

3.2 Iridium(III)-Komplexe in Wasser

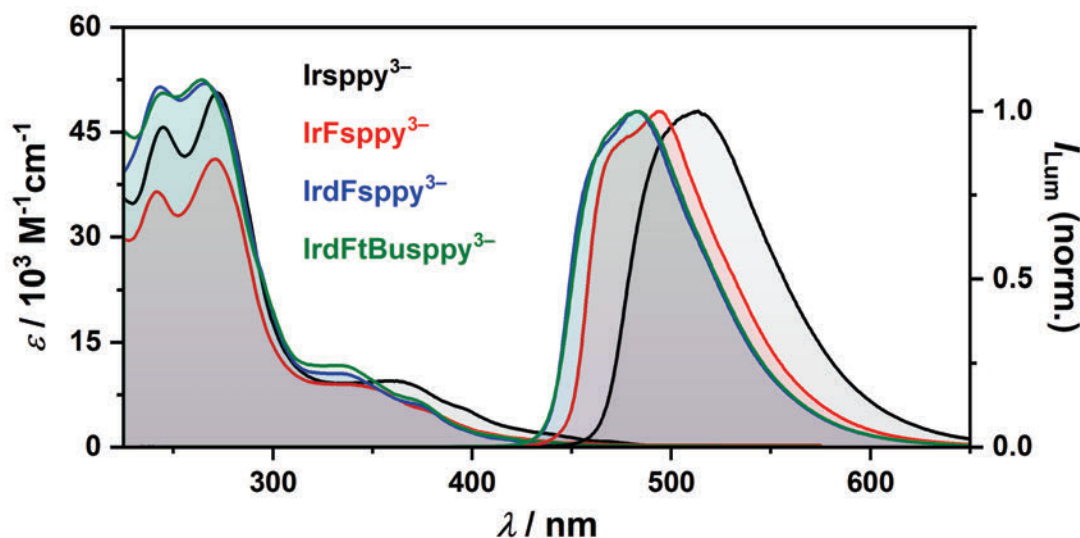
3.2.1 Charakterisierung der Irsp³⁻-Familie

Abbildung 5.4: Normierte Absorptions- und Emissionsspektren der sulfonierten Iridiumkomplexe (s. Abbildung 3.4) in Wasser. Die Emissionsspektren wurden bei 20 °C in Argon-gesättigter Lösung nach 355 nm-Laserpulsanregung aufgenommen.

3.2.2 Photokatalytische Reduktion anspruchsvoller Substrate in luftgesättigtem Wasser - Effiziente Anwendung und mechanistische Einblicke

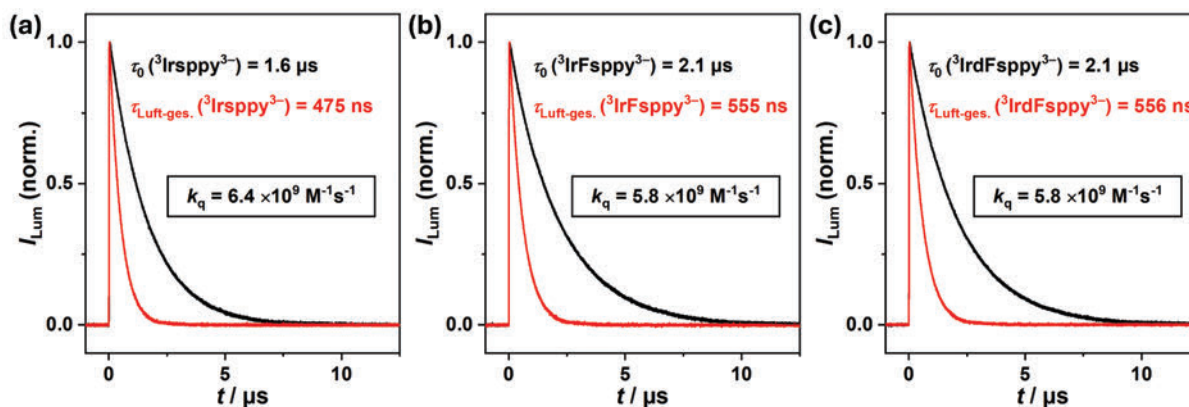


Abbildung 5.5: Zeitlicher Verlauf der Emission von je 20 µM ³Irsp³⁻ (a), ³IrFsp³⁻ (b) und ³IrdFsp³⁻ (c) in wässriger Natriumhydroxidlösung (300 mM) vor (rot) und nach (schwarz) Argon-Sättigung der Lösung. Als Detektionswellenlängen wurden 510 nm (Irsp³⁻), 493 nm (IrFsp³⁻) und 483 nm (IrdFsp³⁻) verwendet. Es sind die jeweiligen Emissionslebenszeiten nach Laserpulsanregung bei 355 nm gegeben, sowie die daraus berechnete Löschkonstante des angeregten Komplexes durch Sauerstoff. Die Sauerstoffkonzentration ($c(\text{O}_2) \sim 0.23 \text{ mM}$) in luftgesättigtem Natriumhydroxid-haltigem Wasser bei Raumtemperatur (20 °C) und Umgebungsdruck (1 atm Luft) wurde mit Referenz^[312] berechnet.

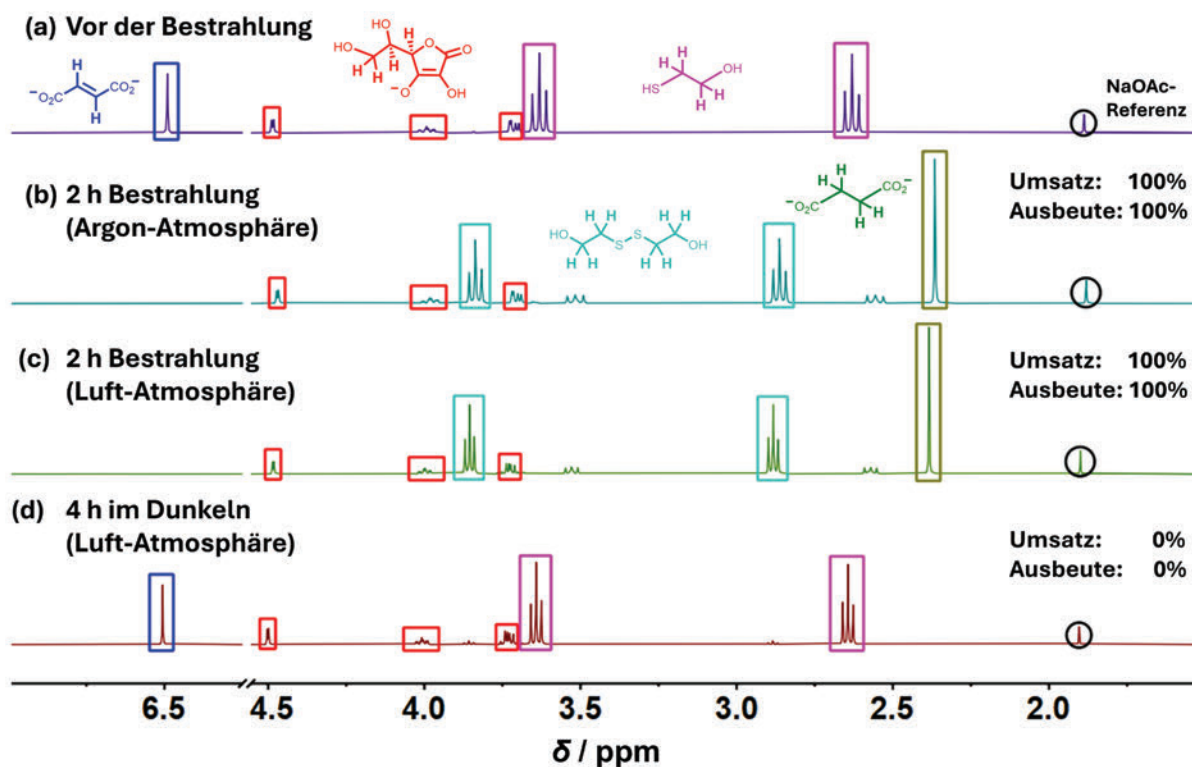


Abbildung 5.6: Photokatalytische Hydrierung von Fumarat in Wasser. Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren verschiedener Bestrahlungsexperimente aus Tabelle 3.1 des Hauptteils (Einträge 5 – 7) anhand derer die vorgenommene Zuordnung der Signale und Auswertung über das NaOAc-Referenzsignal (20 mM, drei Wasserstoffatome) erfolgte. Zeile (a) zeigt die Reaktionslösung aus 100 mM Fumarat, 0.1 mol% Irppy³⁺, 100 mM Natriumascorbat, 300 mM 2-Mercaptoethanol und 20 mM Natriumacetat in 300 mM NaOH_(aq) vor dem Anschalten der 440 nm-LED, Zeile (b) nach zwei Stunden Bestrahlung dieser Lösung nach vorheriger Argon-Sättigung, Zeile (c) nach zwei Stunden Bestrahlung der luftgesättigten Lösung und Zeile (d) nach vier Stunden im Dunkeln. Zudem sind auf der rechten Seite jeweils der Umsatz an Fumarat und die Ausbeute an Succinat in Abhängigkeit zur Anfangskonzentration des Fumarats vor der Bestrahlung gegeben.

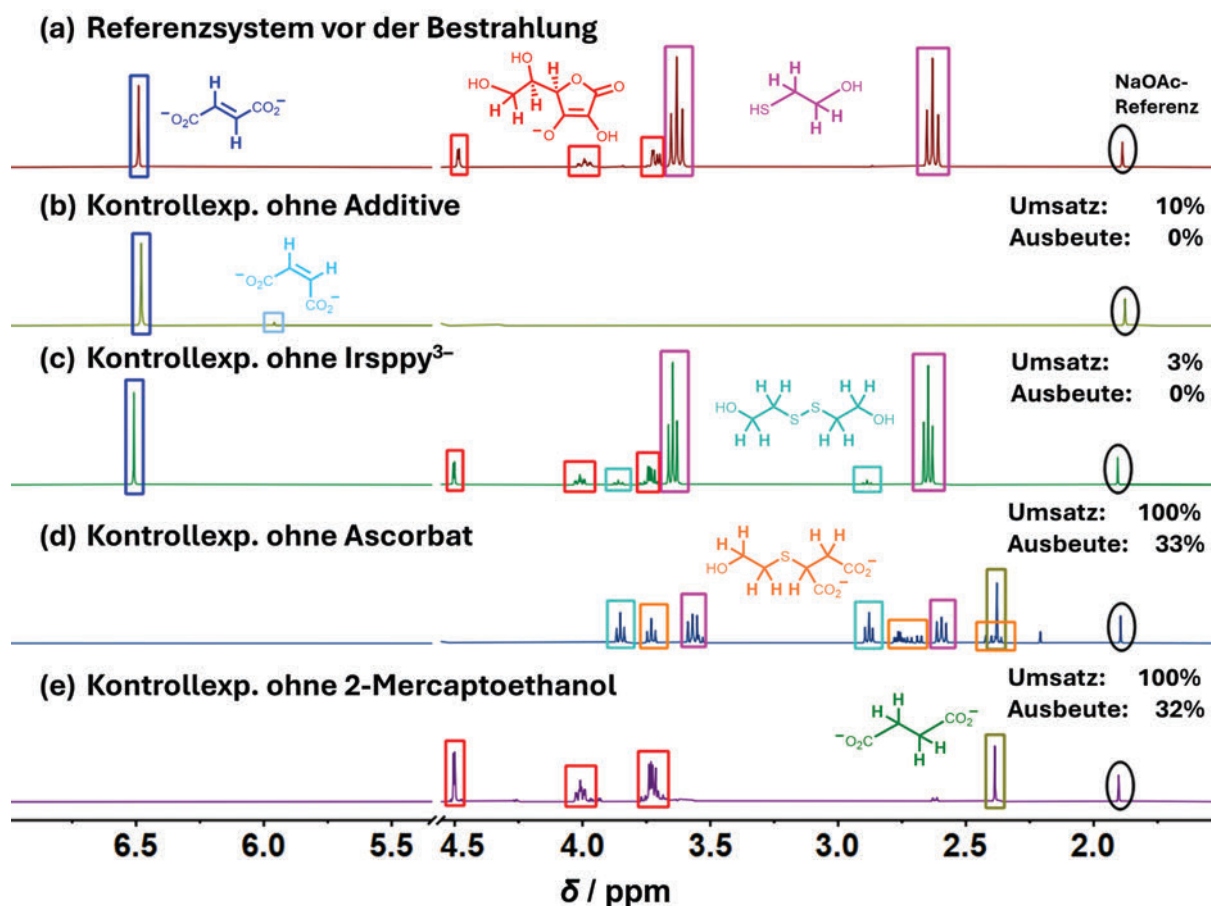


Abbildung 5.7: Photokatalytische Hydrierung von Fumarat in Wasser. Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren ausgewählter Kontrollexperimente aus Tabelle 3.1 des Hauptteils (Eintrag 8 – 11). Wie in Abbildung 5.6 sind die ^1H -NMR-Spektren inklusive Signalzuordnungen gezeigt. Zeile (a) stellt das vollständige Reduktionssystem (100 mM Fumarat, 0.1 mol% Irspdy³⁻, 100 mM Natriumascorbat, 300 mM 2-Mercaptoethanol und 20 mM Natriumacetat in 300 mM NaOH_(aq)) vor dem Anschalten der 440 nm-LED dar, Zeile (b) zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nach zwei Stunden Bestrahlung in Abwesenheit der Additive Natriumascorbat und 2-Mercaptoethanol (es wird eine langsame Isomerisierung des Fumarats zum Maleat beobachtet), Zeile (c) zeigt das Kontrollexperiment in Abwesenheit des Photokatalysators (es wird kaum Fumarat umgesetzt bzw. Succinat gebildet), Zeile (d) zeigt das ^1H -NMR-Spektrum nach zwei Stunden Bestrahlung in Abwesenheit des Natriumascorbats (vollständiger Umsatz an Fumarat, teilweise Bildung des Succinats, nukleophile Addition des Sulfids an die Doppelbindung als eintretende Nebenreaktion) und Zeile (e) zeigt das Kontrollexperiment ohne 2-Mercaptoethanol nach zwei Stunden Bestrahlung (vollständiger Umsatz an Fumarat, teilweise Bildung des Succinats, Zersetzung des restlichen Fumarats). Auf der rechten Seite sind jeweils der Umsatz an Fumarat und die Ausbeute an Succinat in Abhängigkeit zur Anfangskonzentration des Fumarats vor der Bestrahlung gegeben.

Im Rahmen der Optimierung der photokatalytischen Hydrierung von Fumarsäure (Hauptteil Tabelle 3.1) wurde eine eintretende Nebenreaktion zwischen Fumarat und 2-Mercaptoethanol in wässriger Natriumhydroxidlösung beobachtet. Diese trat besonders dominant in Abwesenheit von Natriumascorbat (Abbildung 5.7 (d)) und beim Wechsel des Substrats zum Z-Isomer Maleat auf. Es wurde eine nukleophile Addition des 2-Mercaptoethanols über den deprotonierten Schwefel (basische Bedingungen, 300 mM NaOH_(aq)) an die Doppelbindung vermutet, wie sie mit verschiedenen Mercaptanen und Acrylsäure^[313] bzw. mit 3-Mercaptopropionsäure und Maleinsäure^[314] unter wässrig-basischen Bedingungen bereits publiziert

wurde. Um dies zu verifizieren, wurde ein Kontrollexperiment mit Maleinsäure und 1.2 Äq. 2-Mercaptoethanol in wässriger Natriumhydroxidlösung durchgeführt. Ohne Lichteinstrahlung oder der Zugabe eines Katalysators bildete sich bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen die entsprechende Verbindung, welche mittels NMR-Spektroskopie vermessen wurde (Abbildung 5.8).

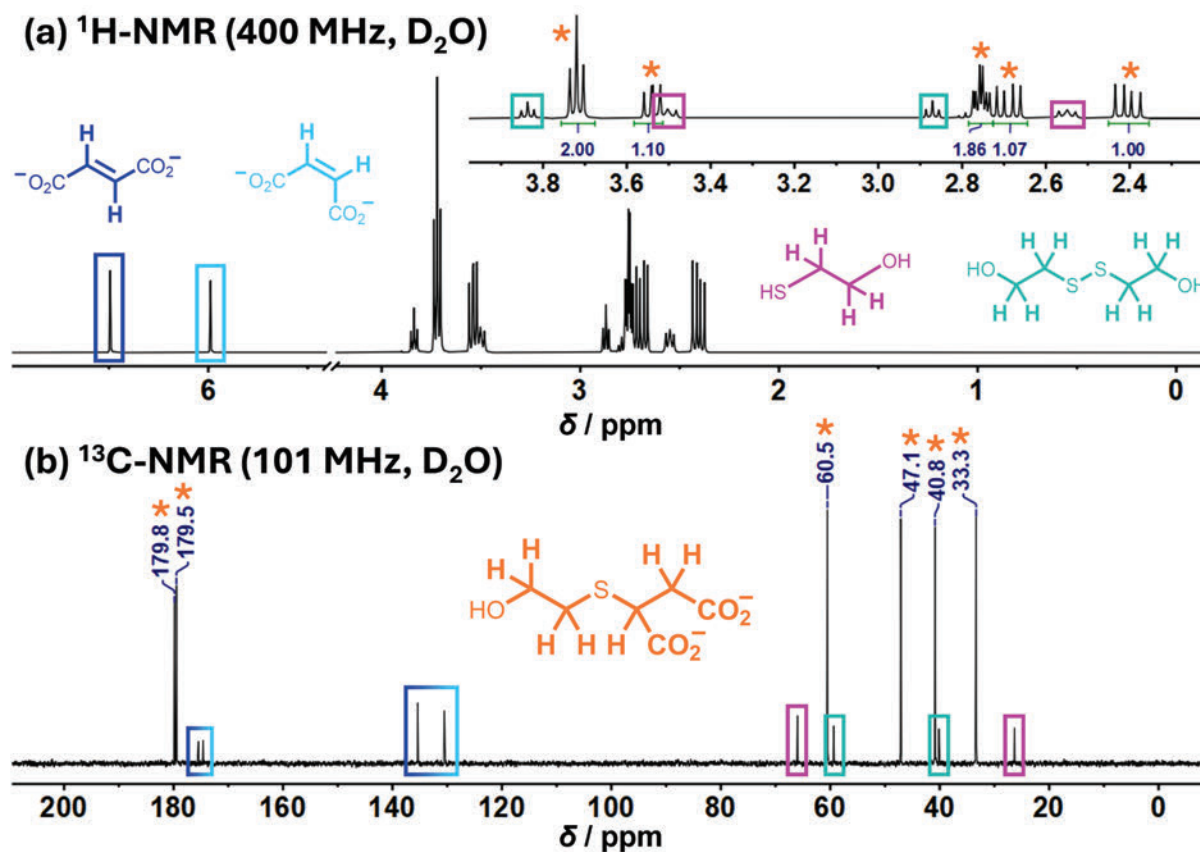


Abbildung 5.8: ^1H - (a) und ^{13}C -NMR-Spektrum (b) der Reaktionslösung aus 1.0 g (8.6 mmol) Maleinsäure, 0.7 mL (0.8 g, 10.2 mmol) 2-Mercaptoethanol nach zwei Tagen in 10 mL einer zwei molarer wässriger Natriumhydroxidlösung. Die Signale sind mit farblichen Kästen der entsprechend literaturbekannten Verbindung zugeordnet (Fumarat (blau)^[315,316], Maleat (hellblau)^[229], 2-Mercaptoethanol (magenta)^[228], 2-Hydroxyethandisulfid (türkis)^[317]). Für das sich bildende Additionsprodukt wurden die zugehörigen ^1H - und ^{13}C -Signale mit einem orangenen Stern markiert.

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_5\text{S}^{2-}$ (192.2 g mol $^{-1}$):

^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ = 3.72 (t, J =6.4 Hz, 2H), 3.54 (dd, J =8.5, 6.9 Hz, 1H), 2.75 (td, J =6.4, 2.9 Hz, 2H), 2.69 (dd, J =15.4, 7.0 Hz, 1H), 2.40 (dd, J =15.4, 8.6 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, D_2O) δ = 179.8, 179.5, 60.5, 47.1, 40.8, 33.3.

In Gegenwart des Natriumascorbats wird die Bildung des Nebenprodukts unterdrückt, wie es im ^1H -NMR-Spektrum der photokatalytischen Fumarat-Hydrierung unter optimierten Bedingungen (Abbildung 5.6 (c)) zu entnehmen ist. Zusätzlich ist jedoch auch nur ein geringer Rückgang der Ascorbat-Konzentration zu erkennen, was dessen Regeneration während der Bestrahlungsreaktion vermuten lässt. Eine ähnliche Beobachtung wurde 2018 in der

$$\begin{array}{c}
 \text{*PC} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}^- \longrightarrow \text{PC}^{\cdot-} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}^\cdot \\
 \uparrow \text{ } h\nu \\
 \text{PC}
 \end{array}
 \quad
 \begin{array}{c}
 \downarrow + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}^- \\
 \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}^\ominus\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow \\
 E = -1.72 \text{ V vs. NHE}
 \end{array}$$

122

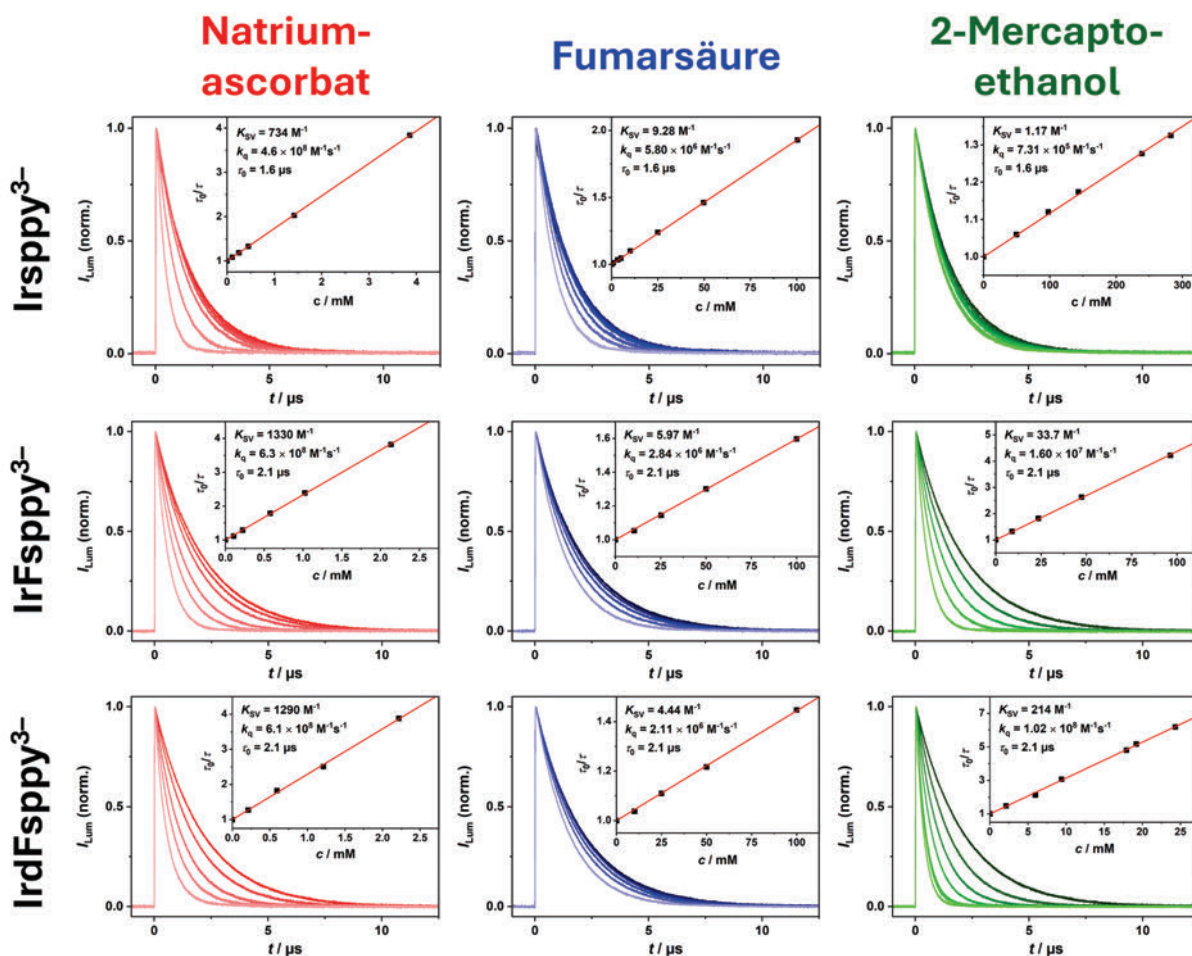


Abbildung 5.9: Emissionslebenszeitlöschung von je $20 \mu\text{M}$ Irspyy^{3-} , IrFspyy^{3-} und IrdFspyy^{3-} mit variierenden Konzentrationen an Natriumascorbat (rot), Fumarsäure (blau) und 2-Mercaptoethanol (grün) in 300 mM wässriger Natriumhydroxidlösung. Nach Laserpulsanregung bei 355 nm (10 mJ) der Argon-gesättigten Lösungen erfolgte die Detektion bei 510 nm (Irspyy^{3-}), 493 nm (IrFspyy^{3-}) und 483 nm (IrdFspyy^{3-}). Im Einschub sind die zur Lebenszeitmessung gehörigen Stern-Volmer-Auftragungen gezeigt. Bei Natriumascorbat handelt es sich um die Protolysegleichgewicht-unbereinigte Löschkonstanten mit dem Dianion nach Einwaage des Monoanions in eine wässrige Lösung bei pH 13.

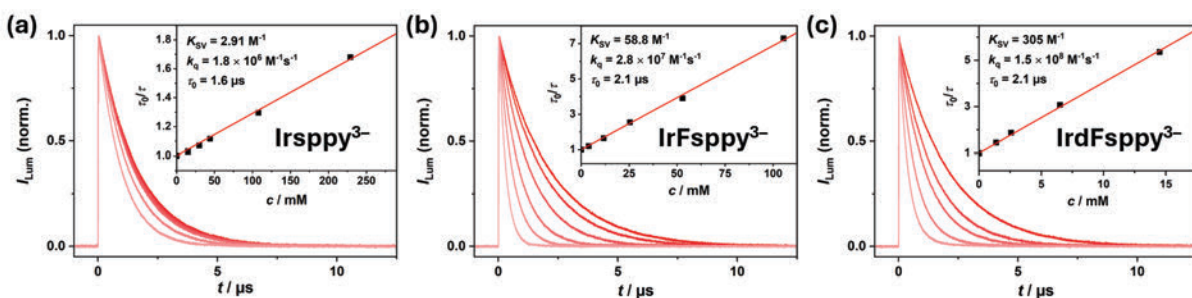


Abbildung 5.10: Emissionslebenszeitlöschung von je $20 \mu\text{M}$ (a) Irspyy^{3-} , (b) IrFspyy^{3-} und (c) IrdFspyy^{3-} mit variierenden Konzentrationen an Natriumascorbat in 300 mM wässriger Phosphatpufferlösung (pH 7). Nach Laserpulsanregung bei 355 nm (10 mJ) der Argon-gesättigten Lösungen erfolgte die Detektion bei 510 nm (Irspyy^{3-}), 493 nm (IrFspyy^{3-}) und 483 nm (IrdFspyy^{3-}). Im Einschub sind die zur Lebenszeitmessung gehörigen Stern-Volmer-Auftragungen gezeigt. Es handelt es sich um die Protolysegleichgewicht-unbereinigte Löschkonstanten mit dem Monoanion nach dessen Einwaage bei pH 7.

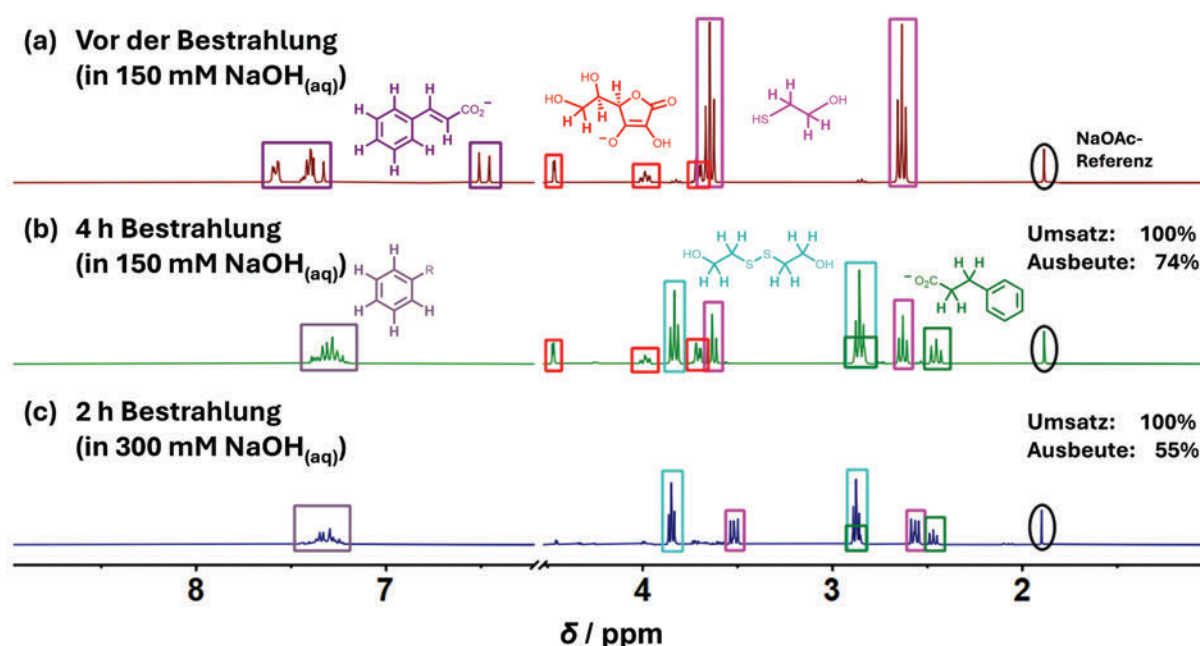


Abbildung 5.11: Photokatalytische Hydrierung von Cinnamat in Wasser. Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren verschiedener Bestrahlungsexperimente des Hauptteils mit vorgenommener Zuordnung der Signale und Auswertung über das NaOAc-Referenzsignal (20 mM, drei Wasserstoffatome). Zeile (a) zeigt die Reaktionslösung aus 100 mM Cinnamat, 0.1 mol% Irppy $^{3-}$, 100 mM Natriumascorbat, 300 mM 2-Mercaptoethanol und 20 mM Natriumacetat in 150 mM NaOH_(aq) vor dem Anschalten der 440 nm-LED, für Zeile (b) wurde die Reaktionslösung vier Stunden lang bestrahlt. Zeile (c) zeigt das ^1H -NMR-Spektrum der gleichen Reaktionslösung mit doppelter NaOH_(aq)-Konzentration (300 mM, Standardbedingungen bei der Fumarat-Hydrierung). Aufgrund schneller Zersetzung des Natriumascorbats in stark basischer Lösung (Pufferwirkung Zimtsäure = Monocarbonsäure vs. Fumarsäure = Dicarbonsäure) wurde in diesem Fall eine niedrigere Ausbeute an 3-Phenylpropionat im Vergleich zu Zeile (b) erhalten. Der jeweilige Umsatz an Cinnamat und die Ausbeute an 3-Phenylpropionat (rechte Seite) ist in Abhängigkeit zur Anfangskonzentration des Cinnamats vor der Bestrahlung gegeben.

Zur Aufklärung des Hydrierungsschritts des Reduktionsmechanismus von wasserlöslichen Olefinen wurden transiente Absorptionsspektren von Irppy $^{3-}$, Natriumascorbat und Zimtsäure in wässriger Natriumhydroxidlösung aufgenommen (Abbildung 5.12). Mit einem Absorptionsmaximum des Cinnamt-Radikaldianions knapp unter 400 nm^[238–240] liegt dessen Band im Messfenster unseres Detektors (300 – 750 nm) und wird nicht von transienten Absorptionsbanden anderer Reduktionssystembestandteilen (z.B. $\lambda_{\text{Abs}}(\text{Asc}^{2-}) < 350 \text{ nm}$) überdeckt. Unter Zugabe des Wasserstoffatomdonors 2-Mercaptoethanol sollte die betrachtete Absorption gelöscht werden und eine Geschwindigkeitskonstante des Löschens extrahiert werden. Es zeigte sich jedoch, dass unabhängig von der Anwesenheit des Ascorbatdianions und des durch reduktives Löschen resultierenden Irppy $^{3-}$ -Radikalanions sich das Cinnamt-Radikaldianion bildet (vgl. Abbildung 5.12 (b) und (c)).

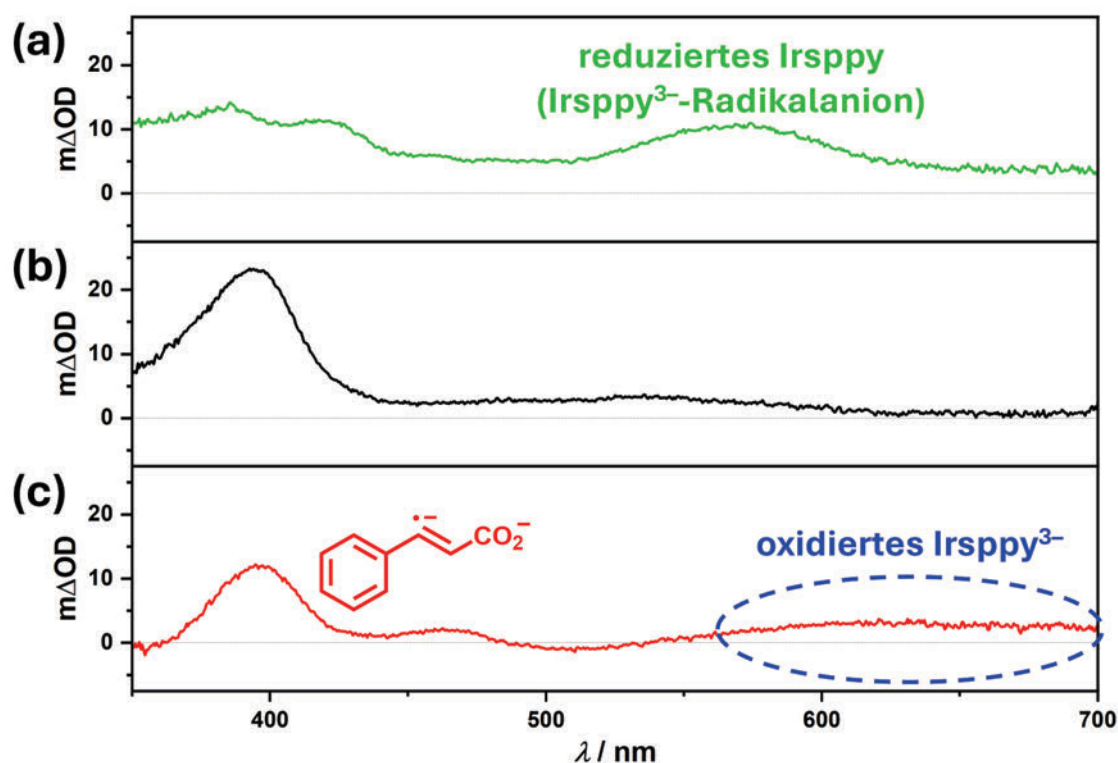


Abbildung 5.12: Transiente Absorptionsspektren von (a) Irspyy^{3-} ($20\ \mu\text{M}$) und NaHAsc ($3\ \text{mM}$), (b) Irspyy^{3-} ($20\ \mu\text{M}$), NaHAsc ($3\ \text{mM}$) und Zimtsäure ($0.3\ \text{mM}$) und (c) Irspyy^{3-} ($20\ \mu\text{M}$) und Zimtsäure ($0.3\ \text{mM}$) drei Mikrosekunden nach $355\ \text{nm}$ -Laserpulsanregung. In (a) ist das transiente Spektrum sich bildenden Irspyy^{3-} -Radikalanions zu sehen, während in (c) ein oxidatives Löschen des Irspyy^{3-} zur Bildung des Cinnamat-Radikaldianions führt.

Trotz einer Löseffizienz von 99.5% über das Natriumascorbat konnte keine Geschwindigkeitskonstante des Irspyy^{3-} -Radikalanion-Löschens durch Cinnamat eindeutig bestimmt werden, sodass eine Untersuchung des Folgeschritts (Hydrierung des Cinnamat-Radikaldianions) entfiel. Zum Teil ist eine direkte Reduktion des Cinnamats durch Irspyy^{3-} zu vermuten,^[179] jedoch wurde von einer tieferen Analyse der Konkurrenzreaktionen abgesehen.

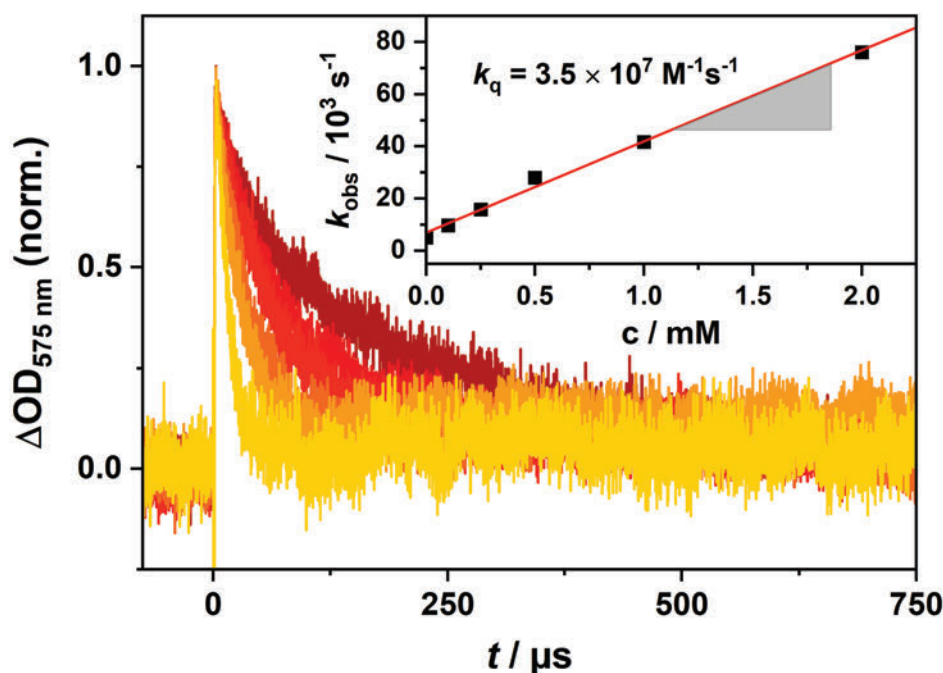


Abbildung 5.13: Zeitlicher Verlauf der Absorptionsbande vom Irsp py^{3-} -Radikalanion unter Zugabe von Mesaconsäure (rot zu gelb). Es wurde eine Argon-gesättigte Lösung aus 20 μM Irsp py^{3-} , 3 mM Natriumascorbat und unterschiedliche Konzentrationen an Mesaconsäure in 300 mM NaOH $_{(\text{aq})}$ mit 355 nm-Laserpulsen angeregt und die Absorption bei 575 nm detektiert. Im Einschub ist die Stern-Volmer-Auswertung mit extrahierter Geschwindigkeitskonstante des Löschprozesses gezeigt.

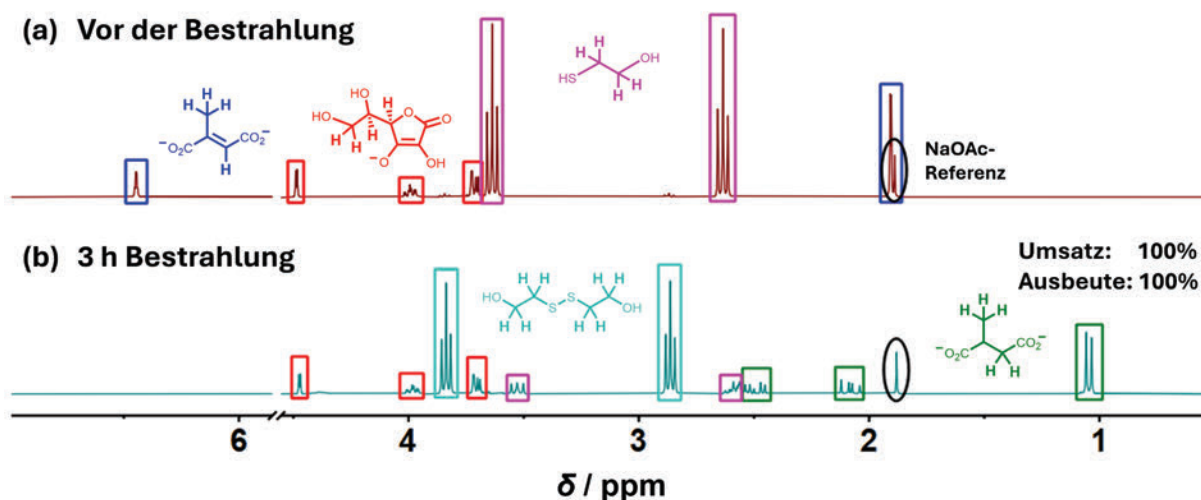


Abbildung 5.14: Photokatalytische Hydrierung von Mesaconat in Wasser. Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren mit vorgenommener Zuordnung der Signale und Auswertung über das NaOAc-Referenzsignal (20 mM, drei Wasserstoffatome). Zeile (a) zeigt die Reaktionslösung aus 100 mM Mesaconat, 0.1 mol% Irsp py^{3-} , 100 mM Natriumascorbat, 300 mM 2-Mercaptoethanol und 20 mM Natriumacetat in 300 mM NaOH $_{(\text{aq})}$ vor dem Anschalten der 440 nm-LED, für Zeile (b) wurde die Reaktionslösung drei Stunden lang bestrahlt. Der jeweilige Umsatz an Mesaconat und die Ausbeute an 2-Methylsuccinat (rechte Seite) ist in Abhängigkeit zur Anfangskonzentration des Mesaconats vor der Bestrahlung gegeben.

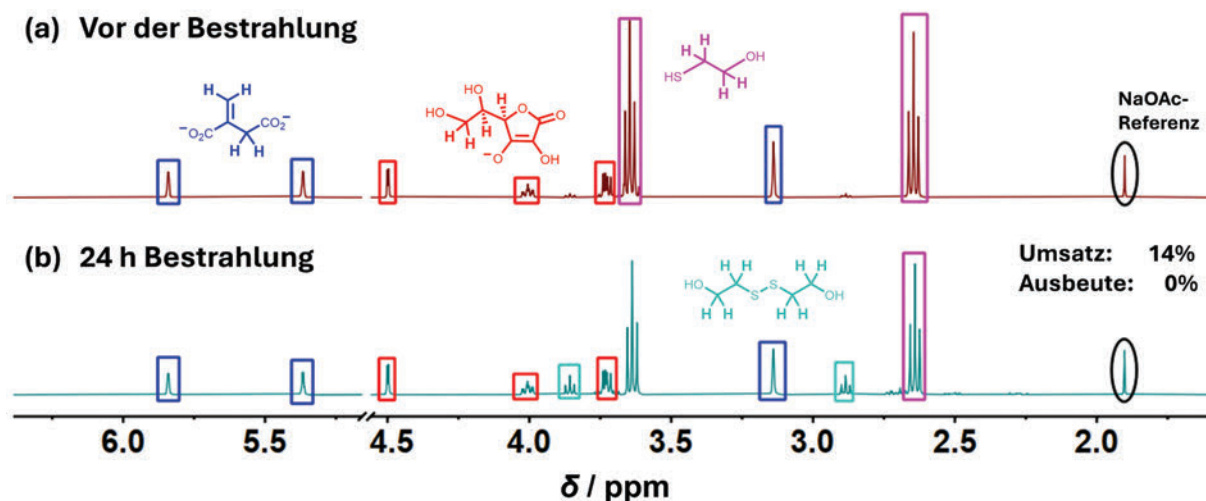


Abbildung 5.15: Photokatalytische Hydrierung von Isaconat in Wasser. Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren mit vorgenommener Zuordnung der Signale und Auswertung über das NaOAc-Referenzsignal (20 mM, drei Wasserstoffatome). Zeile (a) zeigt die Reaktionslösung aus 100 mM Isaconat, 0.1 mol% Irppy 3 , 100 mM Natriumascorbat, 300 mM 2-Mercaptoethanol und 20 mM Natriumacetat in 300 mM NaOH $_{(\text{aq})}$ vor dem Anschalten der 440 nm-LED, für Zeile (b) wurde die Reaktionslösung 24 h lang bestrahlt. Der jeweilige Umsatz an Isaconat und die Ausbeute an 2-Methylsuccinat (rechte Seite) ist in Abhängigkeit zur Anfangskonzentration des Isaconats vor der Bestrahlung gegeben.

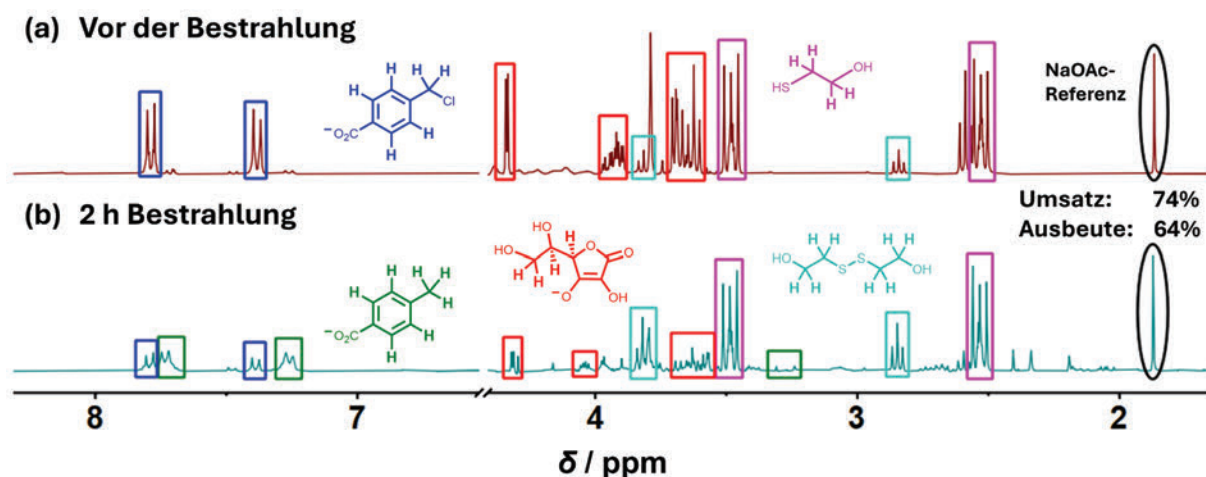


Abbildung 5.16: Photokatalytische Dehalogenierung von 4-(Chlormethyl)benzoat in Wasser. Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren mit vorgenommener Zuordnung der Signale und Auswertung über das NaOAc-Referenzsignal (5 mM, drei Wasserstoffatome). Zeile (a) zeigt die Reaktionslösung aus 20 mM 4-(Chlormethyl)benzoat, 1 mol% Irppy 3 , 40 mM Natriumascorbat, 60 mM 2-Mercaptoethanol und 5 mM Natriumacetat in 300 mM NaOH $_{(\text{aq})}$ vor dem Anschalten der 440 nm-LED, für Zeile (b) wurde die Reaktionslösung zwei Stunden lang bestrahlt. Der jeweilige Umsatz an 4-(Chlormethyl)benzoat und die Ausbeute an 4-Methylbenzoat (rechte Seite) ist in Abhängigkeit zur Anfangskonzentration des 4-(Chlormethyl)benzoats vor der Bestrahlung gegeben. Signale des entsprechenden Dimers^[180] wurden nicht beobachtet. Es wird ein effektives Abfangen der 4-Methylbenzoat-Radikale durch die protische Thiolverbindung vermutet.

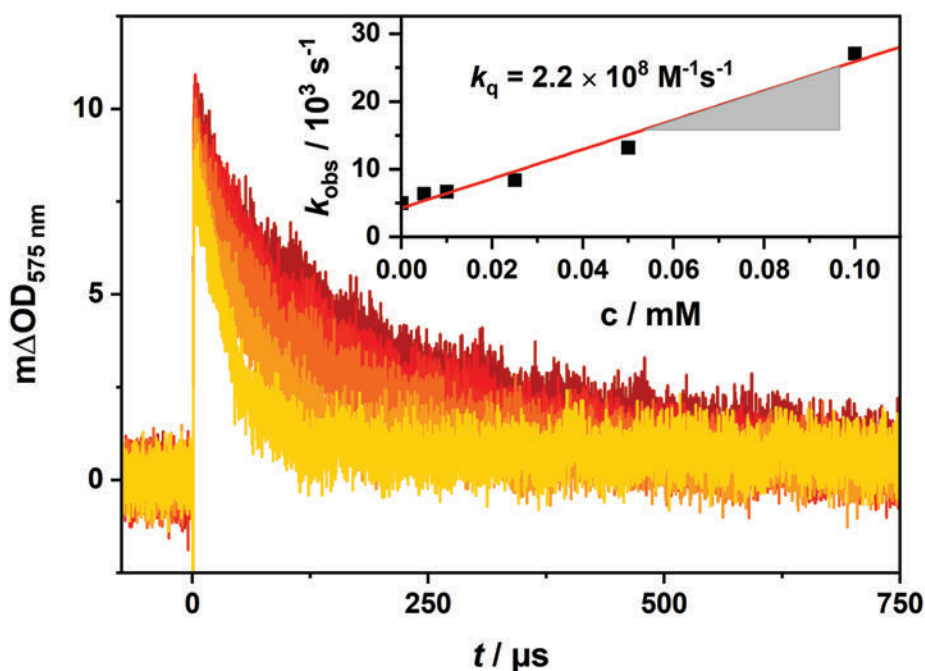


Abbildung 5.17: Zeitlicher Verlauf der Absorptionsbande vom Irspyy^{3-} -Radikalanion unter Zugabe von 4-(Chlormethyl)benzoat (rot zu gelb). Es wurde eine Argon-gesättigte Lösung aus $20 \mu\text{M}$ Irspyy^{3-} , 3 mM Natriumascorbat und unterschiedliche Konzentrationen an 4-(Chlormethyl)benzoat in $300 \text{ mM NaOH}_{(\text{aq})}$ mit 355 nm -Laserpulsen angeregt und die Absorption bei 575 nm detektiert. Im Einschub ist die Stern-Volmer-Auswertung mit extrahierter Geschwindigkeitskonstante des Löschprozesses gezeigt.

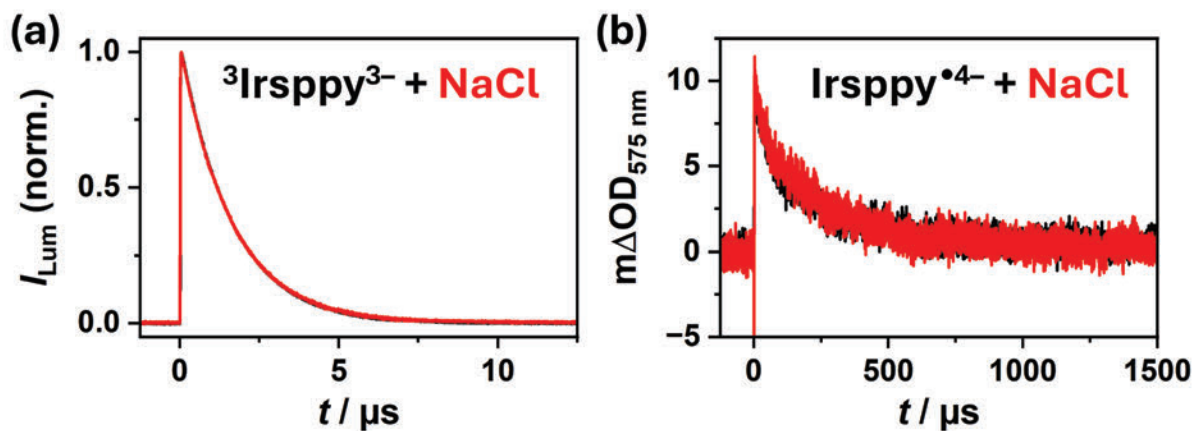


Abbildung 5.18: Kontrollmessungen zur Löschung des angeregten Iridiumkomplexes $^3\text{Irspyy}^{3-}$ (a) bzw. des Irspyy^{3-} -Radikalanions (b) mit 100 mM Natriumchlorid (rot) und ohne das Salz (schwarz). Für (a) wurde eine Argon-gesättigte Lösung aus $20 \mu\text{M}$ Irspyy^{3-} und $300 \text{ mM NaOH}_{(\text{aq})}$ mit 355 nm -Laserpulsen bestrahlt und die Emissionsintensität des Iridiumkomplexes bei 510 nm als Funktion der Zeit detektiert. Die Lösung in Abbildungsteil (b) enthielt neben den Substanzen aus (a) zusätzlich noch 3 mM Natriumascorbat, welches $^3\text{Irspyy}^{3-}$ reduktiv löscht und zur Bildung des Irspyy^{3-} -Radikalanions führt. Diese Lösung wurde ebenfalls mit 355 nm -Laserpulsen bestrahlt und hierbei die transiente Absorptionsbande des Radikalanions bei 575 nm zeitabhängig detektiert.

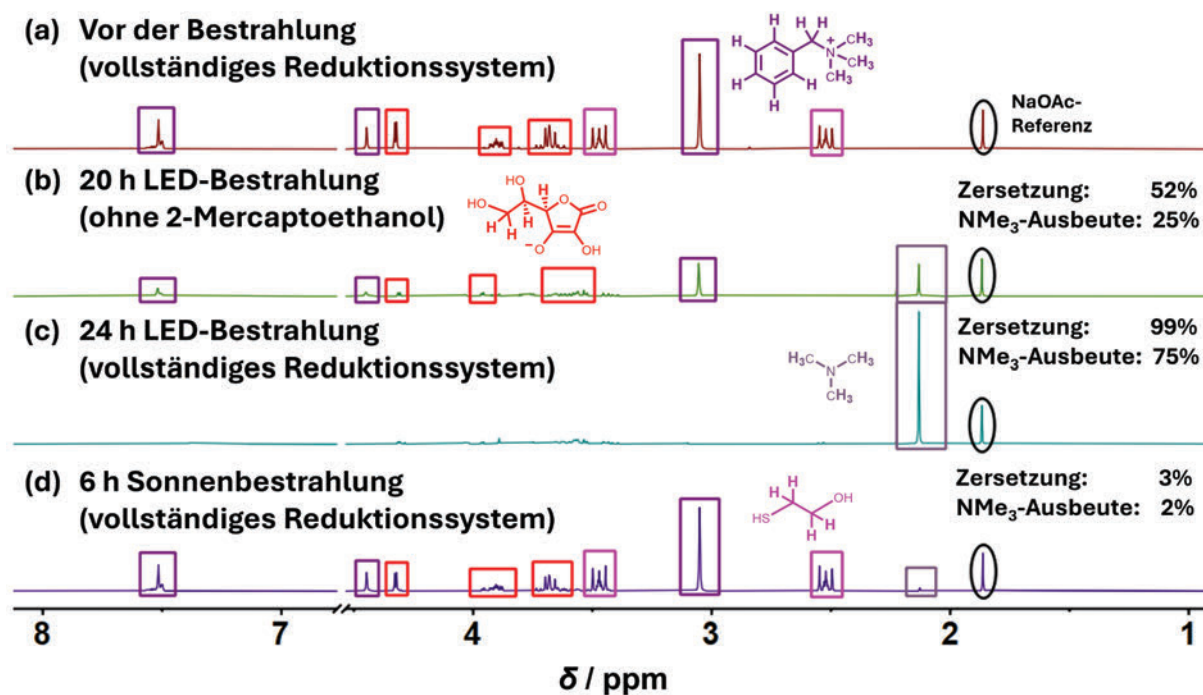


Abbildung 5.19: Reduktive Bindungsspaltung in Benzyltrimethylammoniumchlorid mittels Photokatalyse in Wasser. Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren mit vorgenommener Zuordnung der Signale und Auswertung über das NaOAc-Referenzsignal (5 mM, drei Wasserstoffatome) aus Tabelle 3.3 des Hauptteils. Zeile (a) zeigt die Reaktionslösung des vollständigen Reduktionssystems aus 6 mM Benzyltrimethylammoniumchlorid, 2 mol% Irsp³, 20 mM Natriumascorbat, 20 mM 2-Mercaptoethanol und 5 mM Natriumacetat in 300 mM NaOH_(aq) vor der Lichtbestrahlung. Für Zeile (b) wurde die Reaktionslösung ohne 2-Mercaptoethanol 20 h lang mit zwei 440 nm-LEDs bestrahlt, Zeile (c) stellt das ^1H -NMR-Spektrum nach 24 h Stunden Bestrahlung des vollständigen Reduktionssystems mit zwei 440 nm-LEDs dar. Die sechsstündige Sonnenbestrahlung des vollständigen Reduktionssystems wurde am 01.03.2023 bei wolkenfreiem Himmel in Mainz mit einem 400 nm-Langpassfilter durchgeführt (Zeile (d)). Die jeweilige Zersetzung des Benzyltrimethylammoniumchlorids und die NMe₃-Ausbeute (rechte Seite) ist in Abhängigkeit zur Anfangskonzentration des Benzyltrimethylammoniumchlorids vor der Bestrahlung gegeben.

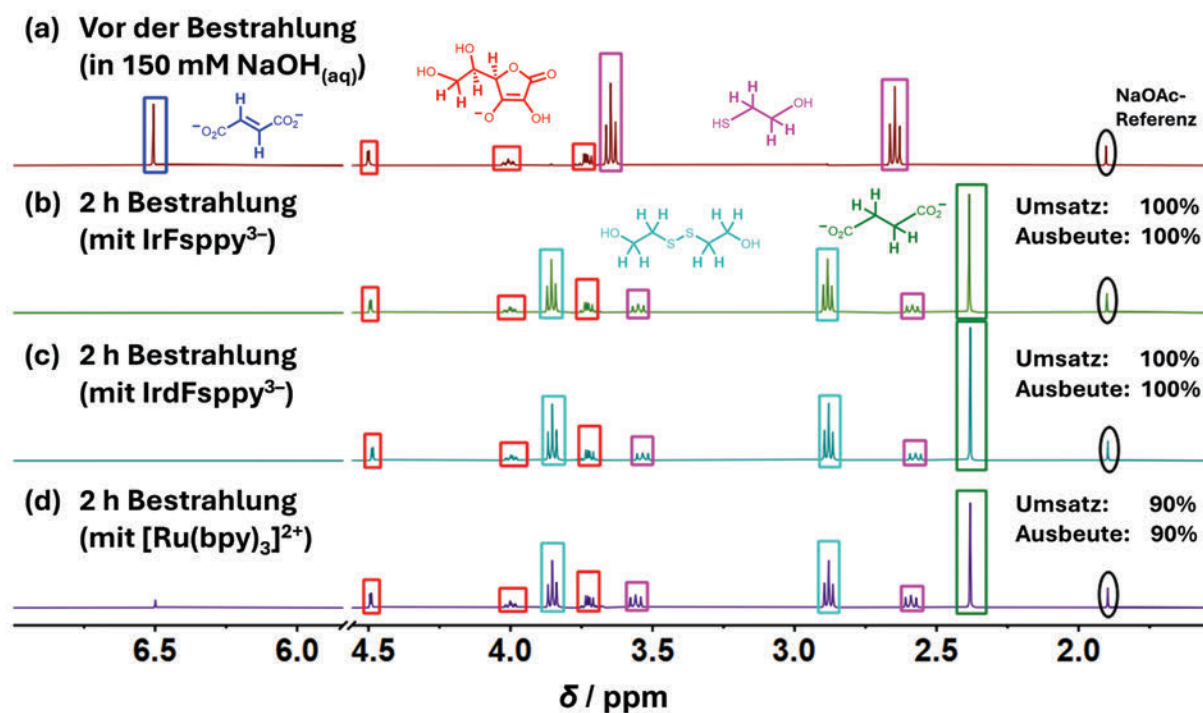


Abbildung 5.20: Photokatalytische Hydrierung von Fumarat in Wasser. Gezeigt sind die ¹H-NMR-Spektren mit vorgenommener Zuordnung der Signale und Auswertung über das NaOAc-Referenzsignal (20 mM, drei Wasserstoffatome) der Tabelle 3.4 des Hauptteils. Zeile (a) zeigt die Reaktionslösung aus 100 mM Fumarat, 0.1 mol% Photokatalysator, 100 mM Natriumascorbat, 300 mM 2-Mercaptoethanol und 20 mM Natriumacetat in 300 mM NaOH_(aq) vor dem Anschalten der 440 nm-LED. Die weiteren NMR-Spektren zeigen die Reaktionslösung nach zwei Stunden in Gegenwart von IrFsp³⁻ (b), IrdFsp³⁻ (c) und [Ru(bpy)₃]²⁺ (d) als Photokatalysator. Der jeweilige Umsatz an Fumarat und die Ausbeute an Succinat (rechte Seite) ist in Abhängigkeit zur Anfangskonzentration des Fumarats vor der Bestrahlung gegeben.

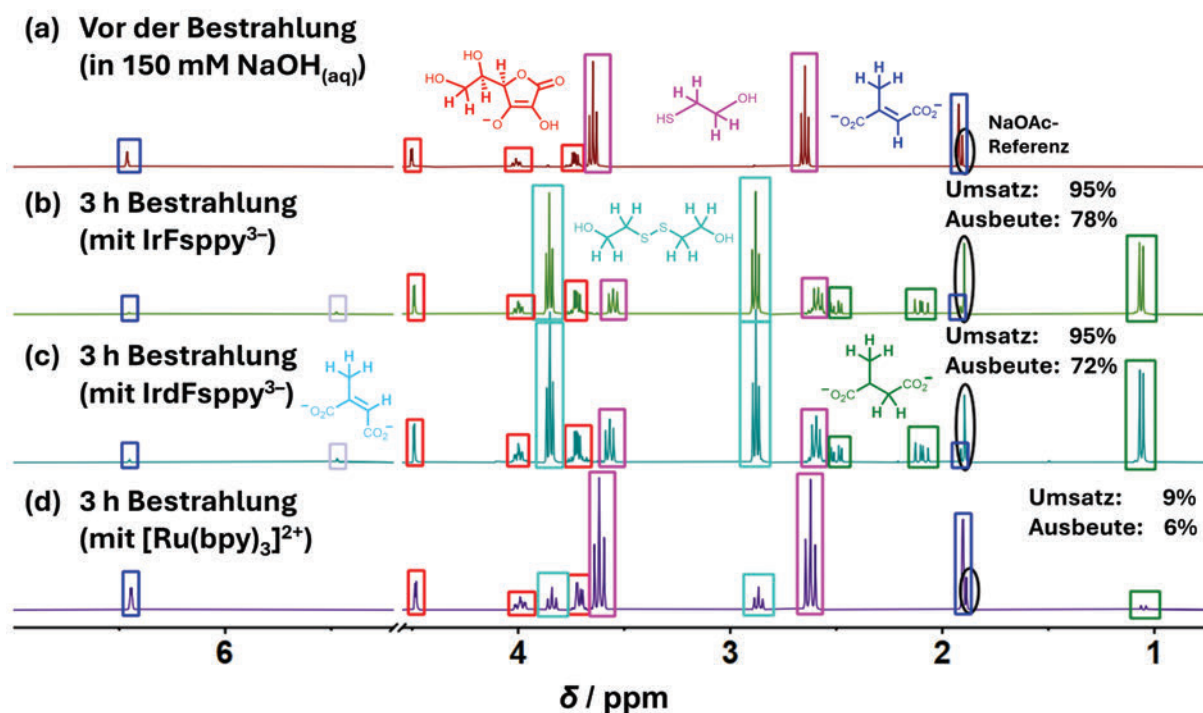


Abbildung 5.21: Photokatalytische Hydrierung von Mesaconat in Wasser. Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren mit vorgenommener Zuordnung der Signale und Auswertung über das NaOAc-Referenzsignal (20 mM, drei Wasserstoffatome) der Tabelle 3.4 des Hauptteils. Zeile (a) zeigt die Reaktionslösung aus 100 mM Mesaconat, 0.1 mol% Photokatalysator, 100 mM Natriumascorbat, 300 mM 2-Mercaptoethanol und 20 mM Natriumacetat in 300 mM NaOH_(aq) vor dem Anschalten der 440 nm-LED. Die weiteren NMR-Spektren zeigen die Reaktionslösung nach drei Stunden in Gegenwart von IrFsp $^{3-}$ (b), IrdFsp $^{3-}$ (c) und [Ru(bpy) $_3$] $^{2+}$ (d) als Photokatalysator. Der jeweilige Umsatz an Mesaconat und die Ausbeute an 2-Methylsuccinat (rechte Seite) ist in Abhängigkeit zur Anfangskonzentration des Mesaconats vor der Bestrahlung gegeben.

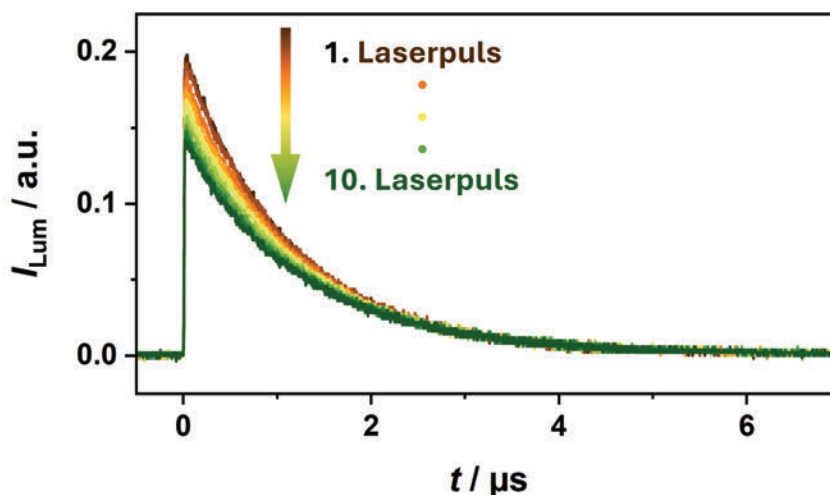


Abbildung 5.22: Zeitlicher Verlauf der Emissionsintensität von IrdFsp $^{3-}$ bei 483 nm nach einzelnen 355 nm-Laserpulsen (10 mJ pro Puls). Es wurde eine Argon-gesättigte wässrige Lösung aus 20 μM IrdFsp $^{3-}$, 0.5 mM Natriumascorbat und 300 mM Natriumhydroxid bestrahlt. Die Emissionslebenszeiten der einzelnen Messungen weichen um maximal 8% vom Wert der gemittelten Messung ($\tau = 1150$ ns, Abbildung 5.10 (c)) ab.

Während der photokatalytischen Hydrierung olefinischer Carbonsäuren mit verschiedenen Photokatalysatoren stach vor allem der Ansatz mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ farblich hervor (Tabelle 3.4, Eintrag 4 und 10). Bei diesen Ansätzen verfärbte sich die anfangs gelb-orangene Lösung während der Bestrahlung mit einer 440 nm-LED lila, welches nach Verdünnung der Reaktionslösung mittels UV-Vis Spektroskopie untersucht wurde (Abbildung 5.23). Es zeigt sich, dass neben einer photoinduzierten Zersetzung und Ligandensubstitution^[259] mit 2-Mercaptoethanol hauptsächlich die Reduktion des Ruthenium(II) zu Ruthenium(I) in Gegenwart von Natriumascorbat den Farbumschlag hervorrufen könnte und die Bildung einer neuen Absorptionsbande bei ~ 550 nm erklärt.^[260]

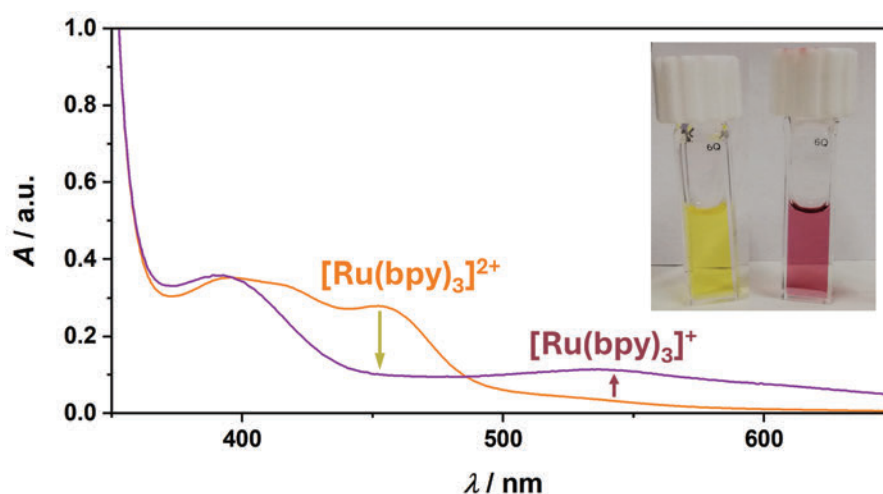


Abbildung 5.23: Absorptionsspektren der verdünnten Lösung aus Tabelle 3.4, Eintrag 10. Es wurde 100 mM Mesaconat in Gegenwart von 100 mM Natriumascorbat, 300 mM 2-Mercaptoethanol und 0.1 mM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit einer 440 nm-LED für drei Stunden in einer 300 mM $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ -Lösung bestrahlt. Das Foto zeigt die vermessenen Küvetten vor (links, gelb-orange) und nach (rechts, lila) der Bestrahlung.

3.2.3 Kationische Iridium(III)-Komplexe mit außerordentlich hoher Triplettenergie und Potenzial zur Energietransferkatalyse in Wasser

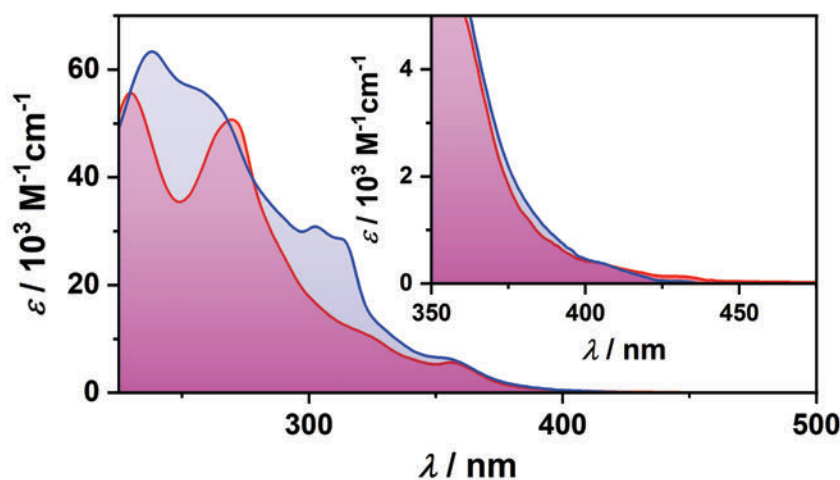


Abbildung 5.24: Normierte Absorptionsspektren der kationischen Iridiumkomplexe $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]\text{Cl}_3$ (blau) und $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$ (rot) in Wasser bei Raumtemperatur. Einschub: Ausschnitt der normierten Absorptionsspektren im Bereich von 350 nm bis 475 nm.

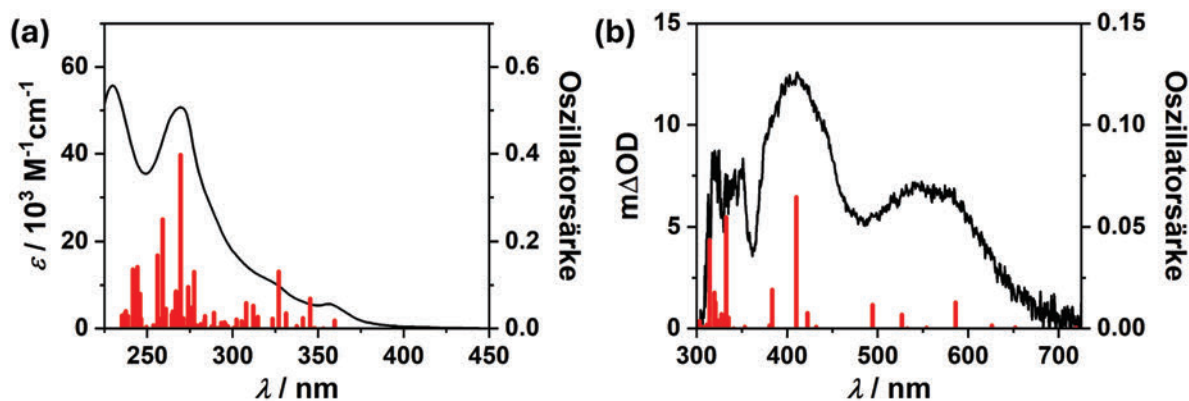


Abbildung 5.25: Gemessene und von [REDACTED] berechnete Grundzustandsabsorptionsspektren des $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]^{3+}$ (a). Abbildungsteil (b) zeigt das 10 ns nach 355 nm-Laserpulsanregung aufgenommene transiente Absorptionsspektrum des Iridiumkomplexes (40 μM) zusammen mit dem berechneten Triplett-Triplett-Absorptionsspektrum. Beide DFT-Rechnungen wurden mit dem Funktional B3LYP auf der Basis lanl2dz unter Berücksichtigung des Acetonitril iefpcm Lösungsmittelmodells durchgeführt.

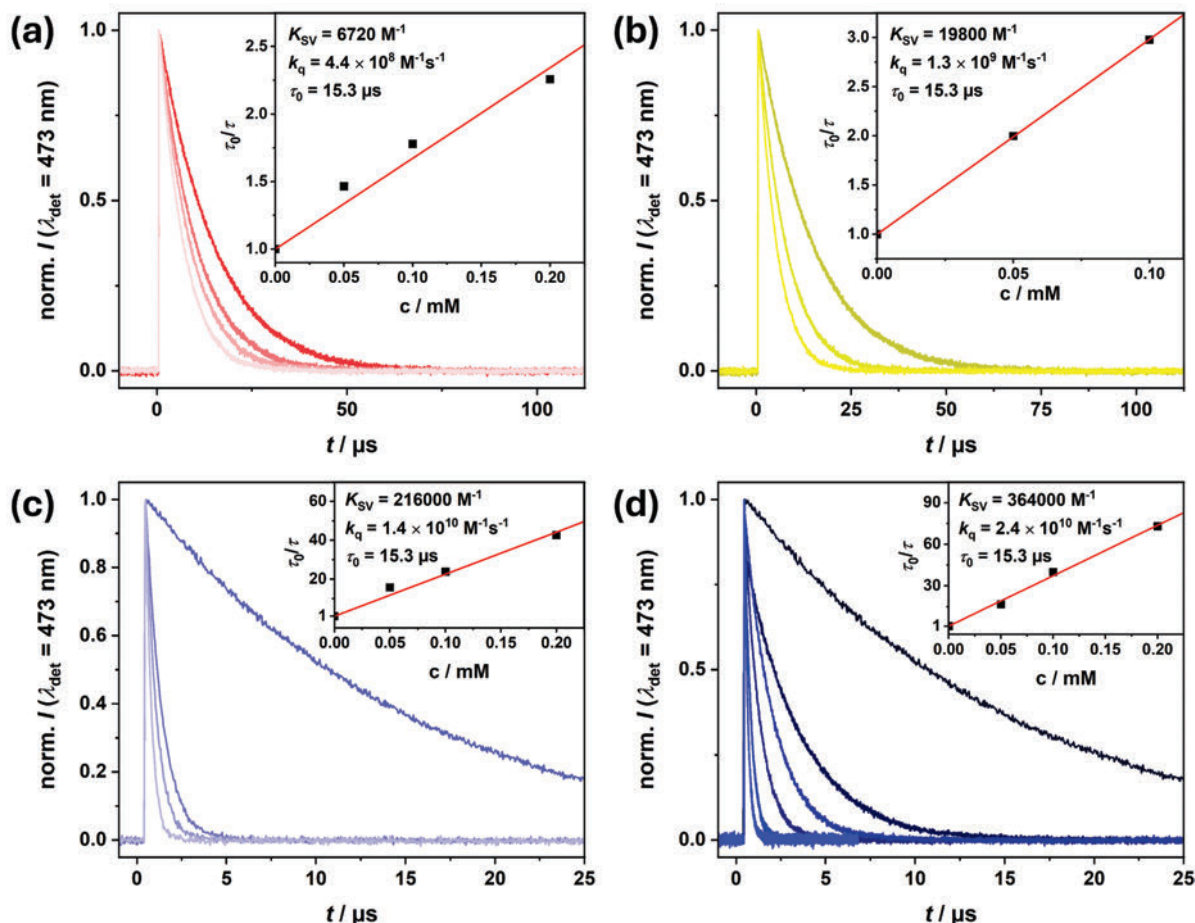


Abbildung 5.26: Zeitlicher Verlauf der Emission von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$ (30 μM) bei 473 nm in Argon-gesättigtem Wasser mit unterschiedlichen Konzentrationen an Naphthalin-Derivaten. Als Naphthalin-Derivate wurden 2-Trimethylammoniumnaphthalin (a), Naphthalin (b), 2-Naphthalinsulfonat (c) und 1,5-Naphthalindisulfonat (d) verwendet und ein Triplett-Triplett-Energietransfer auf das entsprechende Derivat angenommen. Im jeweiligen Einschub ist die Stern-Volmer-Analyse gezeigt auf welche in Abbildung 3.17 (a) der Hauptteils Bezug genommen wird. Abbildung 5.27 stellt die transienten Absorptionsspektren nach dem Energietransfer auf das Naphthalin-Derivat zusammen.

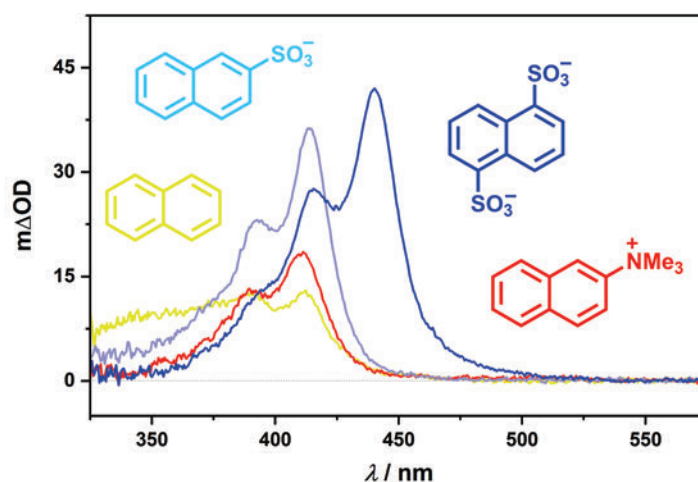


Abbildung 5.27: Triplettspektren der Naphthalin-Derivate 2-Trimethylammoniumnaphthalin (rot), Naphthalin (gelb), 2-Naphthalinsulfonat (hellblau) und 1,5-Naphthalindisulfonat (blau) nach Energie-transfer von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{bpy})]^{3+}$ in Argon-gesättigtem Wasser. Die transienten Absorptionsspektren wurden mit den 0.2 mM (bzw. 0.1 mM bei Naphthalin) Lösungen aus Abbildung 5.26 nach dem Abklingen der Iridiumemission aufgenommen.

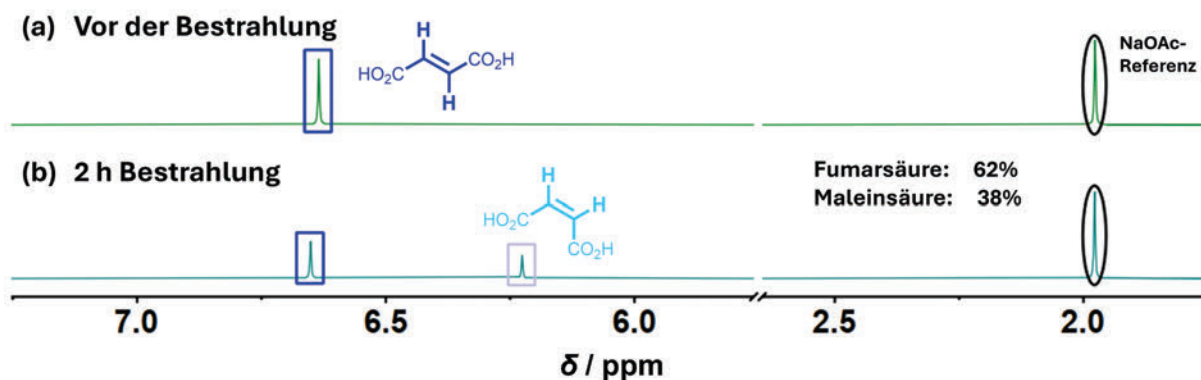


Abbildung 5.28: Mit 2mol% $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$ sensibilisierte Photoisomerisierung von 15 mM Fumarsäure in Argon-gesättigtem Deuteriumoxid. Zeile (a) zeigt das ^1H -NMR-Spektrum vor der Bestrahlung, während das NMR-Spektrum in Zeile (b) nach zwei Stunden LED-Bestrahlung (427 nm) aufgenommen wurde. Die prozentualen Anteile an Fumar- (blau) und Maleinsäure (hellblau) sind als Verhältnis der jeweiligen Protonensignale angegeben.

3.3 Organophotokatalysator in Wasser – spektroskopische Charakterisierung sowie erste Energietransfer- und Photoredoxkatalyse eines wasserlöslichen TADF-Emitters

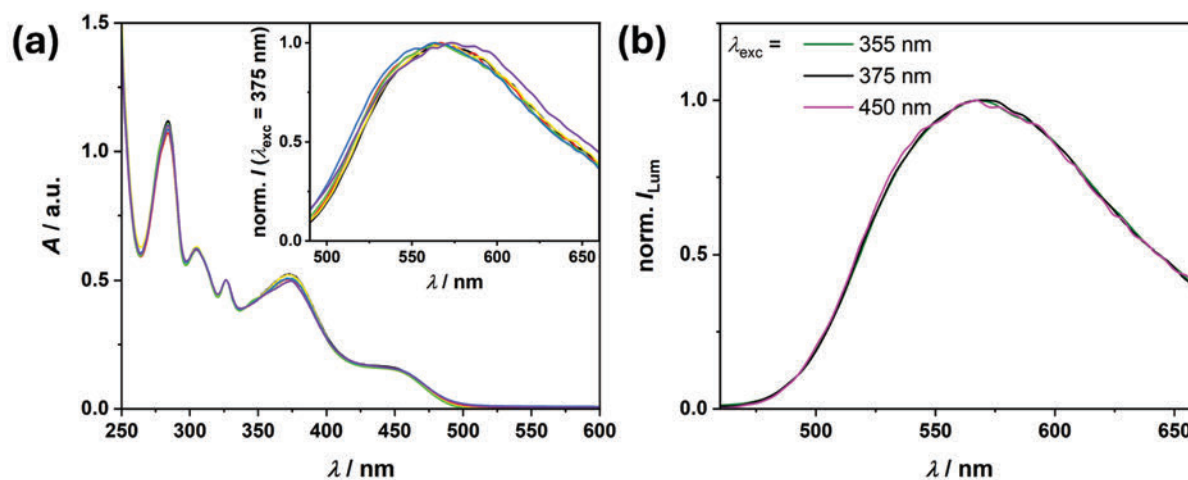


Abbildung 5.29: (a) Absorptionsspektren des wasserlöslichen TADF-Emitters $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ ($30\ \mu\text{M}$) in reinem Wasser (schwarz), in $0.1\ \text{M}\ \text{HCl}_{(\text{aq})}$ (pH 1), in $0.1\ \text{M}\ \text{NaH}_2\text{PO}_4_{(\text{aq})}$ (pH 4), in $0.1\ \text{M}\ \text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4_{(\text{aq})}$ (pH 7), in $0.1\ \text{M}\ \text{Na}_2\text{HPO}_4_{(\text{aq})}$ (pH 10) und in $0.1\ \text{M}\ \text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (pH 13). Im Einschub sind die jeweiligen normierten Emissionsspektren der Argon-gesättigten Lösungen nach Anregung bei 375 nm zusammengestellt. (b) Emissionsspektren von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ in Argon-gesättigtem Wasser nach Anregung bei 355 nm (grün), 375 nm (schwarz) und 450 nm (magenta).

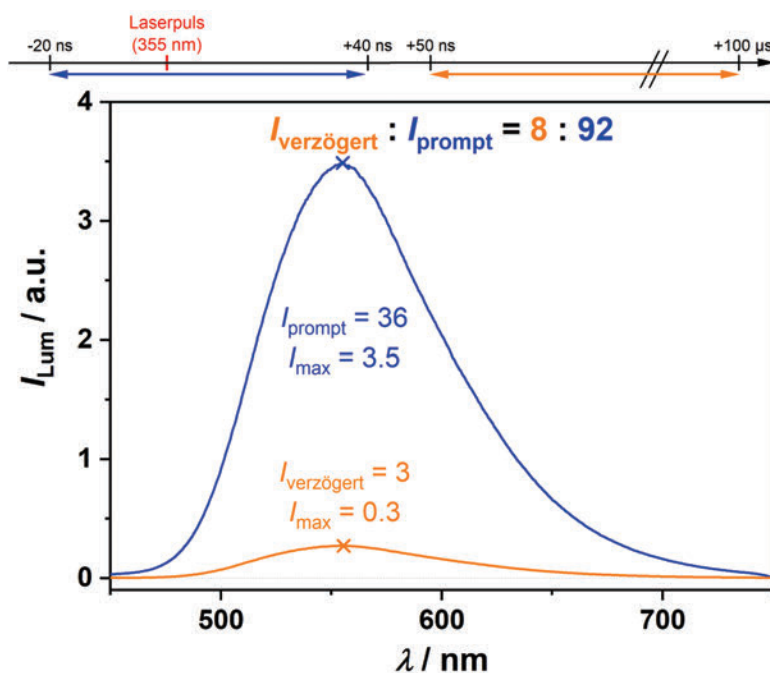


Abbildung 5.30: Zeitlich aufgelöste Emissionsspektren von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ ($30\ \mu\text{M}$) nach 355 nm-Laserpulsanregung in Argon-gesättigtem Wasser. Das Verhältnis des Integrals des blauen Spektrums (prompte Emission in den ersten 40 ns nach Laseranregung) zum Integral des orangenen Spektrums (verzögerte Emission 50 ns nach Laseranregung) beträgt 92:8.

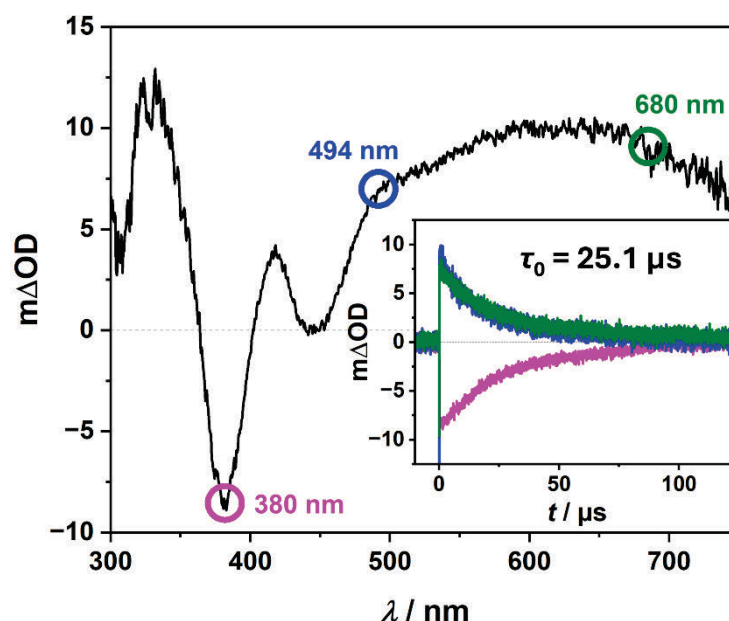


Abbildung 5.31: Transientes Absorptionsspektrum von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ ($30\ \mu\text{M}$) in Argon-gesättigtem Wasser 100 ns nach 355-Laserpulsanregung. Im Einschub sind die zeitlichen Verläufe der Absorption bei 380 nm (magenta), 494 nm (blau) und 680 nm (grün) gezeigt. Der Mittelwert aller drei Lebenszeiten ergibt $25.1\ \mu\text{s}$, was sich mit den TCSPC-Messungen der verzögerten Emission (Abbildung 3.19 des Hauptteils) deckt.

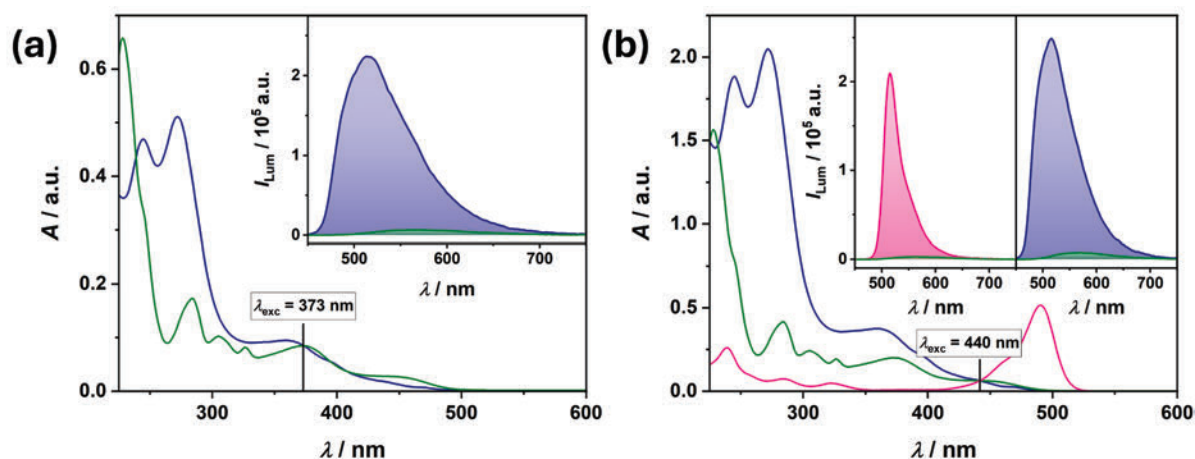


Abbildung 5.32: Absorptions- und Emissionsspektren von Irppy^{3-} (dunkelblau) und $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ (grün) in wässriger, Argon-gesättigter Phosphatpufferlösung (10 mM, pH 7) bzw. von Fluorescein (rosa) in wässriger Argon-gesättigter Natriumhydroxidlösung (100 mM) zur Bestimmung der Emissionsquantenausbeute des wasserlöslichen TADF-Emitters. Die Lösungen wurden bei 373 nm (a) und 440 nm (b) angeregt und eine mittlere Emissionsquantenausbeute von 0.03 berechnet. Die relative Abweichung der einzelnen Messungen betrug unter 2%. Als Referenzemissionsquantenausbeute wurden 0.729 für Irppy^{3-} ^[179] und 0.9 für Fluorescein^[319] verwendet.

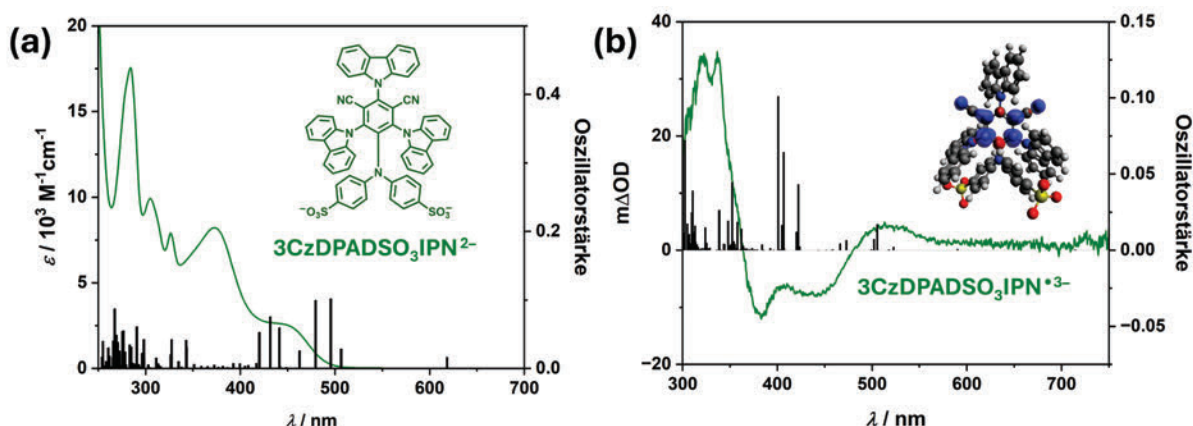


Abbildung 5.33: DFT-berechnete Absorptionsspektren des Grundzustands von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ (a) und dessen Radikalanions (b) mit dem Funktional B3LYP auf der Basis von def2-SVP. Das transiente Absorptionsspektrum in (b) wurde nach reduktivem Löschen des $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ ($30 \mu\text{M}$) mit 3 mM Natriumascorbat zwei Mikrosekunden nach 355-nm-Laserpulsanregung in Phosphat-gepufferter wässriger Lösung (pH 7) aufgenommen.

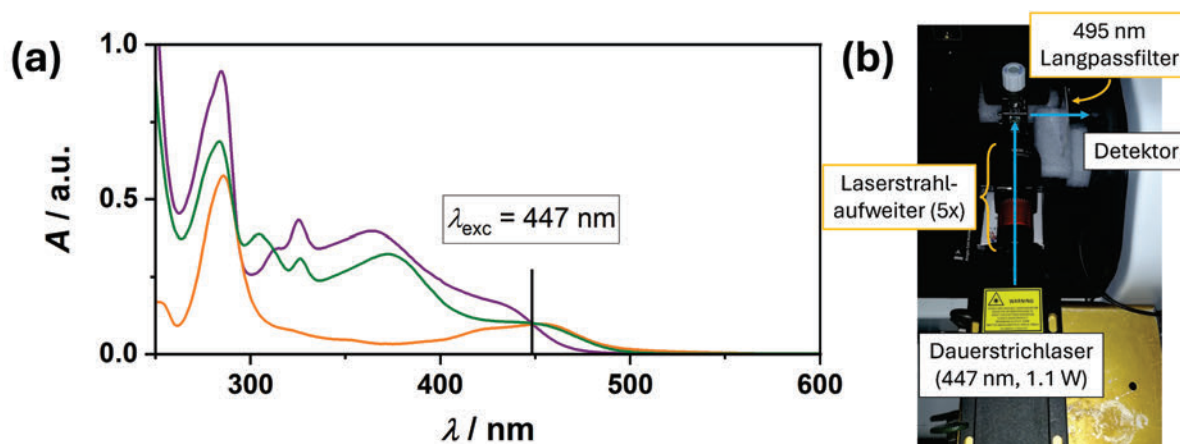


Abbildung 5.34: Absorptionsspektren (a) und Aufbau (b) der in Abbildung 3.21 des Hauptteils beschriebenen Photostabilitätsmessungen von 4CzIPN in Acetonitril bzw. $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Wasser.

Für die Messung der Photostabilität in Abbildung 3.21 des Hauptteils wurden Lösungen von 4CzIPN in Acetonitril bzw. $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Wasser mit gleicher optischer Dichte bei der Anregungswellenlänge ($A_{447 \text{ nm}} = 0.1$) angesetzt (Abbildung 5.34 (a)). Es wurden jeweils drei Milliliter der Lösung in eine Küvette überführt und mit Argon gesättigt. Die Messung verlief über eine externe Anregung mit einem 447 nm-Dauerstrichlaser bei 1.1 W Leistung am Perkin Elmer FL-6500 Spektrometer. Zur gleichmäßigen Ausleuchtung des Küvettenvolumens wurde ein Laserstrahlaufweiter von ThorLabs eingesetzt und zur Vermeidung von Streustrahlung ein 495 nm-Langpassfilter vor dem Detektor positioniert (Abbildung 5.34 (b)). Die emittierten Photonen (#em. Photonen) können nach Formel (20) über die Leistung P des Dauerstrichlasers, des Zeitintervalls Δt und der Wellenlängenenergie E berechnet werden. In Verbindung mit der Intensitätsabnahme beim Durchstrahlen der Küvette nach Lambert-Beer^[320] ermöglicht dies die Bestimmung der Anzahl der absorbierten Photonen (#absorb. Photonen, Formel (21)).

$$\# \text{em. Photonen} = \frac{P \cdot \Delta t}{E(\lambda = 447 \text{ nm})} \quad (20)$$

$$\# \text{absorb. Photonen} = \frac{\# \text{em. Photonen} \cdot (1 - I)}{N_A} \quad (21)$$

Die zur Berechnung der Zersetzungsquantenausbeute $\Phi_{\text{Zersetzung}}$ benötigte Anzahl zersetzter Photosensibilisatormoleküle ($\# \text{zersetzte PS Moleküle}$, Formel (14)) ergibt sich als Produkt der Anzahl Startmoleküle und der Intensitätsdifferenz.

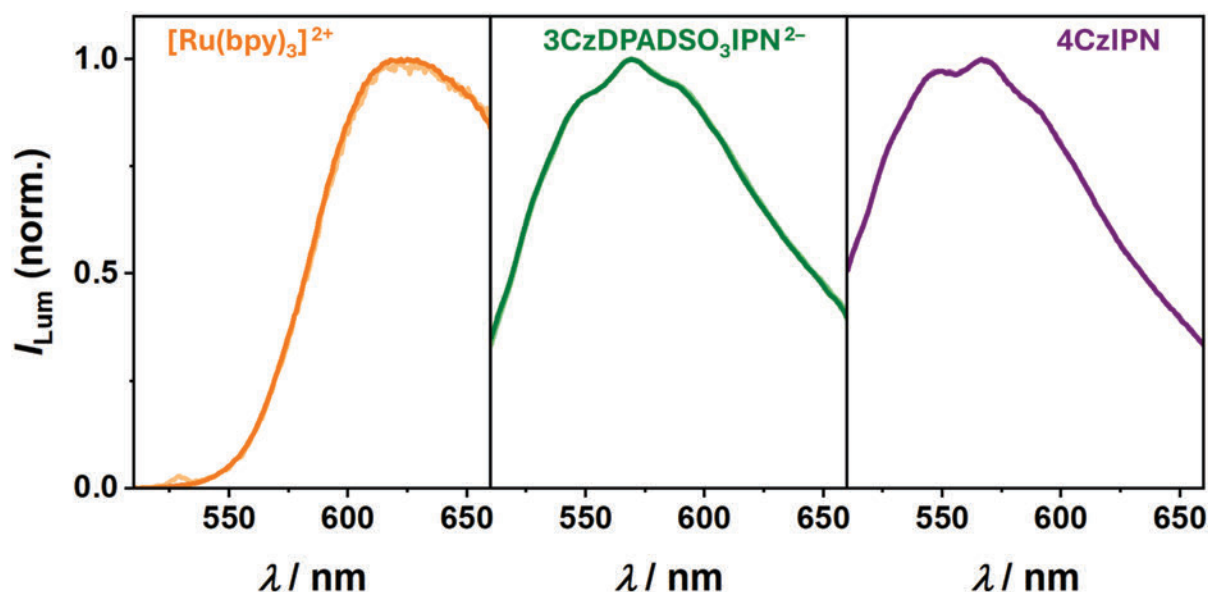


Abbildung 5.35: Normierte Emissionsspektren ($\lambda_{\text{exc}} = 447 \text{ nm}$) vor (dunklerer Farbton) und nach (hellerer Farbton) der in Abbildung 3.21 des Hauptteils beschriebenen Photostabilitätsmessungen von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (orange) und $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ (grün) in Wasser bzw. 4CzIPN in Acetonitril (lila).

Im Rahmen der Photoisomerisierung von *trans*-3-Fluorzimtsäure mit $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ als Photokatalysator wurde auch eine Bestrahlungsreaktion im Grammmaßstab durchgeführt. Hierbei wurden 3.0 g (18 mmol) *trans*-3-Fluorzimtsäure zusammen mit 5.8 mg (5.8 μmol , 3 mol%) $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ in 125 mL wässriger Natriumhydroxidlösung (300 mM) gelöst und mit Argon gesättigt. Unter Rühren wurde die Lösung 90 h mit einer 467 nm-LED bestrahlt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ^{19}F -NMR-Spektren kontrolliert, sodass nach Erreich eines 95:5-*cis:trans*-Verhältnisses die Reaktion beendet wurde. Die Reaktionslösung wurde mit verdünnter Salzsäure auf pH 3 angesäuert und restliches Edukt sowie Photokatalysator filtriert. Weiteres Ansäuern der Mutterlauge auf pH 1 führte zu einem farblosen Niederschlag (*cis*-3-Fluorzimtsäure), welcher ebenfalls filtriert wurde. Nach dem Trocknen im Exsikkator über Calciumchlorid wurden 893 mg (5.4 mmol) Produkt erhalten (30% der Theorie). Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^[321]

$\text{C}_9\text{H}_6\text{FO}_2^-$ (165.1 g mol^{-1}):

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, D_2O): δ [ppm] = 7.34 – 7.25 (m, 1H), 7.19 – 7.08 (m, 2H), 7.03 – 6.94 (m, 1H), 6.43 (d, $J=12.6$, 1H), 6.05 (d, $J=12.6$, 1H).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\} \text{NMR}$ (376 MHz, D_2O): δ [ppm] = –114.4.

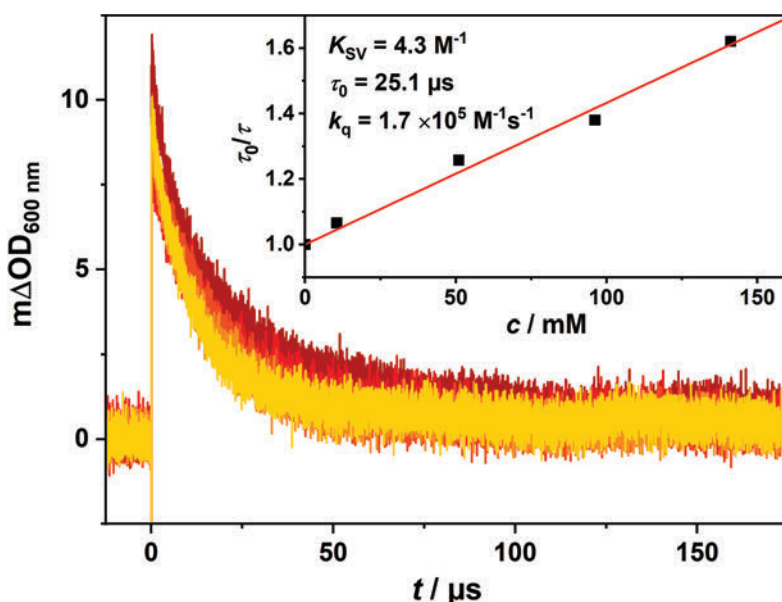


Abbildung 5.36: Zeitlicher Verlauf der transienten Absorption von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ ($22 \mu\text{M}$) bei 600 nm mit zunehmender Konzentration von *cis*-3-Fluorzimtsäure (rot → gelb). Es wurde eine 150 mM $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ -Lösung nach Argon-Sättigung mit 355 nm-Laserpulsen (15 mJ) angeregt. Im Einschub ist die zugehörige Stern-Volmer-Analyse gezeigt.

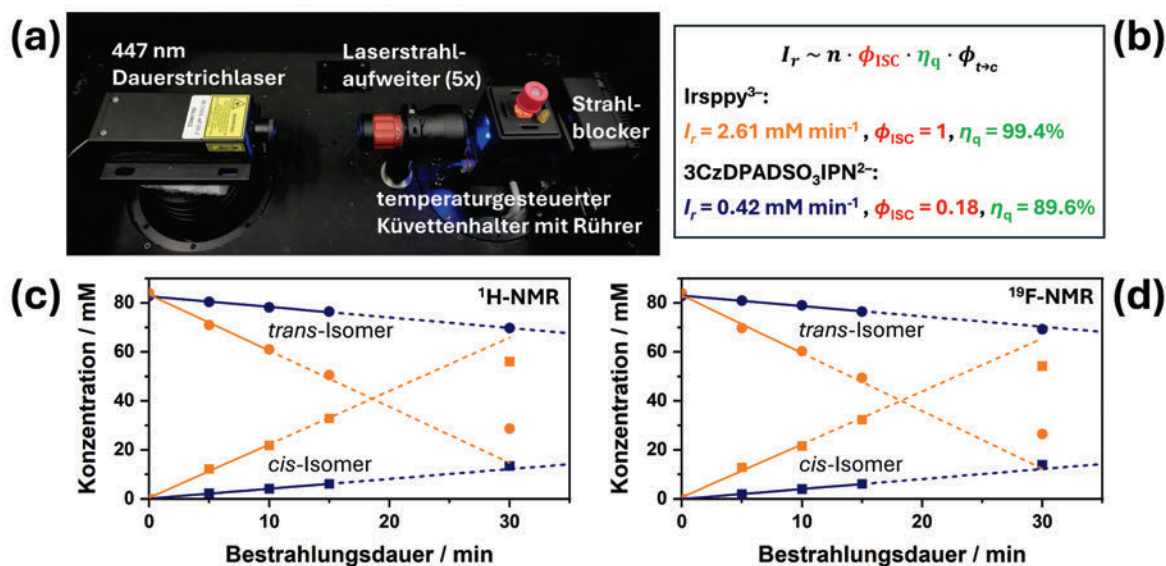


Abbildung 5.37: (a) Apparativer Aufbau der chemischen Aktinometrie für Abbildung 3.22 des Hauptteils. (b) Parameter die zur Bestimmung der ISC-Quantenausbeute Φ_{ISC} von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ mithilfe von Irspyy^{3-} als Referenz benötigt bzw. errechnet wurden. Die Löscheffizienz η_q bezieht sich auf die *trans*-3-Fluorcinnamat-Konzentration (80 mM) in der Argon-gesättigten 200 mM $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ -Lösung. Bei der Isomerisierungsrate I_r handelt es sich um die aus Abbildungsteil (c) und (d) gemittelte Zerfallsrate der *trans*-3-Fluorcinnamat und Bildungsrate des *cis*-Isomers. Die Konzentrationen wurde mittels Natriumacetat und Natriumtrifluoracetat als interne Standards bestimmt.

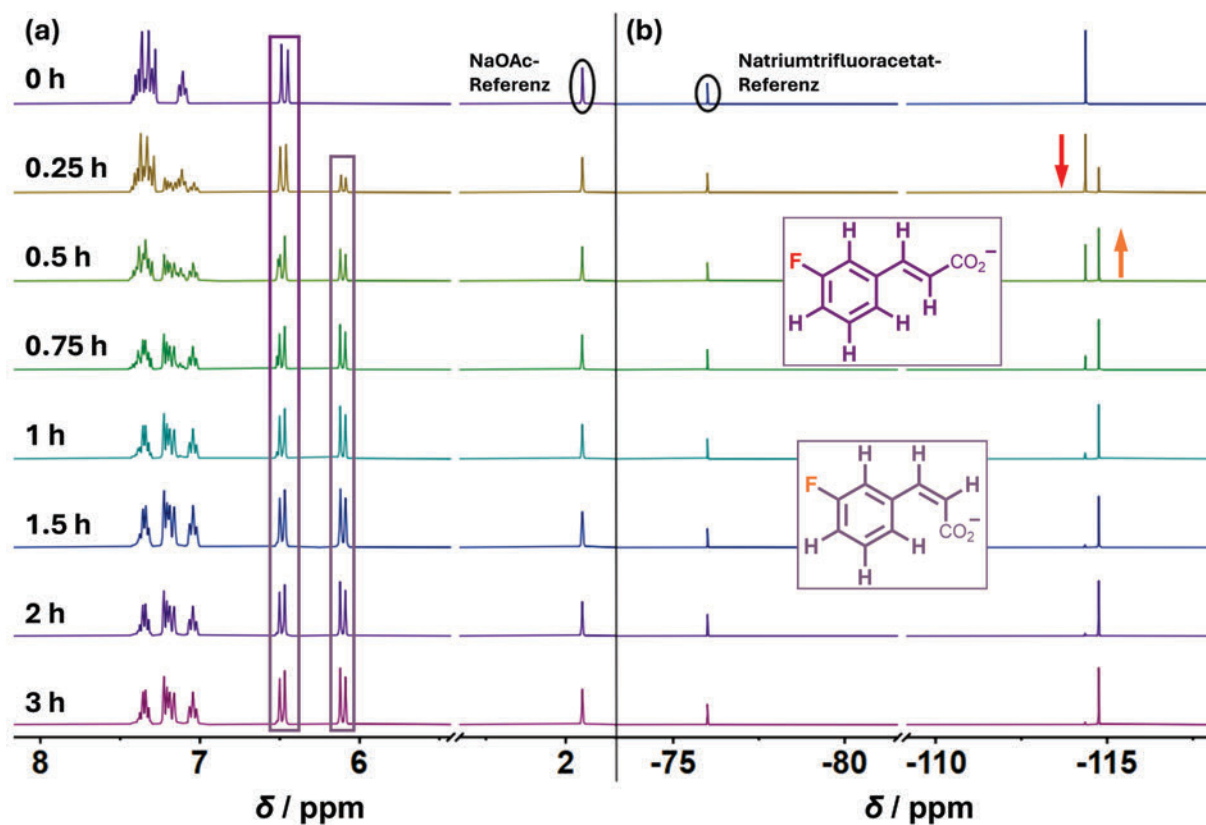


Abbildung 5.38: Mit 0.1 mol% 3CzDPADSO₃IPN²⁻ sensibilisierte Photoisomerisierung von 100 mM trans-3-Fluorcinnamat in Argon-gesättigter, wässriger Natriumhydroxidlösung (200 mM). Gezeigt sind die ^1H - (a) und ^{19}F -NMR-Spektren (b) der mit Natriumacetat und Natriumtrifluoracetat als interne Referenz versetzten Lösung vor und nach bestimmten Zeitintervallen während der LED-Bestrahlung (467 nm). Aus diesen Spektren ergibt sich eine Isomerenverhältnis von 95:5 zugunsten des cis-Derivats. Weitere Informationen sind der Abbildung 3.22 des Hauptteils zu entnehmen.

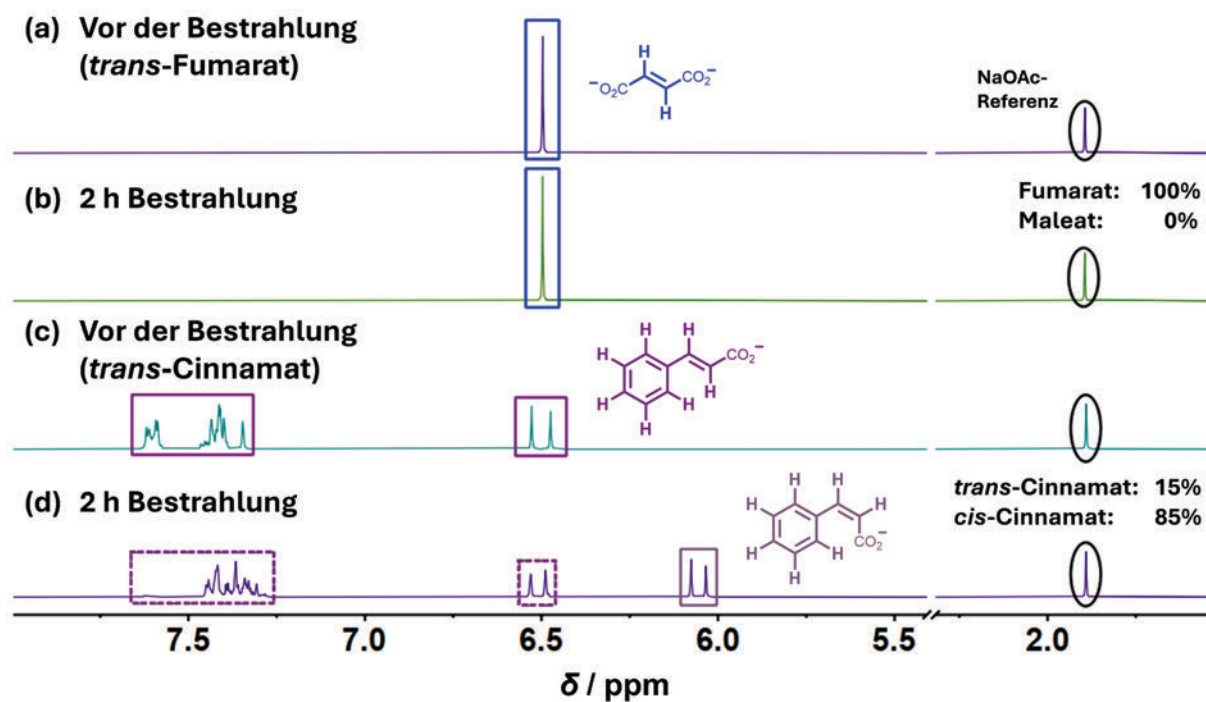


Abbildung 5.39: Mit 0.1mol% $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ sensibilisierte Photoisomerisierungen von 30 mM Fumarat (a, b) und 30 mM Cinnamat (c, d) in Argon-gesättigter, wässriger $\text{NaOD}_{(\text{aq})}$ -Lösung (70 mM). Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren der mit Natriumacetat als interne Referenz versetzten Lösungen vor und nach der LED-Bestrahlung (467 nm). Die prozentualen Anteile am jeweiligen Isomer sind als Verhältnis der jeweiligen Protonensignale angegeben.

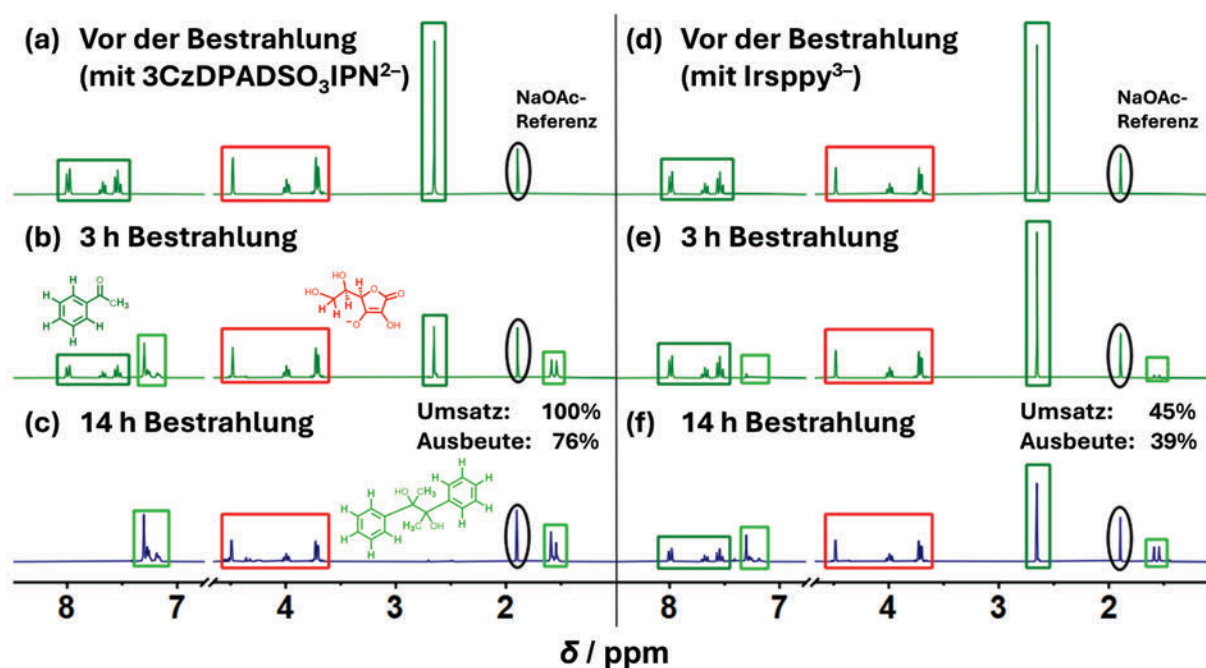


Abbildung 5.40: Photokatalytische Reduktion von Acetophenon in Argon-gesättigtem Wasser. Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren mit vorgenommener Zuordnung der Signale und Auswertung über das NaOAc-Referenzsignal (5 mM, drei Wasserstoffatome) der Abbildung 3.23 nach (a und b) des Hauptteils. Zeile (a und d) zeigen die Reaktionslösung aus 15 mM Acetophenon, 0.2 mol% $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ (a) bzw. Irspdy^{3-} (d), 20 mM Natriumascorbat und 5 mM Natriumacetat in 10 mM wässriger Phosphatpufferlösung (pH 7) vor dem Anschalten der 440 nm-LED. Die weiteren NMR-Spektren zeigen die Reaktionslösung nach drei und 14 Stunden Bestrahlung in Gegenwart von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ (b, c) oder Irspdy^{3-} (d, e). Der jeweilige Umsatz an Acetophenon und die Ausbeute des Dimers 2,3-Diphenylbutan-2,3-diol ist in Abhängigkeit zur Anfangskonzentration des Acetophenons vor der Bestrahlung gegeben.

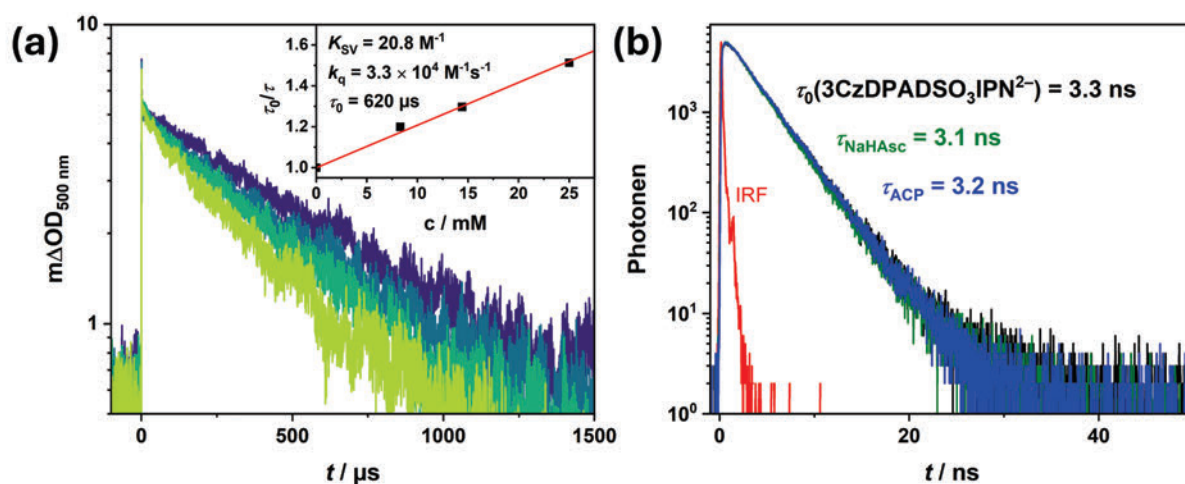


Abbildung 5.41: (a) Zeitlicher Verlauf der transienten Absorption des Radikalanions von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ (25 μM) nach reduktivem Löschen mit 3 mM Natriumascorbat in Gegenwart von Acetophenon bei 550 nm. Die Argon-gesättigte 10 mM wässrige Phosphatpufferlösung (pH 7) wurde mit einem 355 nm-Laserpuls angeregt. Im Einschub ist die zugehörige Stern-Volmer-Analyse gezeigt. (b) TCSPC-Messungen des $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ (20 μM) in Argon-gesättigter Phosphatpufferlösung (pH 7) nach Anregung bei 375 nm ohne (schwarz) und mit 10 mM Natriumascorbat (grün) bzw. 10 mM Acetophenon (blau). Das Löschen des Singulettzustands des Photosensibilisators ist vernachlässigbar.

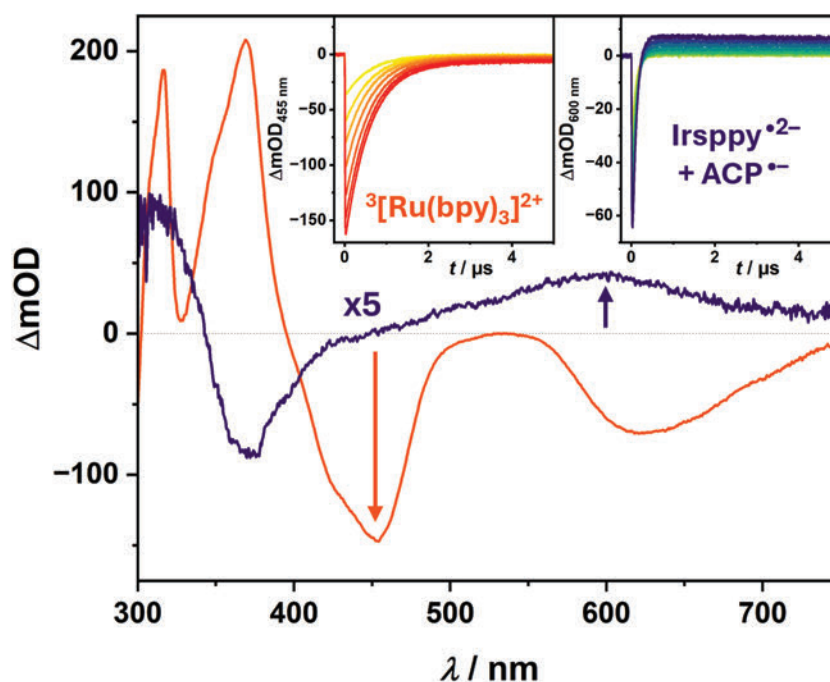


Abbildung 5.42: Transiente Absorptionsspektren von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in Argon-gesättigter Phosphatpufferlösung (10 mM, pH 7) 50 ns nach 355 nm-Laserpulsanregung (orange) sowie von einer wässrigen Irspyy^{3-} -Acetophenon (3 mM)-Phosphatpufferlösung (10 mM, pH 7) zwei Mikrosekunden nach 355 nm-Laserpulsanregung (dunkelblau). Im Einschub sind die Absorptionskinetiken der Lösungen bei unterschiedlichen Anregungspulsenergien (4 mJ $\rightarrow$ 30 mJ) gezeigt, die zur Bestimmung der Konzentration an oxidiertem Irspyy^{3-} in Abbildung 3.23 (e) des Hauptteils verwendet wurde.

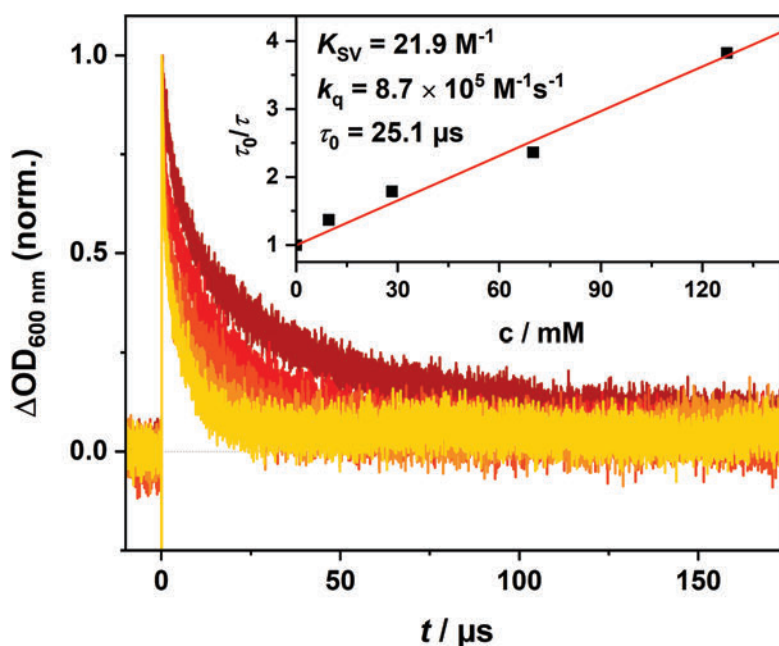
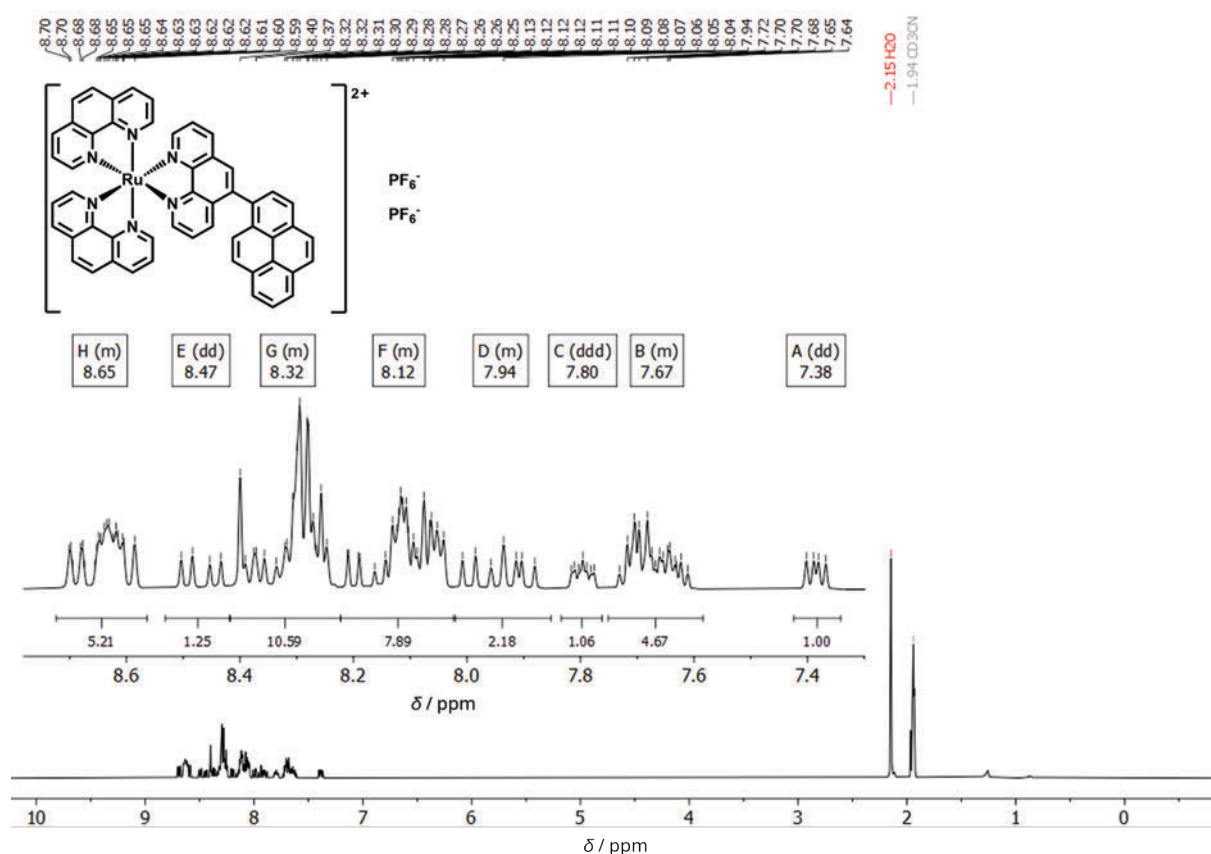
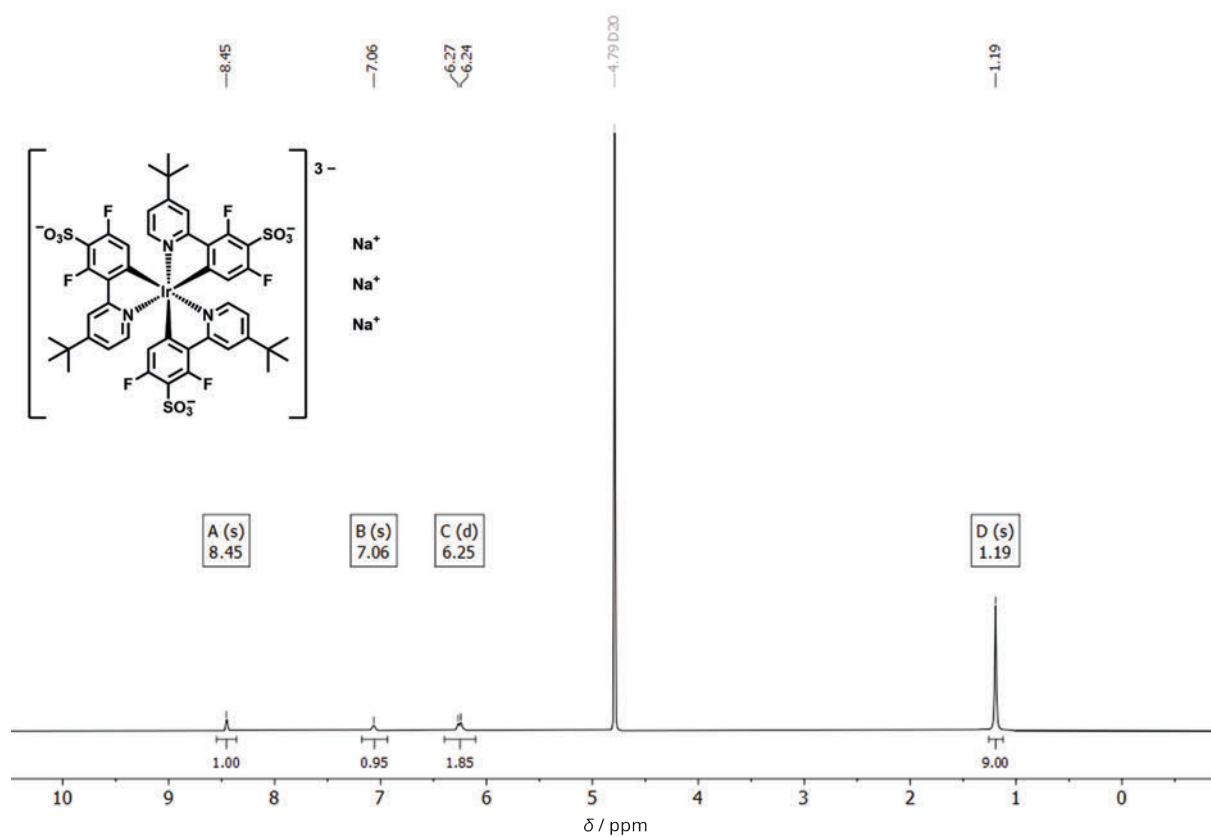


Abbildung 5.43: Zeitlicher Verlauf der normierten transienten Absorption von $3\text{CzDPADSO}_3\text{IPN}^{2-}$ (25 μM) bei 600 nm mit zunehmender Konzentration von 4-Vinylbenzoesäure (rot $\rightarrow$ gelb). Es wurde eine 150 mM $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ -Lösung nach Argon-Sättigung mit 355 nm-Laserpulsen angeregt. Im Einschub ist die zugehörige Stern-Volmer-Analyse gezeigt.

5.4 NMR-Spektren

Abbildung 5.44: 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_3CN) von $[Ru(phen)_2(phenpy)](PF_6)_2$.Abbildung 5.45: 1H -NMR-Spektrum (400 MHz, D_2O) vom Natriumsalz des IrdFtBusppy $^{3-}$.

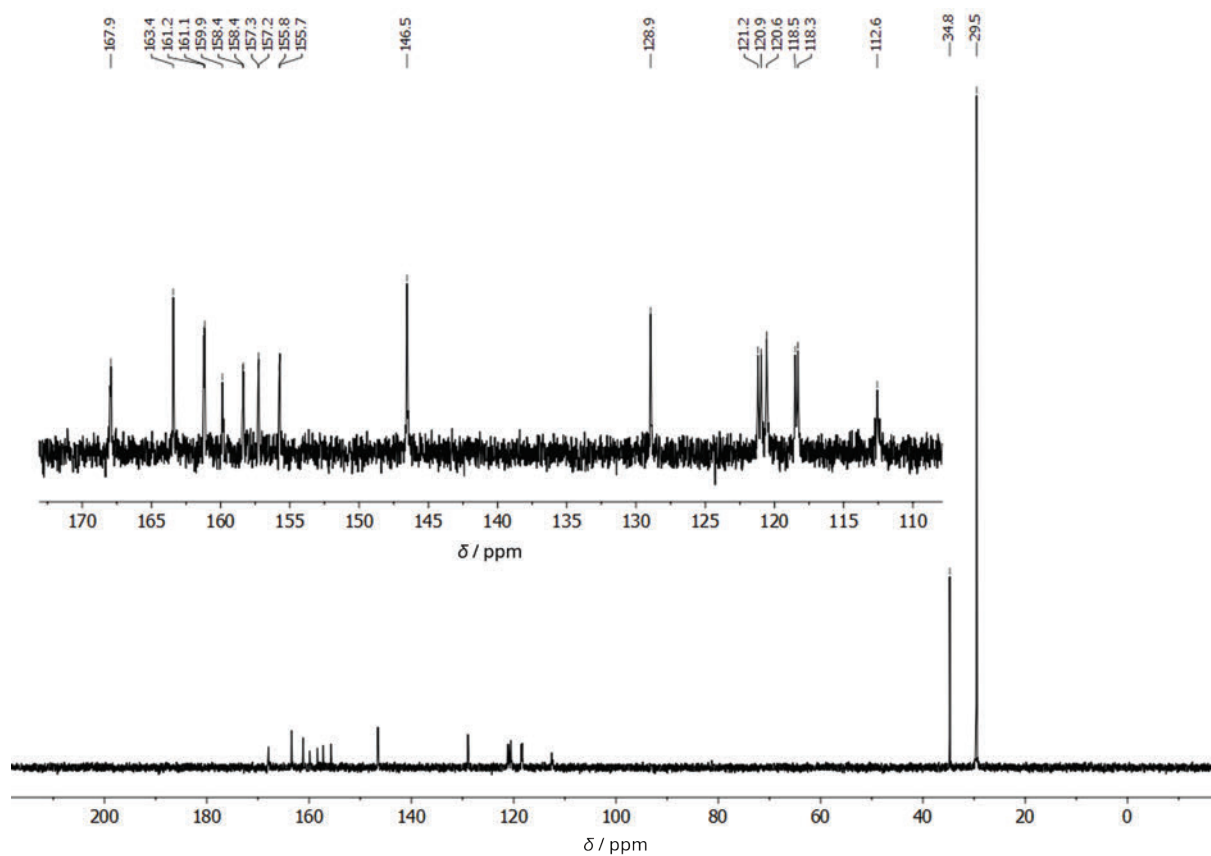


Abbildung 5.46: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, D_2O) vom Natriumsalz des IrdFtBusppy $^{3-}$.

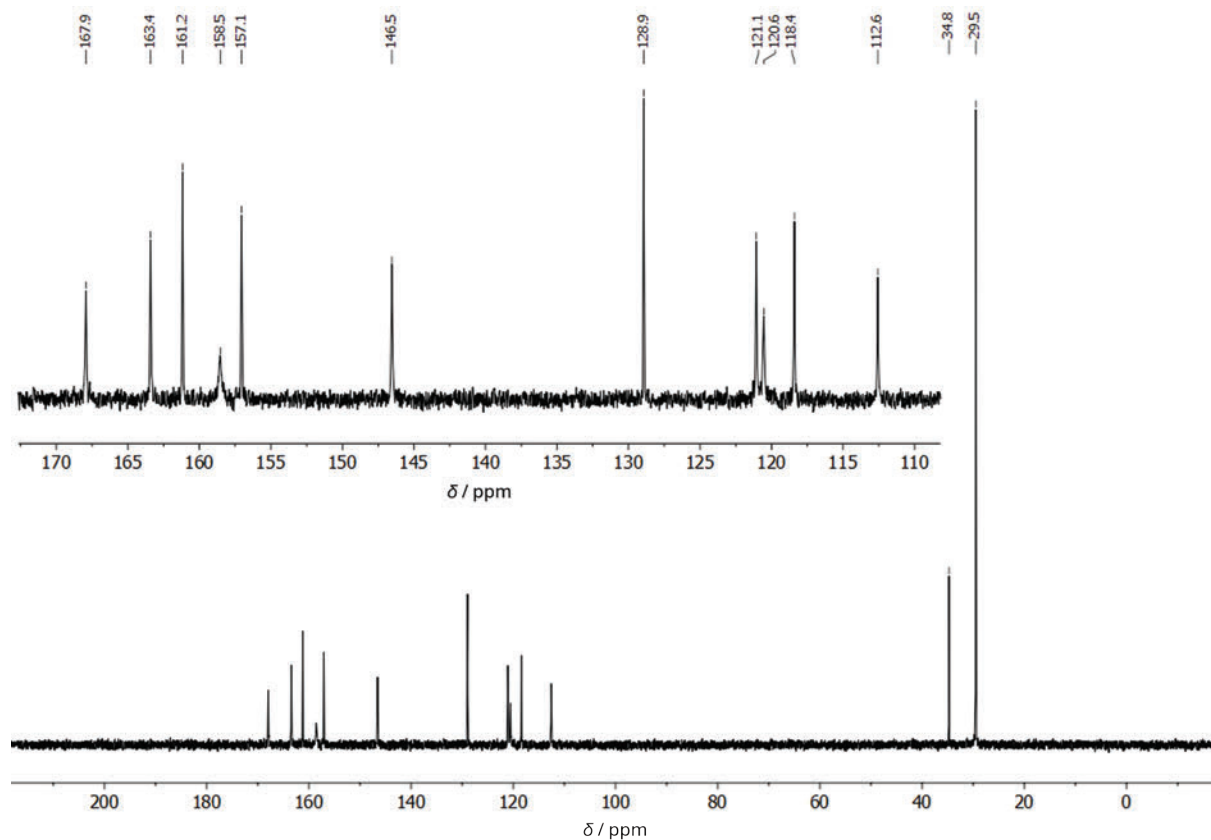


Abbildung 5.47: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}, ^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum (101 MHz, D_2O) vom Natriumsalz des IrdFtBusppy $^{3-}$.

5.4 NMR-Spektren

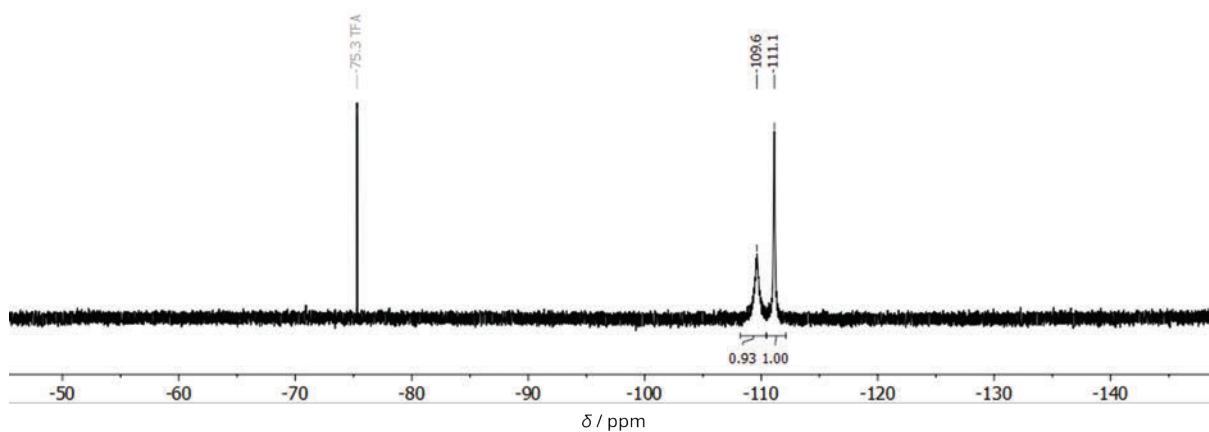


Abbildung 5.48: $^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (376 MHz, D_2O) vom Natriumsalz des IrdFtBusppy $^{3-}$.

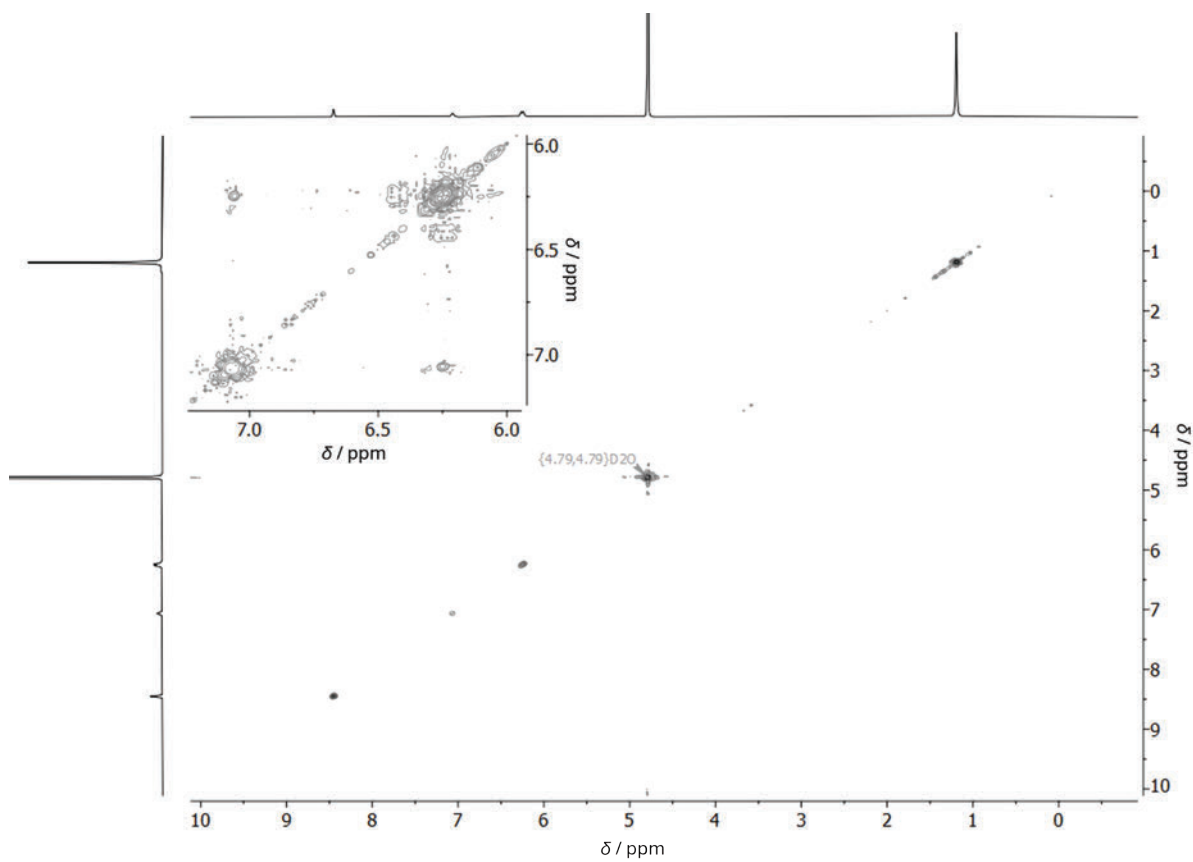


Abbildung 5.49: COSY-NMR-Spektrum (400 MHz, D_2O) vom Natriumsalz des IrdFtBusppy $^{3-}$.

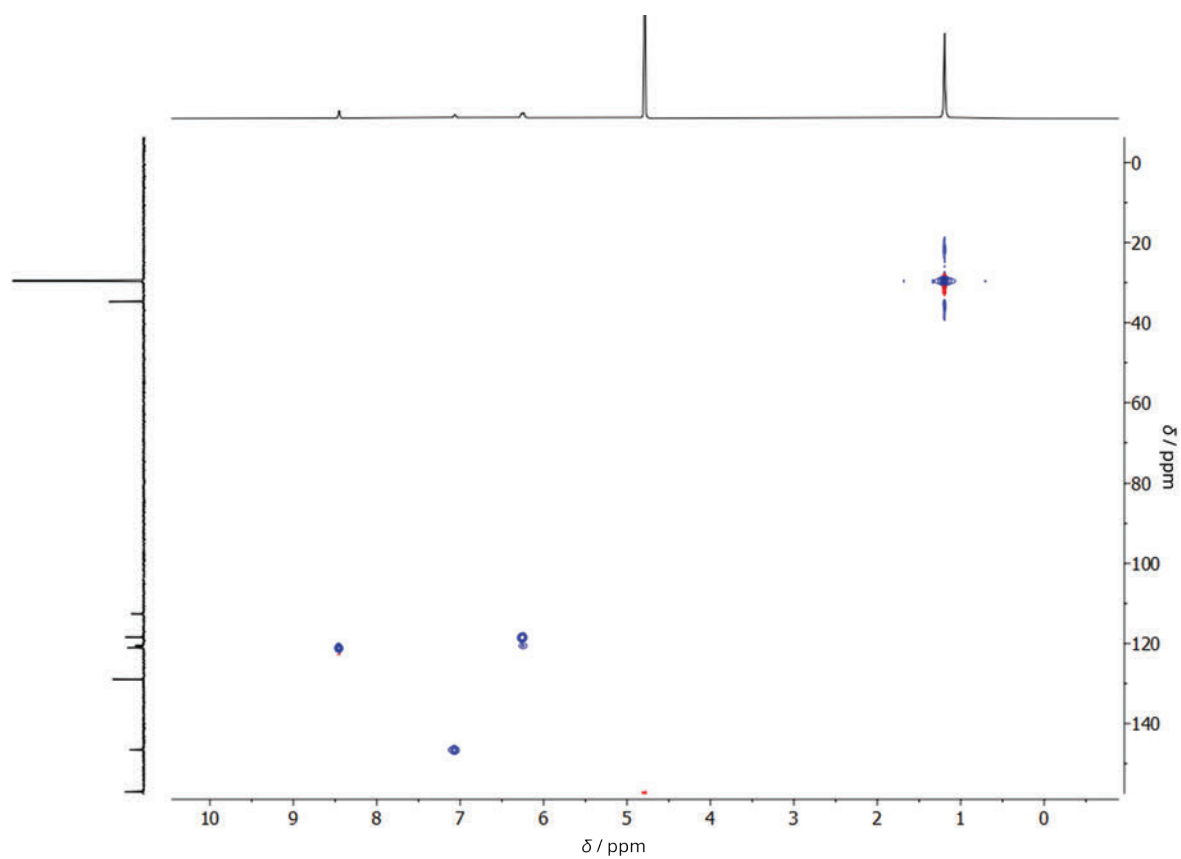


Abbildung 5.50: HSQC-NMR-Spektrum (101 MHz, D_2O) vom Natriumsalz des IrdFtBusppy $^{3-}$.

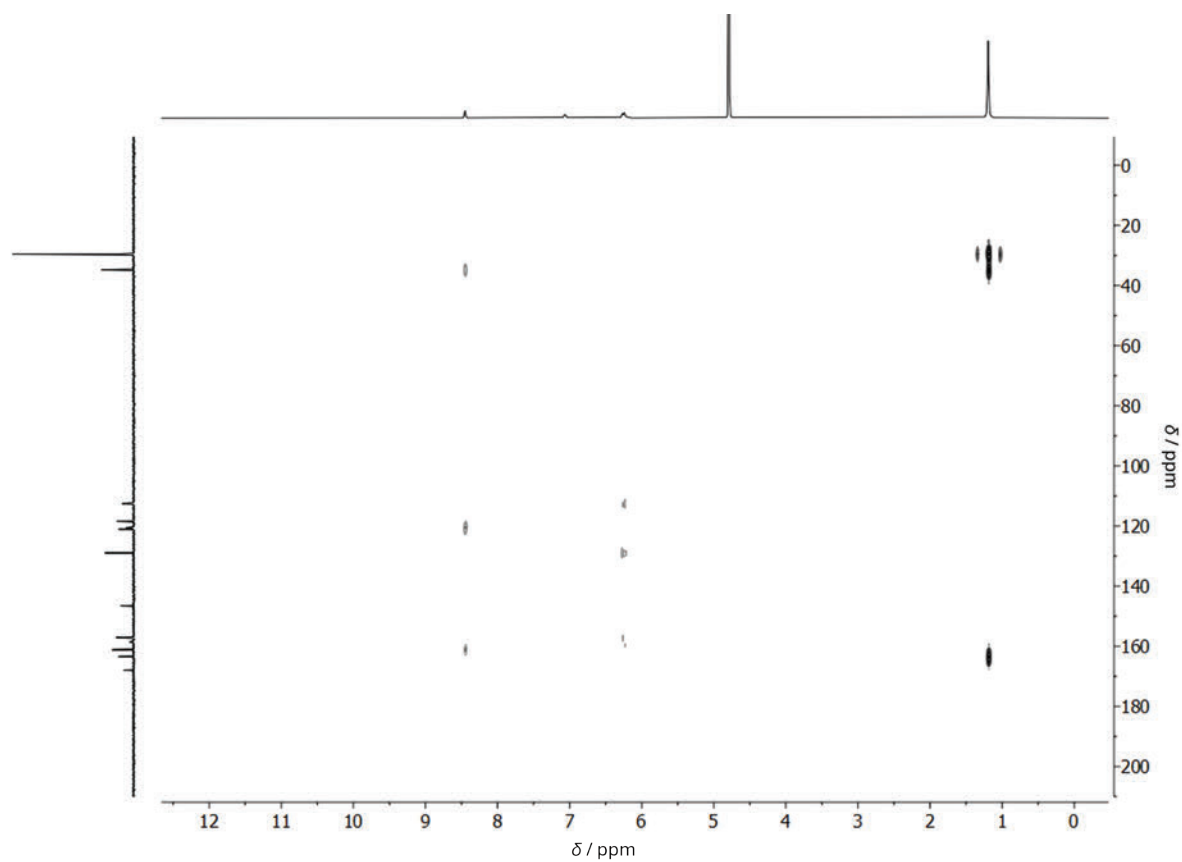


Abbildung 5.51: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (101 MHz, D_2O) vom Natriumsalz des IrdFtBusppy $^{3-}$.

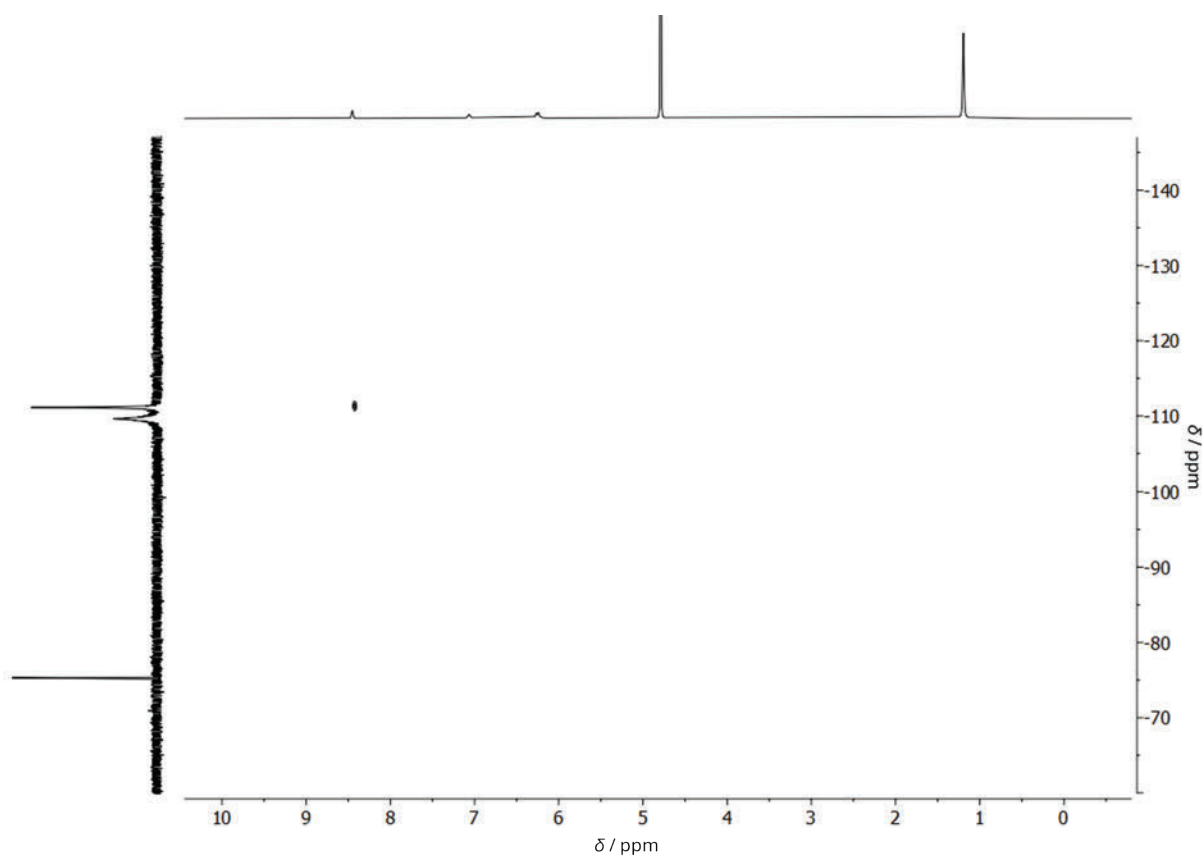


Abbildung 5.52: ^1H - ^{19}F -HMBC-NMR-Spektrum (376 MHz, D_2O) vom Natriumsalz des IrdFtBusppy $^{3-}$.

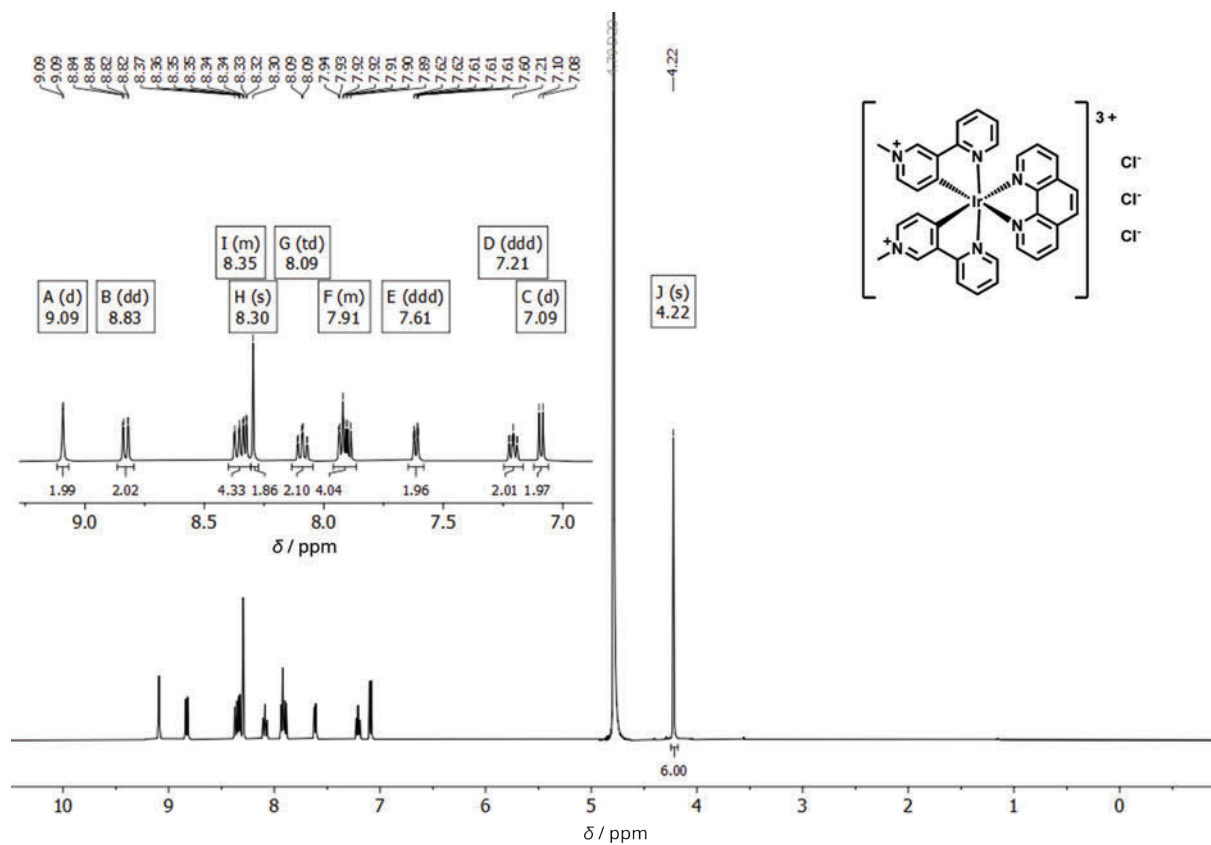


Abbildung 5.53: ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, D_2O) von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$.

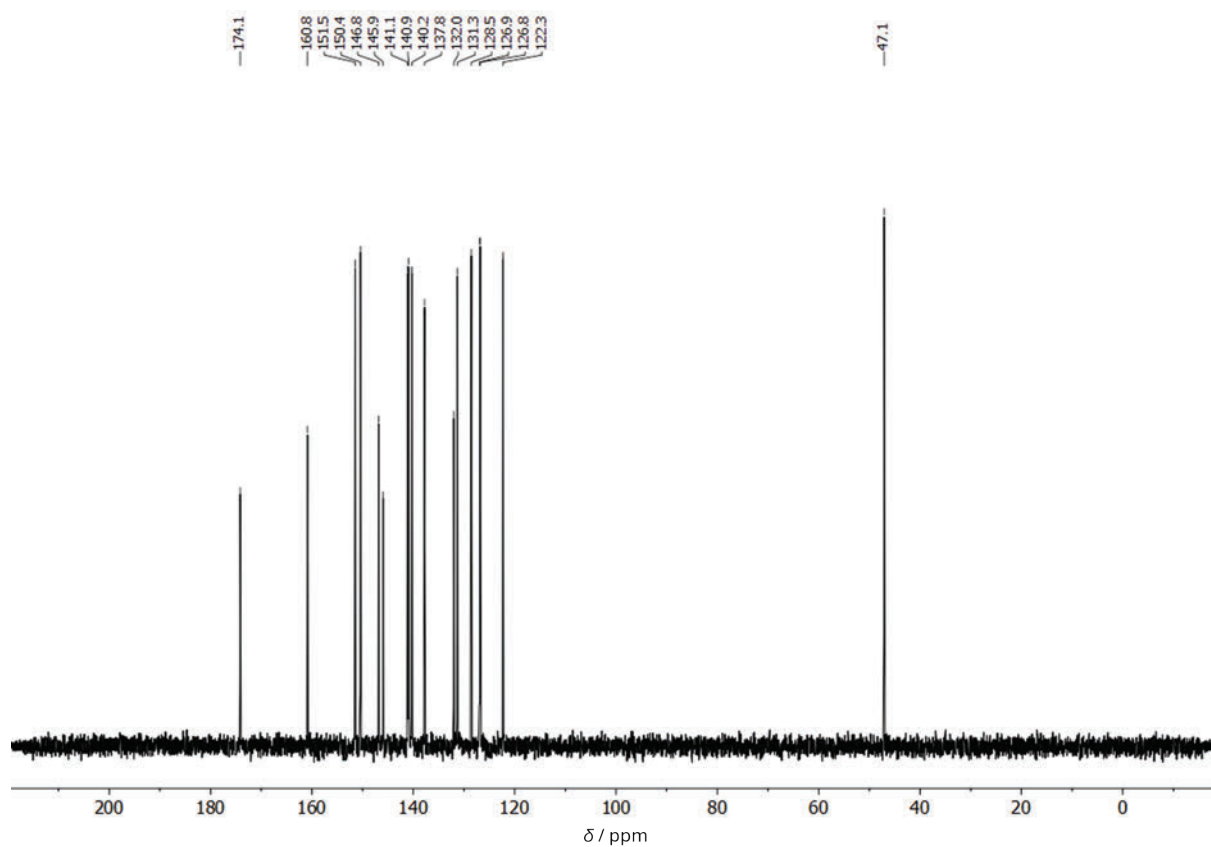


Abbildung 5.54: ^{13}C -NMR-Spektrum (101 MHz, D_2O) von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$.

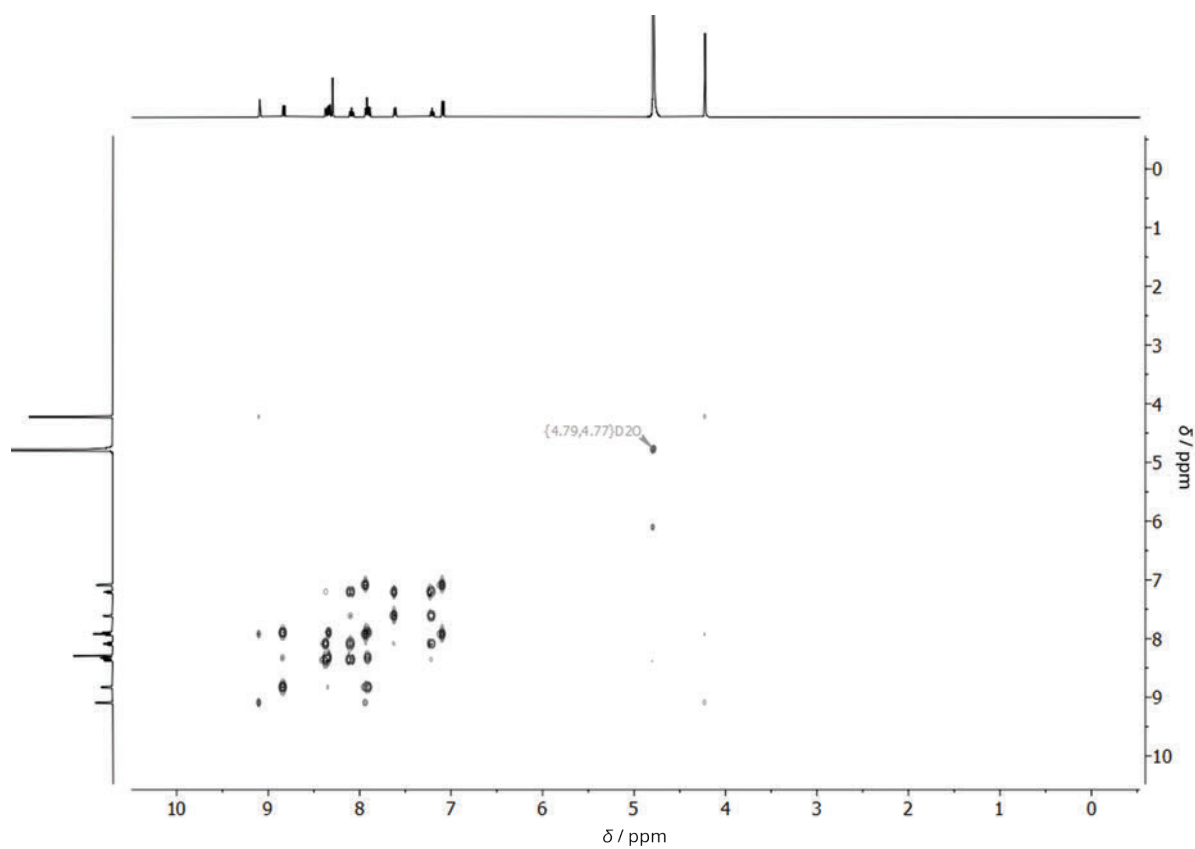


Abbildung 5.55: COSY-NMR-Spektrum (400 MHz, D_2O) von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$.

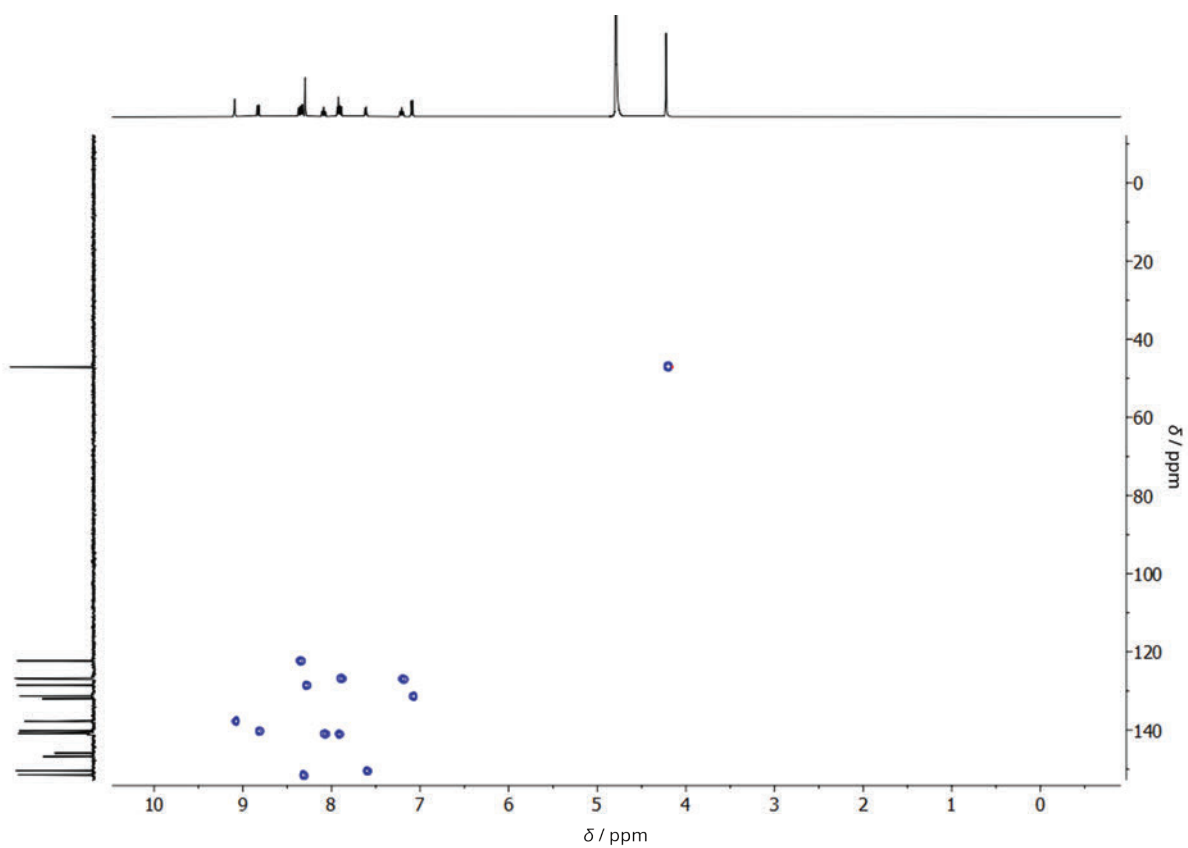


Abbildung 5.56: HSQC-NMR-Spektrum (101 MHz, D_2O) von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$.

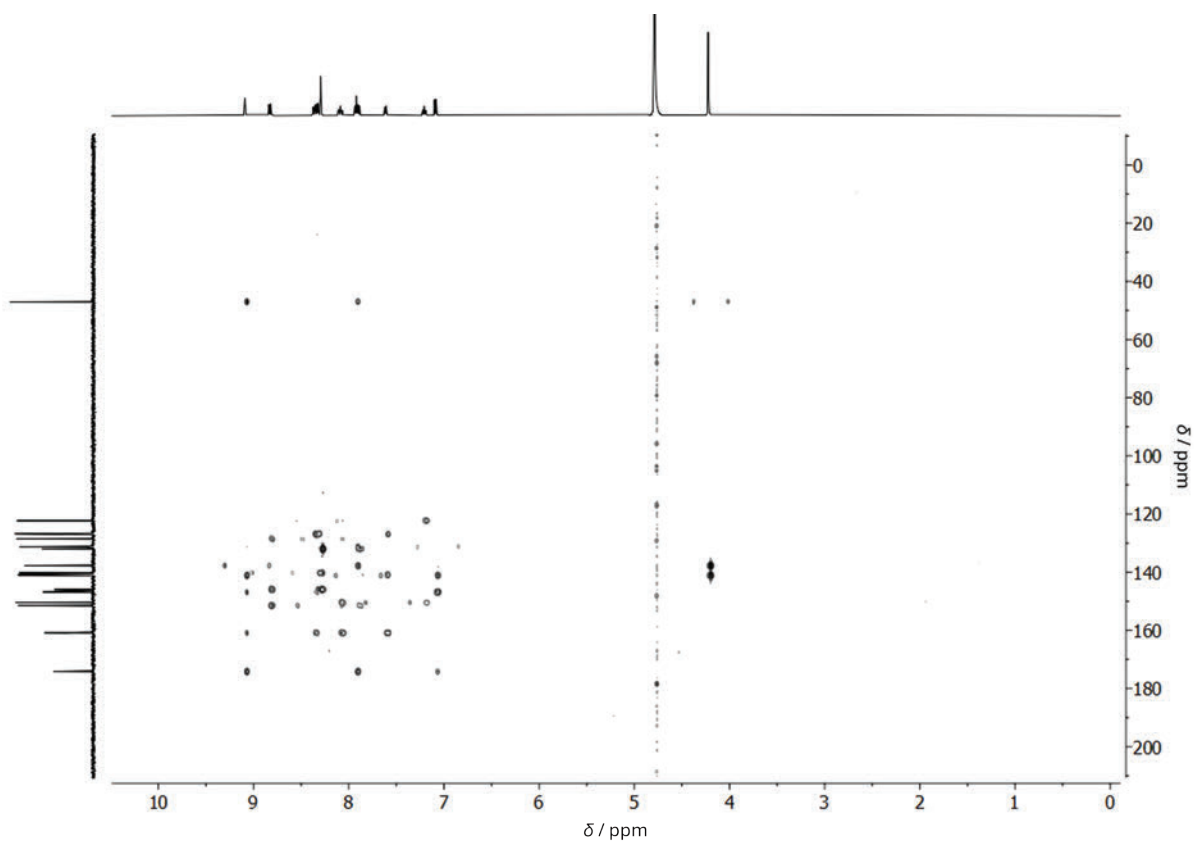


Abbildung 5.57: HMBC-NMR-Spektrum (101 MHz, D_2O) von $[\text{Ir}(\text{mpypy})_2(\text{phen})]\text{Cl}_3$.

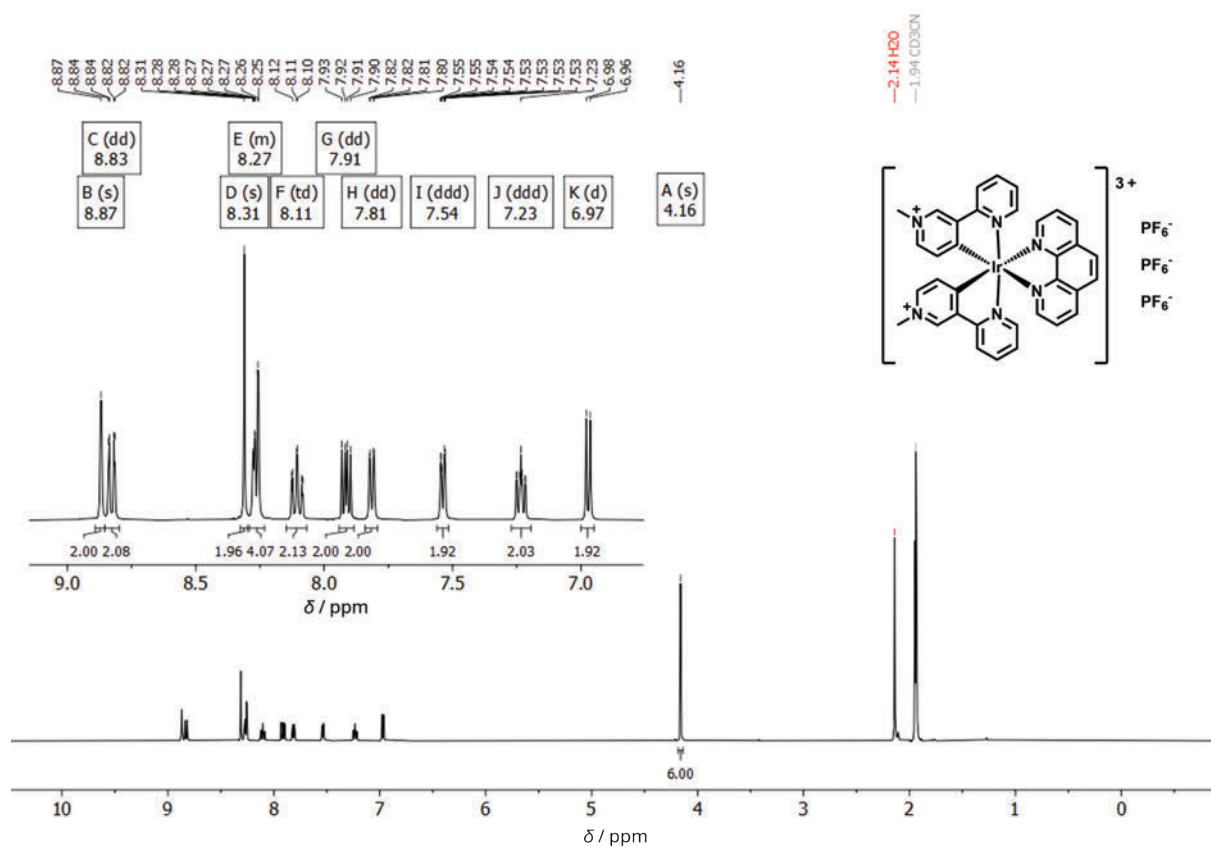


Abbildung 5.58: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CD₃CN) von [Ir(mpyp)₂(phen)](PF₆)₃.

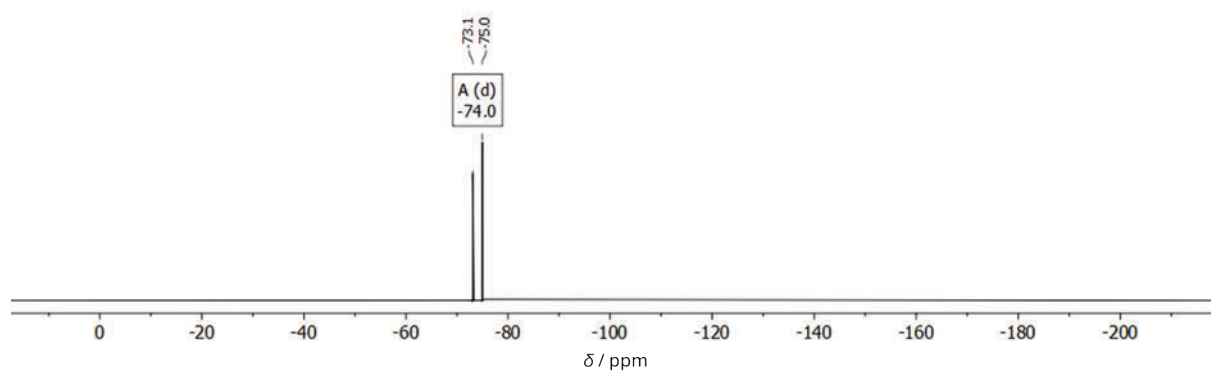


Abbildung 5.59: ¹⁹F-NMR-Spektrum (376 MHz, CD₃CN) von [Ir(mpyp)₂(phen)](PF₆)₃.

5.4 NMR-Spektren

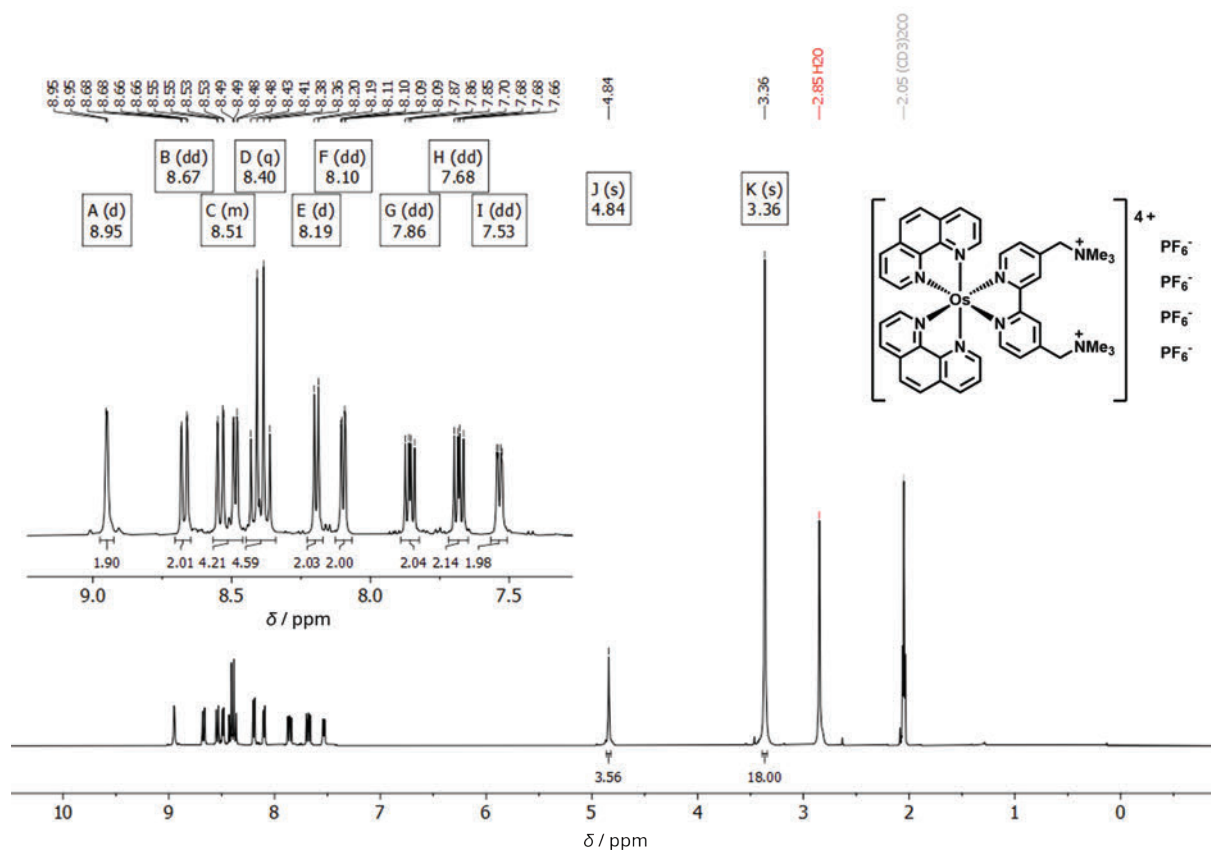


Abbildung 5.60: ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, (CD₃)₂CO) von [Os(phen)₂(tmam)](PF₆)₄.

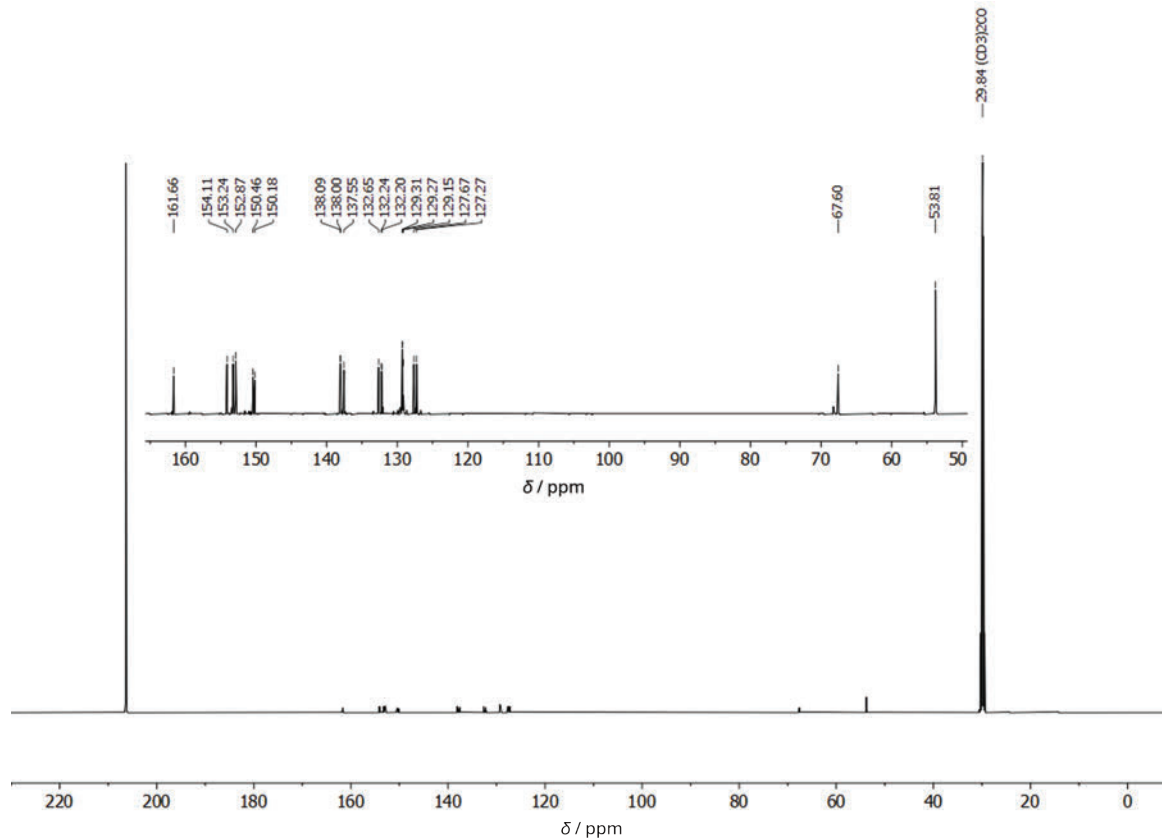


Abbildung 5.61: ¹³C-NMR-Spektrum (151 MHz, (CD₃)₂CO) von [Os(phen)₂(tmam)](PF₆)₄.

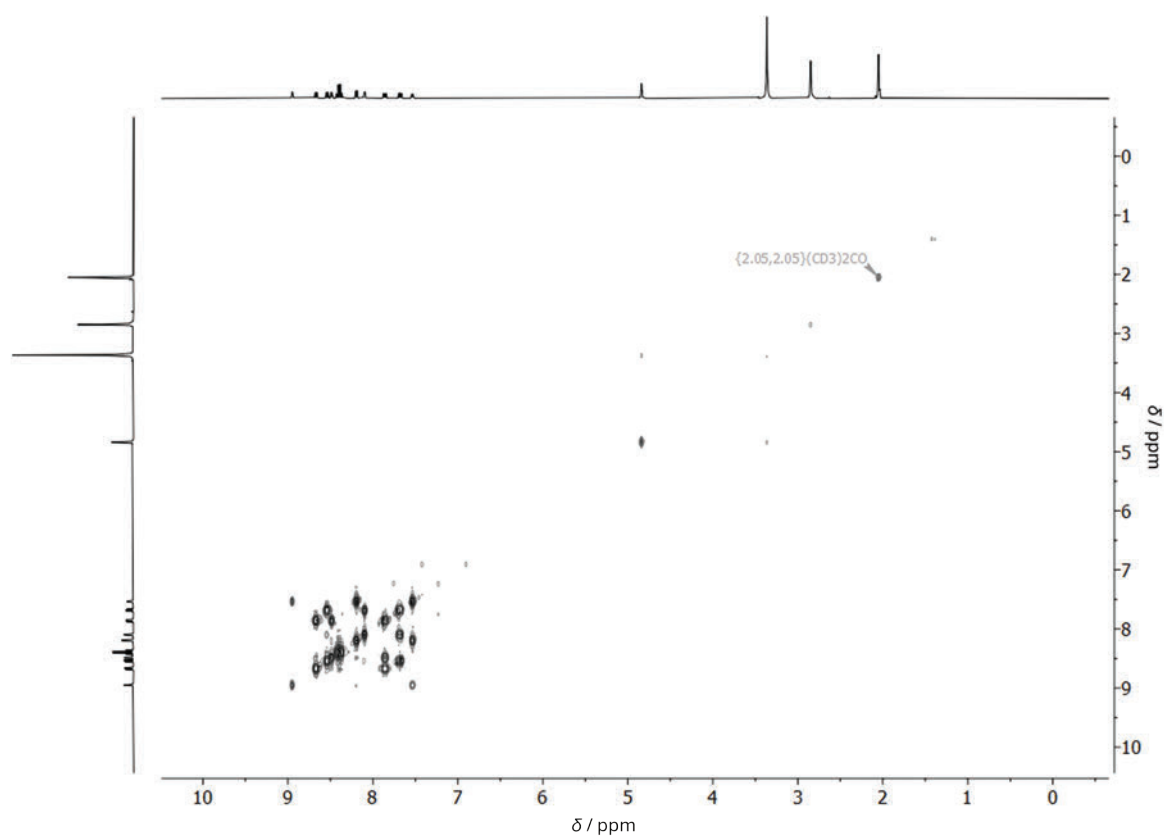


Abbildung 5.62: COSY-NMR-Spektrum (400 MHz, (CD₃)₂CO) von [Os(phen)₂(tmam)](PF₆)₄.

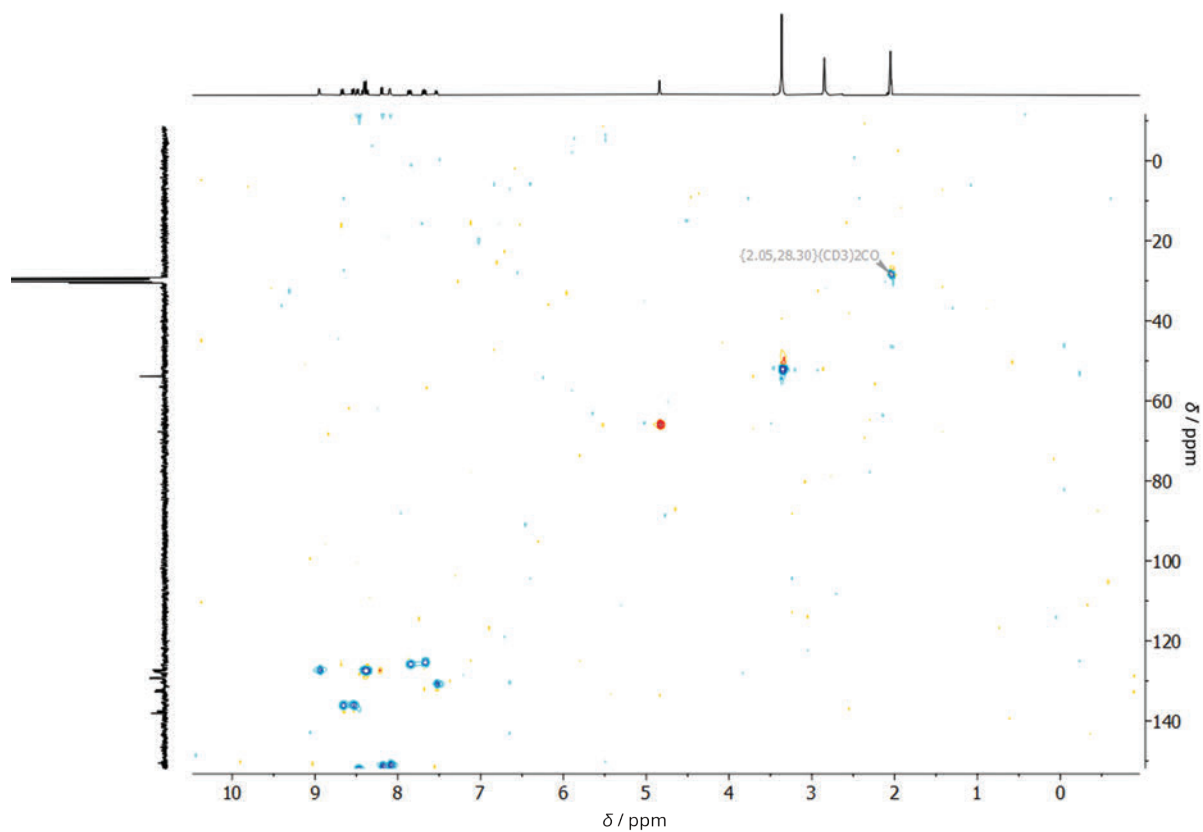


Abbildung 5.63: HSQC-NMR-Spektrum (101 MHz, (CD₃)₂CO) von [Os(phen)₂(tmam)](PF₆)₄.

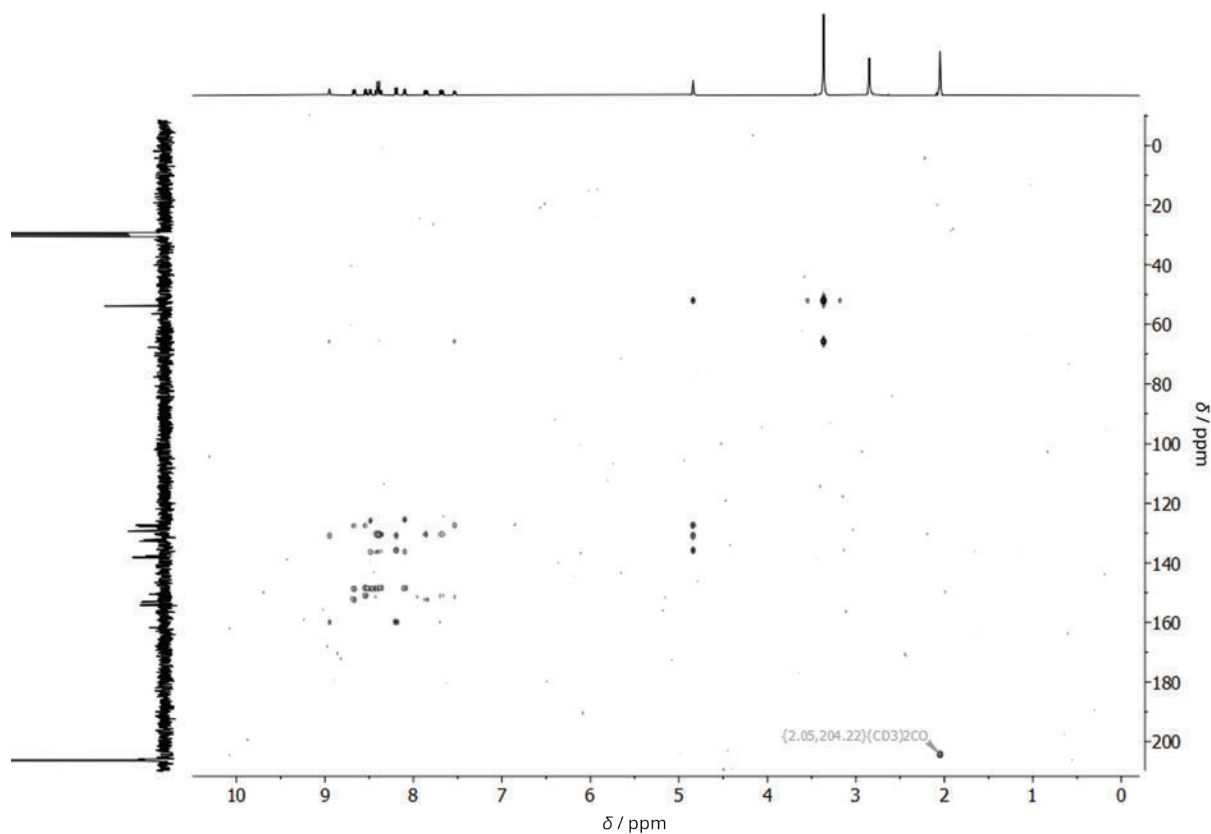


Abbildung 5.64: HMBC-NMR-Spektrum (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$.

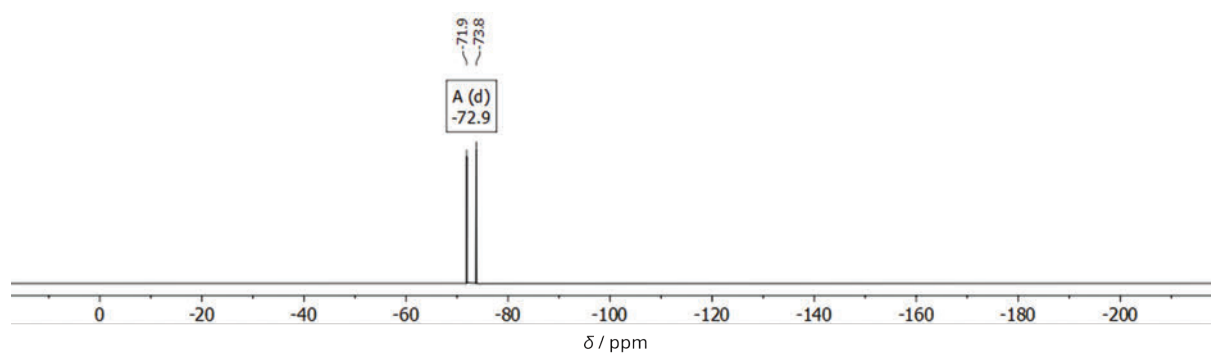


Abbildung 5.65: ^{19}F -NMR-Spektrum (376 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$) von $[\text{Os}(\text{phen})_2(\text{tmam})](\text{PF}_6)_4$.

5.5 Ergänzende Informationen der Publikationen^[90,182]

Electronic Supplementary Material (ESI) for Dalton Transactions.
This journal is © The Royal Society of Chemistry 2022

Electronic Supplementary Information (ESI) for
**Water-soluble ruthenium complex-pyrene dyads with extended
triplet lifetimes for efficient energy transfer applications**

Arne C. Sell,^a Julius C. Wetzel,^a Matthias Schmitz,^a A. Wouter Maijenburg,^b Georg Woltersdorf,^c

Robert Naumann^{a,b} and Christoph Kerzig^{*a}

^a Department of Chemistry, Johannes Gutenberg University Mainz, Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz, Germany.

^b Center for Innovation Competence SiLi-Nano, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Karl-Freiherr-von-Fritsch-Straße 3, 06120 Halle, Germany.

^c Institute of Physics, Martin-Luther-University Halle-Wittenberg, Von-Danckelmann-Platz 3, 06120 Halle, Germany.

Contents

S1	GENERAL EXPERIMENTAL DETAILS AND METHODS	2
S2	SYNTHETIC PROCEDURES AND CHARACTERIZATION DATA	5
S2.1	Synthesis of 5-(Pyren-1-yl)-1,10-phenanthroline (Py)	5
S2.2	Synthesis of Bis(2,2'-bipyridine)(5-pyrenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II) chloride, [Ru(bpy) ₂ (phenPy)]Cl ₂ (RubpyPy)	5
S2.3	Synthesis of Bis(1,10-phenanthroline)(5-pyrenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II) chloride, [Ru(phen) ₂ (phenPy)]Cl ₂ (RuphenPy)	6
S3	ADDITIONAL SPECTROSCOPIC DATA AND CONTROL EXPERIMENTS (STEADY-STATE)	7
S3.1	Concentration-dependence of UV-Vis spectra	7
S3.2	Evidence for FRET upon pyrene excitation	7
S4	LASER FLASH PHOTOLYSIS AND TIME-RESOLVED SPECTROSCOPY	9
S4.1	Nanosecond LFP	9
S4.2	Ultrafast transient absorption spectroscopy (fs-TAS)	13
S4.3	Kinetic considerations	16
S5	SINGLET-OXYGEN FORMATION AND ENERGY-TRANSFER PHOTOCATALYSIS	17
S5.1	Absorption spectra of the Imd/RNO method and control experiments	17
S5.2	Details and control experiments for the ¹ O ₂ -mediated oxidation of 5-HMF	18
S6	SUPPLEMENTARY REFERENCES	22
S7	APPENDIX	24

I

S1 General experimental details and methods

Materials

Unless otherwise noted, all chemicals used for synthesis, optical spectroscopy and irradiation experiments were obtained commercially in high purity and used as received (acetone, $\geq 99.8\%$, fisher scientific; acetonitrile, $\geq 99.9\%$, VWR Chemicals; ammonium hexafluorophosphate, 99.5%, abcr; barium hydroxide octahydrate, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich; 5-bromo-1,10-phenanthroline, Fluorochem; chloroform, 99.5%, Titolchimica; *cis*-dichlorobis(2,2'-bipyridine)ruthenium(II), 97%, Sigma-Aldrich; dichlorobis(1,10-phenanthroline)ruthenium(II), still available from a former project¹; dichloromethane, $\geq 99.9\%$, VWR Chemicals; *N,N*-dimethyl-4-nitrosoaniline, 98%, fisher scientific; disodium phosphate, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich; ethanol, ≥ 99.8 , fisher scientific; hydrochloric acid, 37%, VWR Chemicals; 5-(hydroxymethyl)furfural, 98%, abcr; imidazole, $>98\%$, TCI; maleic acid, $>99\%$, TCI; methanol, $\geq 99.9\%$, VWR Chemicals; 9-(methylaminomethyl)anthracene, 99%, Sigma-Aldrich; 1-pyreneboronic acid, TCI; sodium chloride, $\geq 99.5\%$, fisher scientific; sodium dihydrogen phosphate monohydrate, $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich; sodium hydroxide, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich; sodium sulfate, 99%, Acros Organics; sulfuric acid, 96%, Carl Roth; tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), 99.9%, fisher scientific; toluene, $\geq 99.8\%$, fisher scientific; triethylamine, $\geq 99\%$, VWR Chemicals; tris(2,2'-bipyridyl)-dichlororuthenium(II) hexahydrate, 99.95%, Sigma-Aldrich; tris(1,10-phenanthroline)-dichlororuthenium(II) hydrate, 98%, Sigma-Aldrich). Aqueous solutions were prepared using ultrapure Millipor MilliQ water with a specific resistance of 18.2 M Ω cm. Unless otherwise indicated, Argon from Nippon Gases (5.0) was used for removing dissolved oxygen prior to all synthetic reactions (20 min) and spectroscopic experiments (10–30 min). Cuvettes with septum caps were used for optical spectroscopy and sealed under argon (1 atm).

Steady-state measurements

Absorption measurements were carried out with a Perkin Elmer LAMBDA 365 instrument. Emission spectra were recorded using a Perkin Elmer FL-6500 spectrometer. All steady-state absorption and luminescence measurements were performed at room temperature (24 ± 2 °C) and very low concentrations of the emissive compounds were employed to avoid filter effects. The wavelength sensitivity correction for our emission instrument is reliable up to 660 nm. Hence, we do not show emission spectra above this wavelength.

Laser flash photolysis (LFP)

The LP980KS setup from Edinburgh Instruments equipped with both a Nd:YAG-laser from Litron (Nano LG 300-10) and a Nd:YAG-laser from Quantel (Q-smart 450) was employed for laser flash photolysis, either to record transient absorption or emission signals. The frequency-doubled (532 nm) output of

one of the lasers served as excitation source; the laser and its settings were not modified within a series of experiments. For both lasers, the pulse duration was about 10 ns and the pulse frequency was 10 Hz. The typical pulse energy used for transient absorption and emission studies was 30 mJ (Litron), while the excitation intensities of the Quantel laser were varied by modifying the Q-switch delays between 50 μ s (~100 mJ) and 125 μ s (~15 mJ). Beam expanders (Thorlabs) were used to ensure homogeneous excitation in the detection volume (beam diameter in front of the cuvette window, about 1.2 cm (Litron) and 0.8 cm (Quantel)), thus allowing the precise determination of excited state concentrations in the cuvette as well as reliable kinetic analyses. Detection of transient absorption spectra occurred on an ICCD camera from Andor. Single-wavelength kinetics were recorded using a photomultiplier tube from Hamamatsu (R928). The spectroscopic experiments were performed using a cuvette holder that allows temperature control. If not stated otherwise the LFP measurements were performed at 20 °C and the TA spectra were integrated over 100 ns.

LED irradiation experiments

Application-related irradiation experiments were conducted with a 525 nm LED (Kessil Science, PR160L). This light source has four power settings (25%, 50%, 75% and 100%) and the average intensity (at 100% output power) is reported as 352 mW cm⁻² (measured from 1 cm distance).² An emission spectrum of the LED was measured by irradiating a water-containing cuvette in the FL-6500 instrument and recording the Rayleigh scattering light; the spectrum so obtained is shown in Fig. S19 (appendix). The light source was installed in a 90° angle with respect to the detector.

Chromatography

For standard liquid column chromatography separation, silica gel 60 M (0.040-0.063 mm Macherey-Nagel GmbH & Co., Düren, Germany) was used. Thin-layer-chromatography was performed using "DC Kieselgel 60 F254" (Merck KGaA, Darmstadt, Germany) on aluminum and a UV lamp (Herolab GmbH, NU-8, λ = 254 nm and 365 nm, Wiesloch, Germany) was employed for detection. The resulting R_f values are given relative to the solvent.

Anion exchange reactions of the PF₆ complexes to the chloride salts were carried out using *Amberlite IRA-410* (Sigma-Aldrich) in methanol or acetone. Before each ion exchange, the resin was regenerated several times with a 10 mM aqueous sodium chloride solution followed by rinsing with the respective solvent to remove unadsorbed ions.

NMR spectroscopy

NMR spectroscopic studies were performed on an Avance II 400 multi nuclear magnetic resonance spectrometer (Bruker, analytic measuring technique, Karlsruhe, Germany). The solvents used were chloroform- d_1 , acetone- d_6 , acetonitrile- d_4 or water- d_2 (Deutero GmbH, Kastellaun, Germany). The 1H NMR spectra were calibrated using the residual non-deuterated solvent³ and the chemical shifts are given as δ values in ppm. All coupling constants J are given in Hertz (Hz).

Mass spectrometry

Accurate mass determinations were made on a G6545A Q-ToF instrument (Agilent GmbH, Waldbronn, Germany) with electrospray ionization (ESI). Sample inlet was via a 1260 Infinity II HPLC system (Agilent GmbH, Waldbronn, Germany) with G7111B 1260 Quaternary Pump, G7129A 1260 Vialsampler, and G7116A 1260 Multicolumn Thermostat. Mass calibration was performed on the day of measurement using an external standard. The expected mass accuracy is better than 5 ppm for the measurements presented herein.

HPLC-measurements

Purity determination by HPLC was performed using an AS-2051Plus autosampler (JASCO Deutschland GmbH, Pfungstadt, Germany), two PU-2087Plus pumps (JASCO Deutschland GmbH, Pfungstadt, Germany), and a UV-2075Plus UV detector (JASCO Deutschland GmbH, Pfungstadt, Germany). Using a solvent gradient of water and acetonitrile, an injection volume of 10 μL was separated at a flow rate of 1 mL/min via a Reprosil 100 C18 5 μm column and analyzed at 254 nm and 450 nm with the UV-Vis detector.

DFT calculations

Quantum-mechanical calculations were carried out with the Gaussian 09 package⁴ using the B3LYP functional in combination with the LANL2DZ basis set. Geometry optimizations and accompanied frequency analyses were performed with the ground states and lowest triplet states of both dyads. All optimized geometries used for further computations did not show imaginary vibrational frequencies, indicating convergence on minimum structures. The computed orbitals, orbital coefficients and spin densities mentioned in the main paper were obtained by additional single-point calculations with population analyses. The results of our DFT calculations were visualized (main paper, Fig. 3) with the software Avogadro.

S2 Synthetic procedures and characterization data

Unless stated otherwise, all air- or moisture-sensitive syntheses were performed under inert conditions (Ar atmosphere). Solutions of the target complexes were protected from light (during synthesis and purification), and the isolated products were stored in the dark.

S2.1 Synthesis of 5-(Pyren-1-yl)-1,10-phenanthroline (Py)

The ligand **Py** was prepared from 5-bromo-1,10-phenanthroline (0.98 g, 3.78 mmol) and pyrene-1-ylboronic acid (1.03 g, 4.19 mmol) in a two-phase mixture of toluene (160 mL), ethanol (52 mL) and an aqueous Ba(OH)₂ solution (208 mL) following the procedure previously reported by Castellano *et al.*⁵ (refluxed under Ar atmosphere for two days). Half of the raw product obtained was subsequently purified by column chromatography (DCM/MeOH, 50:1 + one drop of NEt₃) to yield **Py** (0.31 g, 21%) as a yellowish solid.

¹H NMR data with acetone-d₆ as solvent are in agreement with those presented in the literature.⁵

R_f = 0.12 (DCM/MeOH, 50:1 + one drop of NEt₃).

ESI-HRMS: Calcd. for C₂₈H₁₇N₂⁺ ([M+H]⁺): m/z 381.1386, found: m/z 381.1379.

Calcd. for C₂₈H₁₆N₂Na⁺ ([M+Na]⁺): m/z 403.1206, found: m/z 403.1198.

¹H NMR (400 MHz, acetone-d₆) δ [ppm] = 9.22 (d, *J*=4.7, 1H), 9.15 (d, *J*=4.2, 1H), 8.55 (d, *J*=8.0, 1H), 8.48 (d, *J*=7.8, 1H), 8.38 (dd, *J*=7.7, 1.1, 1H), 8.35–8.25 (m, 3H), 8.18 (d, *J*=7.7, 1H), 8.15–8.08 (m, 2H), 8.05 (d, *J*=9.2, 1H), 7.84 (dd, *J*=8.1, 4.3, 1H), 7.77 (d, *J*=8.2, 1H), 7.70 (d, *J*=9.2, 1H), 7.56 (dd, *J*=8.3, 4.2, 1H).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.35 (dd, *J*=4.4, 1.7, 1H), 9.27 (dd, *J*=4.3, 1.7, 1H), 8.37 (dd, *J*=8.1, 1.7, 1H), 8.33 (d, *J*=7.8, 1H), 8.27 (dd, *J*=7.7, 1.2, 1H), 8.20–8.16 (m, 3H), 8.08–8.03 (m, 2H), 8.00 (s, 1H), 7.93 (d, *J*=9.2, 1H), 7.82 (dd, *J*=8.3, 1.7, 1H), 7.77 (dd, *J*=8.1, 4.5, 1H), 7.61 (d, *J*=9.2, 1H), 7.46 (dd, *J*=8.3, 4.3, 1H).

S2.2 Synthesis of Bis(2,2'-bipyridine)(5-pyrenyl-1,10-phenanthroline)ruthenium(II) chloride, [Ru(bpy)₂(phenPy)]Cl₂ (RubpyPy)

The sensitizer **RubpyPy** was prepared from *cis*-dichlorobis-(2,2'-bipyridine)ruthenium(II) (374 mg, 0.72 mmol) and **Py** (303 mg, 0.80 mmol) in methanol (300 mL) following the procedure previously reported by Castellano *et al.*⁵ (refluxed under Ar for 3 h). After cooling to room temperature, water (100 mL) was added and the PF₆ salt (332 mg, 43%) was precipitated by dropwise addition of 50 mL saturated NH₄PF₆(aq). 60 mg of the salt were purified by vapor diffusion technique (MeCN/Et₂O) and were subsequently converted to the chloride salt by anion exchange with *Amberlite IRA-410* (MeOH/MeCN, 10:1). After removing the solvents under reduced pressure, **RubpyPy** (40 mg, 6.4%) was obtained as a red solid.

R_f = 0.48 (acetone/H₂O/sat. aqueous NaCl 40:20:1).

ESI-HRMS: Calcd. for $C_{48}H_{32}ClN_6Ru^+$ ($[M-Cl]^+$): m/z 829.1415, found: m/z 829.1433.

Calcd. for $C_{48}H_{32}N_6Ru^{2+}$ ($[M-2Cl]^{2+}$): m/z 397.0860, found: m/z 397.0876.

1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 8.81 – 8.64 (m, 5H), 8.51 – 8.34 (m, 3H), 8.34 – 8.24 (m, 3H), 8.24 – 7.66 (m, 15H), 7.66 – 7.59 (m, 1H), 7.53 – 7.44 (m, 3H), 7.44 – 7.37 (m, 1H), 7.35 – 7.28 (m, 1H).

HPLC (gradient with water 100% to acetonitrile 100%): purity at 254 nm 98.0%; purity at 450 nm 99.2%.

S2.3 Synthesis of Bis(1,10-phenanthroline)(5-pyrenyl-1,10-phenanthroline)-ruthenium(II) chloride, $[Ru(phen)_2(phenPy)]Cl_2$ (RuphenPy)

RuphenPy was prepared from dichlorobis(1,10-phenanthroline)-ruthenium(II) (154 mg, 0.27 mmol) and **Py** (113 mg, 0.30 mmol) following the above-mentioned synthesis of **RubpyPy**. The PF_6 salt was obtained (154 mg, 52%) as raw product, of which 90 mg were converted to the chloride salt by ion exchange with *Amberlite IRA-410* (acetone). After removing the solvents under reduced pressure, the chloride salt of **RuphenPy** was purified by column chromatography (acetone/ H_2O /sat. aqueous NaCl 40:20:1). The solvents were removed under reduced pressure and the product was then redissolved in acetone to separate it from excess chloride yielding **RuphenPy** (25 mg, 11%) as a red solid after solvent removal.

R_f = 0.48 (acetone/ H_2O /sat. aqueous NaCl 40:20:1).

ESI-HRMS: Calcd. for $C_{52}H_{32}ClN_6Ru^+$ ($[M-Cl]^+$): m/z 877.1415, found: m/z 877.1418.

Calcd. for $C_{52}H_{32}N_6Ru^{2+}$ ($[M-2Cl]^{2+}$): m/z 421.0860, found: m/z 421.0871.

1H NMR (400 MHz, CD_3CN): δ [ppm] = 8.76 – 8.60 (m, 5H), 8.51 – 8.18 (m, 12H), 8.17 – 8.04 (m, 7H), 8.02 – 7.87 (m, 2H), 7.85 – 7.78 (m, 1H), 7.77 – 7.61 (m, 4H), 7.43 – 7.36 (m, 1H).

HPLC (gradient with water 100% to acetonitrile 100%): purity at 254 nm 99.0%; purity at 450 nm 98.6%.

S3 Additional spectroscopic data and control experiments (steady-state)

S3.1 Concentration-dependence of UV-Vis spectra

To exclude solubility issues, the formation of aggregates and other concentration-dependent interferences during spectroscopic measurements, a Lambert-Beer plot was recorded for **RuphenPy** at the detection wavelength 450 nm (Fig. S1).

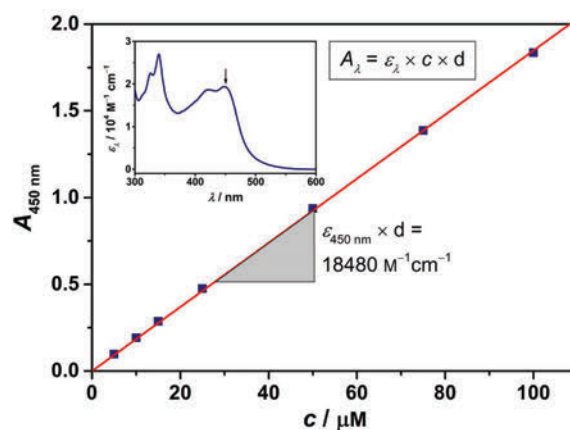


Fig. S1: Lambert-Beer plot of RuphenPy in H₂O at 450 nm recorded using cuvettes with 1 cm pathlength. The inset displays the calibrated UV-Vis spectrum of RuphenPy in water.

As shown in Fig. S1, the absorbance is linear with increasing sensitizer concentration and the slope directly corresponds to the molar absorption coefficient given that the cell thickness was 1 cm.

S3.2 Evidence for FRET upon pyrene excitation

To find evidence for the Förster resonance energy transfer (FRET) mechanism within the dyads, emission spectra of an aqueous 15 μM **RuphenPy** solution were measured at different excitation wavelengths (Fig. S2). As shown in Fig. 1 in the main paper, the absorption at 340 nm can predominantly be assigned to the **Py** ligand, while the absorption at 450 nm is metal centered.

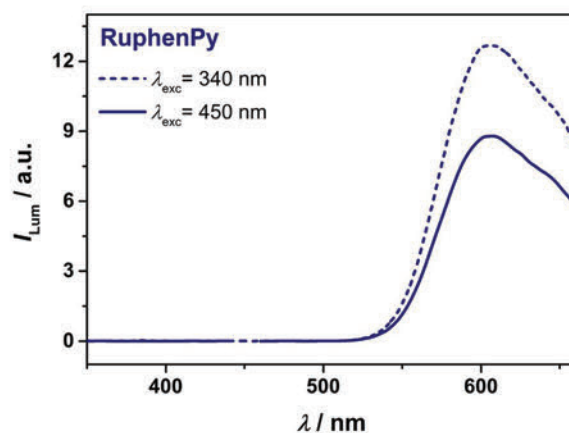


Fig. S2: Emission spectra of the same Ar-saturated aqueous RuphenPy solution (15 μ M) measured at two different excitation wavelengths with an identical slit width of 5 nm (both for excitation and emission). For selective excitation of both chromophores in the dyad, 340 nm (dashed line, pyrene) and 450 nm (solid line, Ru complex) were used. Pyrene-based emission cannot be observed upon 340 nm excitation, providing indirect evidence for FRET.

Intense MLCT emission is clearly observable for both excitation settings. However, no fluorescence of the pyrene moiety ($\lambda_{\text{em}}(\text{Py}) = 450$ nm, Fig. 1 in the main paper) was observed at either excitation wavelength, indicating an effective FRET mechanism from the $^1\text{pyrene}^*$ to the Ru complex upon 340 nm excitation.

S4 Laser flash photolysis and time-resolved spectroscopy

S4.1 Nanosecond LFP

Comparative spectroscopic data for RubpyPy and RuphenPy

A comparison of the emission spectra recorded with our laser setup for all four sensitizers is shown in Fig. S3. The emission maxima shift from **Rubpy** (center of the emission maximum at 610 nm) to shorter wavelengths (**RubpyPy**, 603 nm) and from **Ruphen** (590 nm) to longer wavelengths (**RuphenPy**, 597 nm) due to the change in the electronic structure of the ligand(s). The results of these measurements are in line with those obtained using a steady-state emission instrument (Fig. 1, main paper).

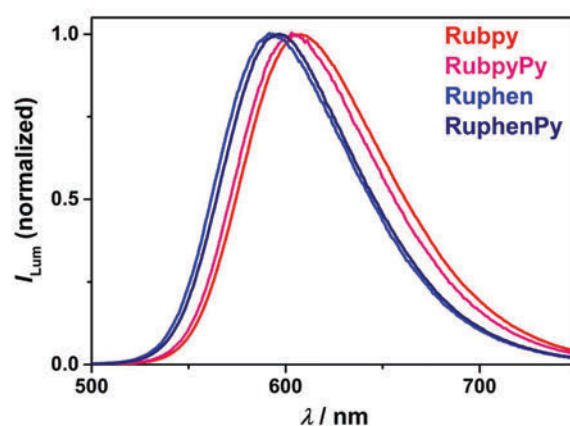


Fig. S3: Normalized spectral emission of the sensitizers Rubpy, Ruphen, RubpyPy and RuphenPy (30 μM each) in Ar-saturated aqueous solution upon excitation with 532 nm laser pulses (~ 50 mJ) recorded with integration times of the ICCD camera long enough for monitoring the complete excited state decay.

Fig. S4 turns to kinetic absorption traces of the dyads detected at wavelengths being characteristic for pyrene and its triplet state, namely 340 nm, 412 nm, and 512 nm. Measurements at these three wavelengths were considered for the determinations of the excited state lifetimes (Fig. 4, main paper). As described in the main paper, all emission- and absorption-based lifetimes are identical for each sensitizer, taking the experimental error ($\pm 5\%$) into account.

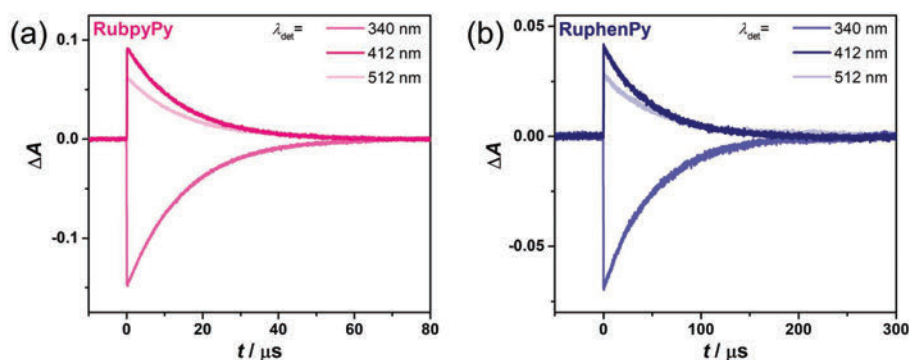


Fig. S4: Kinetic absorption traces of Ar-saturated aqueous solutions of RubpyPy (30 μM , a) and RuphenPy (30 μM , b) upon excitation with 532 nm laser pulses (35 mJ). The averaged excited state lifetimes are 14.5 μs (RubpyPy) and 52.6 μs (RuphenPy).

Temperature dependence of the excited state lifetime

The thermally activated population of the relatively short-lived $^3\text{MLCT}$ states in our dyads with long-lived pyrene-like lowest triplet states should be slowed down at lower temperatures, resulting in a pronounced temperature dependence. This aspect was investigated with our dyad **RuphenPy**, and indeed, lifetimes up to 113 μs are measured (5 $^{\circ}\text{C}$), which decrease to 4 μs at 70 $^{\circ}\text{C}$ (Fig. S5). These results are in perfect agreement with the triplet reservoir effect. To reduce the probability of self-quenching, a particularly low **RuphenPy** concentration was chosen for these experiments.

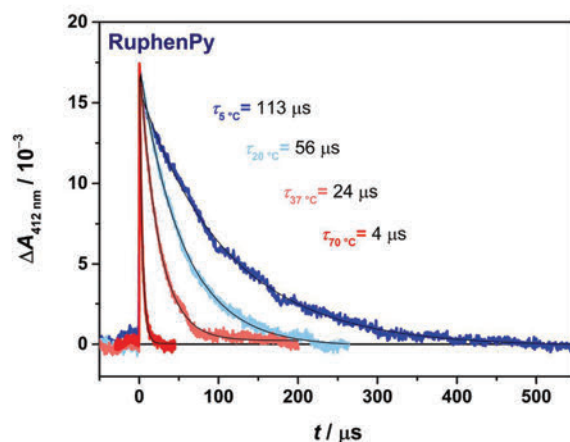


Fig. S5: Kinetic absorption traces and resulting lifetimes of Ar-saturated aqueous solutions of RuphenPy (15 μM) at four different temperatures (5 $^{\circ}\text{C}$, 20 $^{\circ}\text{C}$, 37 $^{\circ}\text{C}$ and 70 $^{\circ}\text{C}$) upon excitation with 532 nm laser pulses (15 mJ) of ca. 10 ns duration.

pH dependence of the excited state lifetime

The excited state properties of **RuphenPy** were investigated at pH 2, 7 and 12 to illustrate that the sensitizer is highly photoactive regardless of the pH value of the aqueous solution. In pure water (without additives, pH ~7) an excited state lifetime slightly below 60 μs is achieved under the conditions of Fig. S6. This value is somewhat lower in $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ and in $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$. The higher ionic strengths of these solutions facilitating self-quenching (owing to the kinetic salt effect) might provide an explanation for these minor lifetime decreases.

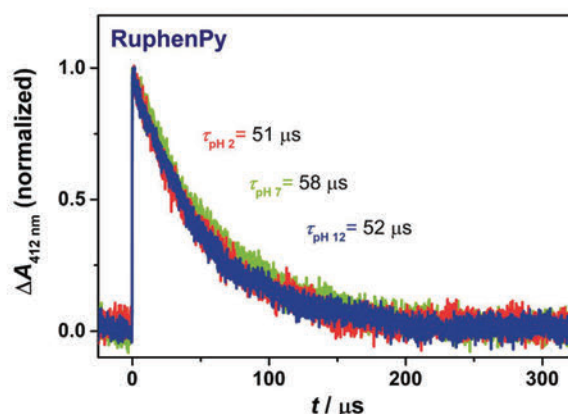


Fig. S6: Kinetic absorption traces and resulting lifetimes of Ar-saturated aqueous solutions of **RuphenPy** (15 μM) in H_2O (pH ~7), 5 mM $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (pH ~2) and 10 mM $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (pH ~12) upon excitation with 532 nm laser pulses (15 mJ) of *ca.* 10 ns duration.

MAMA triplet formation and decay

The data sets presented in Fig. S7 show transient absorption measurements monitoring the protonated 9-(methylaminomethyl)anthracene (MAMA) triplet after excitation of Ar-saturated solutions containing MAMA and one of the four sensitizers. The solutions were adjusted to pH 2 with hydrochloric acid to ensure solubility of MAMA. Kinetic absorption signals were measured at 425 nm and the corresponding triplet spectrum (which agrees with that in the literature)¹ was recorded 15 μs after laser excitation of the **RuphenPy**-containing solution such that the excited state of **RuphenPy** has already decayed.

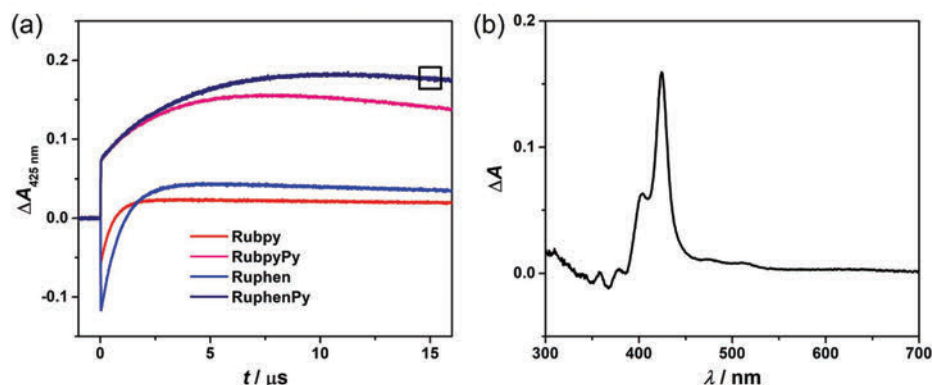


Fig. S7: (a) Kinetic absorption traces at 425 nm of Ar-saturated aqueous solutions at pH 2.0 containing the sensitizer Rubpy, RubpyPy, Ruphen or RuphenPy (30 μM each) and MAMA (0.1 mM). (b) Triplet spectrum of MAMA (0.1 mM) in deoxygenated water at pH 2.0 in the presence of RuphenPy (30 μM) 15 μs after laser excitation (black square in (a)). For all experiments, green (532 nm) laser pulses with an intensity of 100 mJ were used and all solutions were adjusted to an absorbance of 0.021 at the excitation wavelength. The signals in (a) right after the laser pulse are due to $^3\text{MLCT}$ (negative signals at 425 nm) or $^3\text{pyrene}$ (positive signals at 425 nm) formation.

Bimolecular energy transfer with Rubpy and Ruphen

The triplet-triplet energy transfer (EnT) between the Ru complexes and the pyrene-containing ligand can also be observed bimolecularly. In this case, absorption bands arise at 415 nm and 515 nm on a timescale of a few hundreds of nanoseconds when a solution of **Rubpy** or **Ruphen** and the **Py** ligand in acetonitrile is irradiated with laser pulses at 532 nm. These absorption bands are very characteristic and can be assigned to the pyrene-localized triplet.^{5–7} Kinetic measurements revealed a simultaneous increase of the 515 nm band with decreasing emission of the sensitizer at 620 nm (**Rubpy**) or 600 nm (**Ruphen**) (Fig. S8a and c). This behavior indicates the intermolecular energy transfer between the two chromophores and Stern-Volmer analyses resulted in quenching constants of $1.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for **Rubpy** and $3.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for **Ruphen** (Fig. S8b and d). The measured natural lifetimes of **Rubpy** and **Ruphen** in acetonitrile were 890 ns and 470 ns, respectively, which are consistent with literature data.⁷

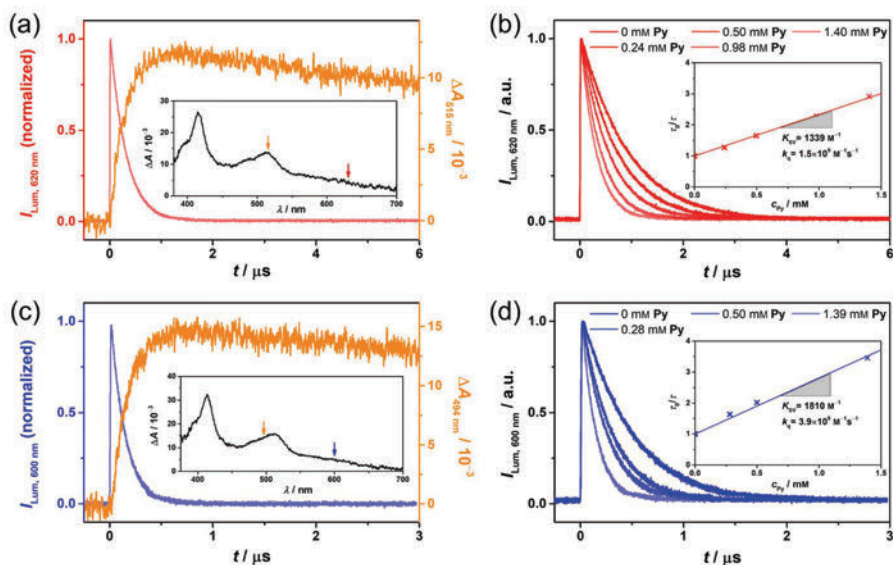


Fig. S8: Intermolecular energy transfer between 30 μM $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (a, b) or 30 μM $[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$ (c, d) and Py in Ar-saturated acetonitrile solutions after excitation with 532 nm laser pulses (30 mJ). (a) Formation of the pyrene-localized triplet (absorption at 515 nm, orange) and simultaneous decay of Rubpy emission at 620 nm (red) (with 1.40 mM of Py); inset, transient absorption spectra of the same solution 2 μs after laser excitation. (b) Stern-Volmer analysis of the Rubpy lifetime quenching with varying Py concentrations. (c) Emission decay of Ruphen at 600 nm (blue) and formation of the pyrene-localized triplet at the isosbestic point between Ruphen and $^3\text{Ruphen}$ (494 nm) in a 1.39 mM Py solution; inset, transient absorption spectra of the same solution 1 μs after laser excitation. (d) Stern-Volmer analysis of the Ruphen lifetime quenching with varying Py concentrations.

S4.2 Ultrafast transient absorption spectroscopy (fs-TAS)

fs-TAS experiments were performed employing the pump-supercontinuum-probe technique.⁸ 800 nm pulses with 35 fs width were generated at 1 kHz repetition rate employing a regenerative Ti:sapphire laser amplifier (Spitfire 9886A, *Spectra-Physics*), which was seeded by an 80 MHz Ti:sapphire oscillator (Tsunami 360, *Spectra-Physics*). The laser output was frequency doubled in a 0.5 mm β -barium borate crystal and the resulting 400 nm beam was split into the pump and the probe beam path.

For the excitation, the pump was chopped at a frequency of 500 Hz and attenuated to a pulse energy of 500 nJ/pulse using a $\lambda/2$ -waveplate and a linear polarizer.

A broadband UV-VIS-supercontinuum covering the spectral range between 320 nm and 600 nm was generated by focusing the attenuated (15 nJ/pulse) second part of the 400 nm beam into water, which was circulated in a flow-through cuvette (10 mm optical path length). The resulting supercontinuum was split into a probe and a reference beam path. For acquiring the TAS signal, the probe and the reference were imaged separately onto the entrance slits of two grating spectrographs and projected on 512-element Si photodiode array detectors.

The sample solutions (0.1 mM in deaerated water) were measured in a 1 mm quartz cuvette. The pump and the probe pulses were focused into the cuvette where they were overlapped. At the sample position, the beam diameter of the pump and the probe was 260 μm and 160 μm , respectively. The time delay between pump and probe was controlled with an optical delay line (*OWIS*, 250 mm). The instrument response function had a width of *ca.* 120 fs.

Global analysis of the TA data was performed employing the well-established software *Glotaran*.⁹

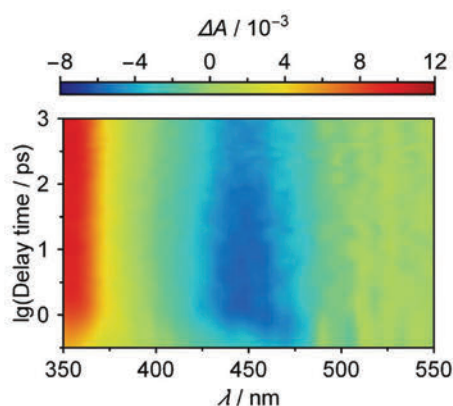


Fig. S9: Contour map of the fs-TA spectra of an Ar-saturated aqueous solution of Rubpy (0.1 mM) after excitation with 400 nm laser pulses of 35 fs duration (500 nJ/pulse).

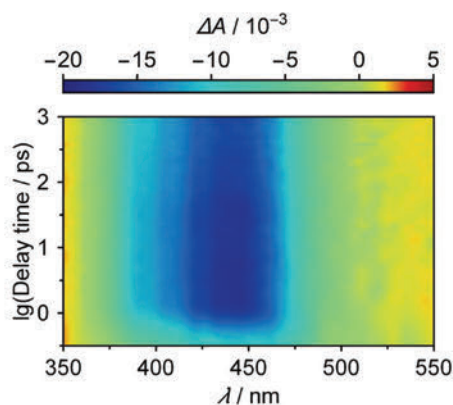


Fig. S10: Contour map of the fs-TA spectra of an Ar-saturated aqueous solution of Ruphen (0.1 mM) after excitation with 400 nm laser pulses of 35 fs duration (500 nJ/pulse).

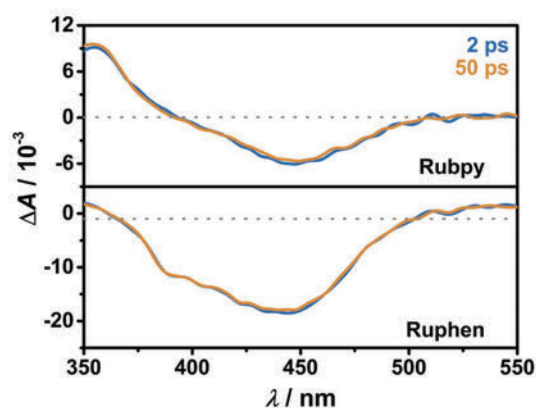


Fig. S11: Transient absorption spectra of aqueous solutions (0.1 mM) containing Rubpy (top) or Ruphen (bottom) upon excitation with laser pulses of 35 fs duration at 400 nm (500 nJ/pulse).

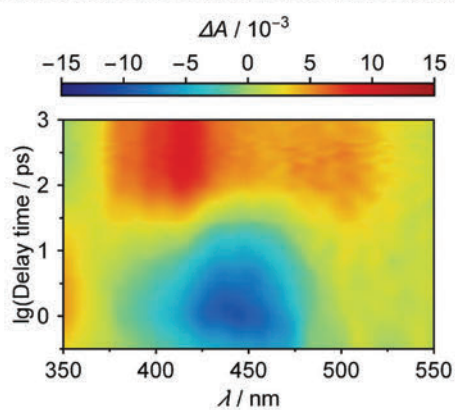


Fig. S12: Contour map of the fs-TA spectra of an Ar-saturated aqueous solution of RubpyPy (0.1 mM) after excitation with 400 nm laser pulses of 35 fs duration (500 nJ/pulse).

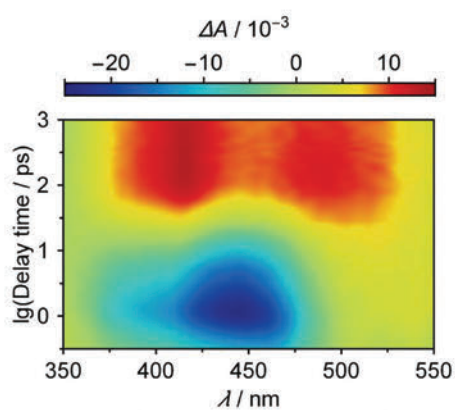


Fig. S13: Contour map of the fs-TA spectra of an Ar-saturated aqueous solution of RuphenPy (0.1 mM) after excitation with 400 nm laser pulses of 35 fs duration (500 nJ/pulse).

Tab. S1: Fitting parameters of the best-fit functions ($a e^{-t/\tau_1} + b e^{-t/\tau_2}$) for the corresponding transient absorption traces at 420 nm and 490 nm / 500 nm in Fig. 2b (main paper).

	λ / nm	a_{norm}	τ_1 / ps	b_{norm}	τ_2 / ps
RubpyPy	420	0.28	7	0.72	46
	490	0.17	7	0.83	46
RuphenPy	420	0.23	4	0.77	25
	500	0.18	4	0.82	25

S4.3 Kinetic considerations

Dissolved oxygen and several other potential energy acceptors have a low solubility in water, typically resulting in inefficient energy transfer processes and low reaction quantum yields. The kinetic simulation displayed in Fig. S14 illustrates the need for long triplet lifetimes of the sensitizers for reactions that cannot be carried out at high acceptor/substrate concentrations. Even with second-order rate constants at the diffusion limit, the quenching efficiencies are below 50% when sensitizers such as **Rubpy** (triplet lifetime, 600 ns) are employed. In contrast, the energy is transferred with efficiencies close to unity when long-lived triplets are used as sensitizers (e.g. a dyad with $\tau_0 = 60 \mu\text{s}$). The usage of such long-lived triplet energy donors would also result in quenching efficiencies beyond 85% for energy transfer reactions with much slower bimolecular rate constants, as displayed in Fig. S14.

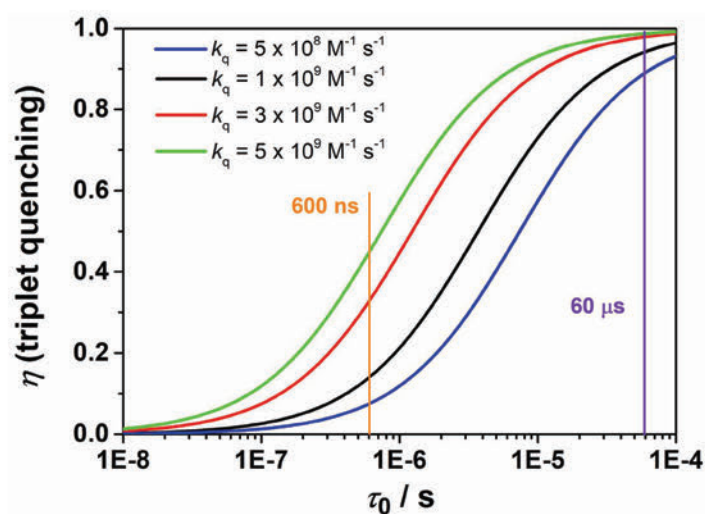


Fig. S14: Predicted quenching efficiencies at a standardized quencher concentration (0.27 mM, corresponding to solubility of dissolved oxygen in air-saturated water) as a function of the natural (unquenched) photosensitizer lifetime at four different quenching rate constants. This kinetic simulation was performed using the well-known kinetic equations for bimolecular excited-state quenching.¹⁰

S5 Singlet-oxygen formation and energy-transfer photocatalysis

S5.1 Absorption spectra of the Imd/RNO method and control experiments

Fig. S15 displays the absorption spectra of all four sensitizers (**Rubpy**, **Ruphen**, **RubpyPy**, **RuphenPy**) that were used to quantify their $^1\text{O}_2$ formation properties through the imidazole plus *p*-nitroso-dimethylaniline (Imd/RNO) method.¹¹ These data sets served as raw data for the analysis included in the main paper (Fig. 5). The irradiation was carried out in air-saturated solution with the PR160L 525 nm LED operating at 25% output power.

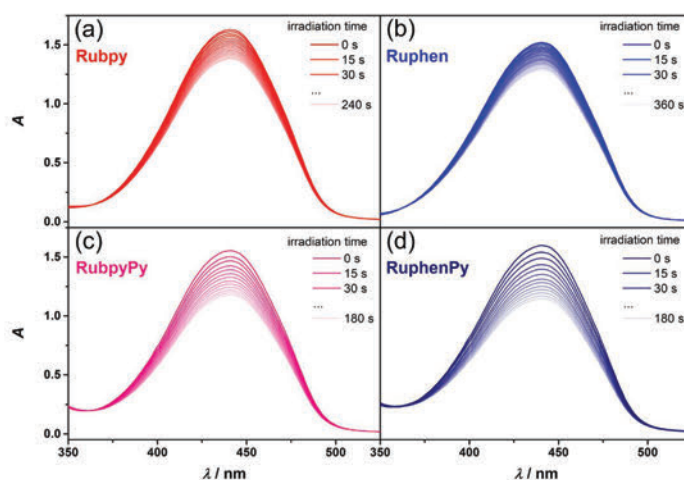


Fig. S15: Absorption spectra of air-saturated aqueous solutions of RNO (40 μM), imidazole (8 mM) and the respective sensitizer (10 μM) in phosphate buffer (10 mM) before and during (15 s intervals) irradiation with a 525 nm LED at 25% power intensity until the absorption band of RNO at 440 nm has decreased to about 85%.

To avoid side and secondary reactions of degradation products, only the initial range was considered for the evaluation (decrease of RNO absorption band to about 85% compared to the starting value). Further control experiments were performed, showing that bleaching of RNO proceeds exclusively via the proposed pathway (Fig. 5b, main paper). Irradiation experiments in the absence of Imd and/or the sensitizer resulted in essentially no bleaching of the RNO absorption band (Fig. S16a-c) despite extended irradiation times at higher LED intensities.

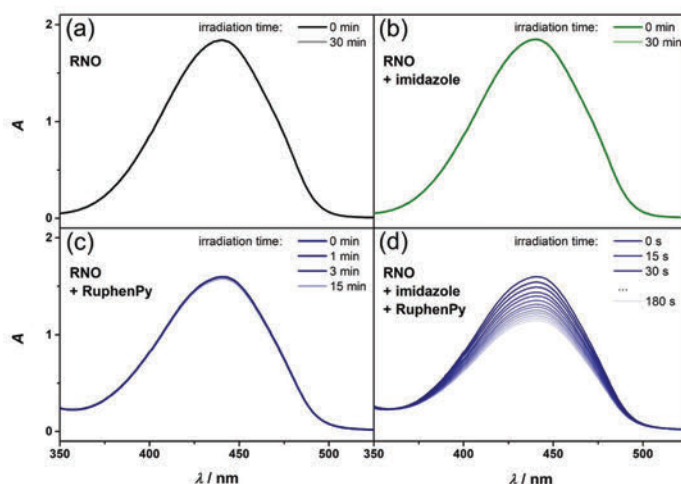


Fig. S16: Absorption spectra of phosphate buffered (10 mM) air-saturated aqueous solutions of (a) 50 μ M RNO, (b) 50 μ M RNO and 8 mM imidazole, (c) 40 μ M RNO and 10 μ M RuphenPy, and (d) 40 μ M RNO, 8 mM imidazole and 10 μ M RuphenPy before and after irradiation with a 525 nm LED. The output power was set to 100% for (a)–(c) and 25% for (d).

S5.2 Details and control experiments for the $^1\text{O}_2$ -mediated oxidation of 5-HMF

To investigate the photosensitized $^1\text{O}_2$ production by **RuphenPy** on laboratory scale, the oxidation of 5-(hydroxymethyl)furfural (5-HMF) was employed, in which an α,β -unsaturated lactone and a C_1 -building block can be obtained from a bioavailable starting material^{12,13} in neat water. Therefore, an air-saturated aqueous solution containing **RuphenPy** (0.2 mol%) and 5-HMF (30 mM) was irradiated with the 525 nm LED at room temperature and a power setting of 100%. During the entire irradiation time, air was passed through the solution using a septum, two cannulas and slight vacuum (see Fig. S20 for the setup). After nine hours of irradiation, 5-HMF was oxidized with a yield of 80% to the respective lactone in the presence of **RuphenPy**, while the solution without sensitizer did not show any conversion (Fig. S17). The reaction was monitored by ^1H NMR spectroscopy. For quantitative analysis of both conversion and product yield, sodium acetate was added as reference (singlet at $\delta = 1.92$ ppm)¹⁴. Its chemical shift slightly changes during irradiation due to the decreasing pH (formation of formic acid) in the reaction flask upon irradiation.

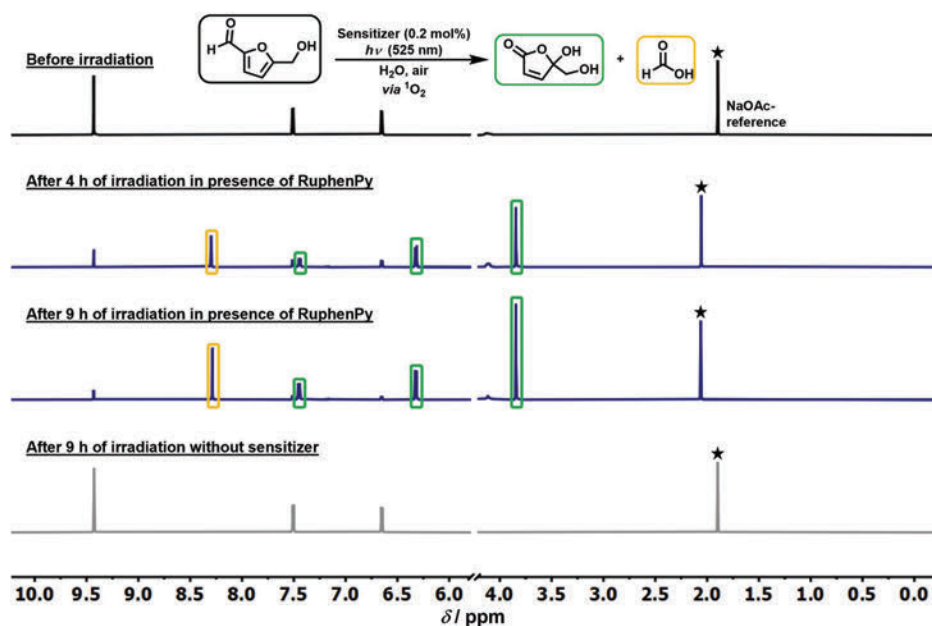


Fig. S17: ^1H NMR spectra of the $^1\text{O}_2$ oxidation of 5-HMF. The solutions contained 30 mM 5-HMF and 0.2 mol% sensitizer in neat water (i.e. without pH-active additives) as solvent and were irradiated with a PR160L 525 nm LED from Kessil Science at a power setting of 100%. The emission spectrum of the LED and a photograph of the irradiation setup can be found in the appendix (Fig. S19 and Fig. S20). The signal of the reference sodium acetate was marked with an asterisk.

In contrast to the neutral-to-acidic pH conditions described above, oxidation in alkaline solution (1.5 eq. NaOH, pH $\sim$ 12.5) proceeds with simultaneous ring opening of the lactone (scheme in Fig. S18). The resulting compound appears to exhibit increased reactivity leading to oligomerization¹⁵ at basic pH and room temperature (light gray boxes in Fig. S18). To prevent this, the reaction mixture was cooled with an ice bath during irradiation and well-defined doublets at 6.46 ppm and 6.17 ppm as well as a singlet at 4.42 ppm emerge in the NMR spectra, indicating the formation of one main product (in addition to the co-product formic acid). We assigned these signals to (Z)-5-hydroxy-4-keto-2-pentenoic acid. Due to the lack of literature spectra of this reactive compound, the signals were compared to those of the well-characterized and structurally related 4-oxohex-2-enoic acid.^{16,17} Owing to the coupling constant of 12.2 Hz of the doublets (see roofing in the inset of row 3 of Fig. S18), we conclude that the *cis* isomer of 5-hydroxy-4-keto-2-pentenoic acid is formed (coupling constants for 4-oxohex-2-enoic acid: *cis*, 12.2 Hz; *trans*, 16.0 Hz). The 5-HMF conversion of the irradiation experiment under basic conditions at room temperature was 89% and decreased slightly to 81% under ice cooling with significantly increased selectivity towards the open chain product. However, it was found that in addition to pH-dependent product formation, the NMR signals of the entire system are

sensitive to pH. Thus, especially the doublet at 6.17 ppm shows a pronounced broadening at longer irradiation times and the associated increase in formic acid (see insets in row 3 and 4 of Fig. S18). As in previous irradiation experiments, the yield calculation of (Z)-5-hydroxy-4-keto-2-pentenoic acid was performed by integrating and averaging the signals of the double bond protons relative to the internal standard sodium acetate. For the ice-cooled irradiation reaction, the yield was 62%. In contrast to the irradiation reaction in neutral-to-acidic solution (Fig. S17), the yield determination via the proton signal of the formate ($\delta = 8.42 \text{ ppm}^{14}$) gave a higher value than for the C_5 building block. This can be explained by a subsequent reaction in which maleic acid is formed from (Z)-5-hydroxy-4-keto-2-pentenoic acid by oxidative cleavage, thereby generating a further equivalent of formic acid. This is consistent with the signal occurring at 6.01 ppm in the NMR (maleic acid¹⁸) and the decrease in pH, which can be followed by the chemical shift of the sodium acetate and the signal width of the double bond protons of the open chain product. For verification, an authentic sample of the C_4 compound maleic acid was also added to the reaction mixture (into the NMR tube after irradiation) as a reference and the signals are in perfect agreement. The NMR yield of maleic acid after nine hours of irradiation in ice-cooled basic solution is 11%. As a further indication of the tendency of (Z)-5-hydroxy-4-keto-2-pentenoic acid to polymerize, no protons of the double bond could be detected in the NMR spectrum after storing the reaction mixture containing the open chain product for one day at room temperature in the dark (row 5 of Fig. S18).

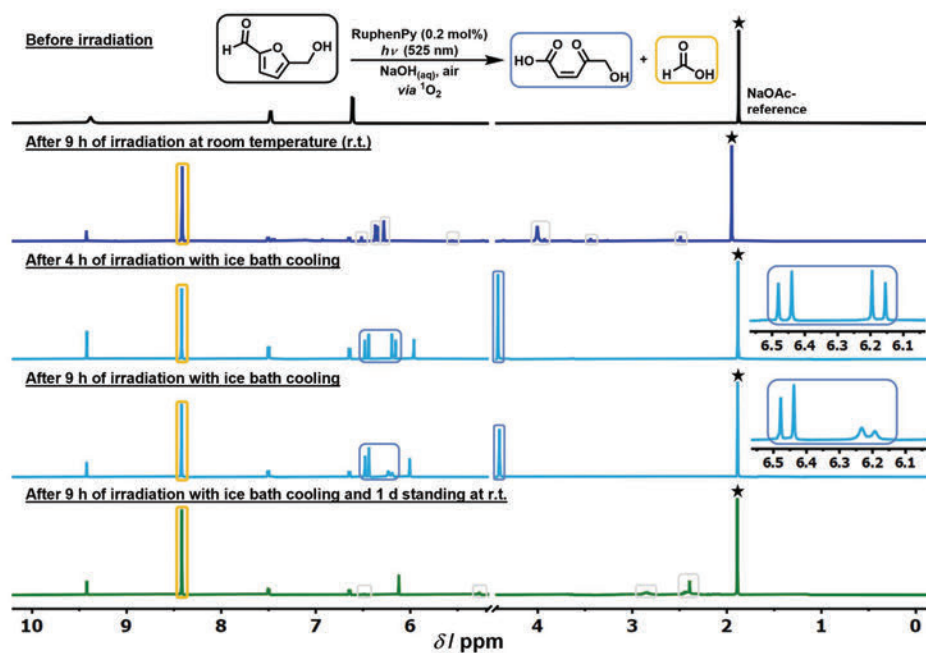


Fig. S18: ^1H NMR spectra of the $^1\text{O}_2$ oxidation of 5-HMF. The solutions contained 30 mM 5-HMF and 0.2 mol% sensitizer in aqueous NaOH (45 mM) as solvent and were irradiated with a PR160L 525 nm LED from Kessil Science at a power setting of 100%. Color-coded boxes indicate the NMR signals of the reactant and products, gray boxes are assigned to undesired side products and oligomers. Due to the broadening of the aldehyde signal under basic conditions, the aldehyde signal of the reactant appears smaller than in neutral solution (Fig. S17), but an integration over the signal matches the initial concentration. The signal of the reference sodium acetate was marked with an asterisk. See text for further explanations.

S6 Supplementary references

- 1 C. Kerzig and O. S. Wenger, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 6670–6678.
- 2 Kessil, Kessil Science PR160L, <https://kessil.com/science/PR160L.php> (accessed March 2022).
- 3 H. E. Gottlieb, V. Kotlyar and A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 7512–7515.
- 4 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenbaerg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski and D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision B.01*, 2010.
- 5 D. S. Tyson, K. B. Henbest, J. Bialecki and F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A*, 2001, **105**, 8154–8161.
- 6 C. Kerzig and M. Goetz, *Chem. Sci.*, 2016, **7**, 3862–3868.
- 7 M. Montalti, A. Credi, L. Prodi and M. T. Gandolfi, *Handbook of Photochemistry*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 3rd ed., 2006.
- 8 A. L. Dobryakov, S. A. Kovalenko, A. Weigel, J. L. Pérez-Lustres, J. Lange, A. Müller and N. P. Ernsting, *Rev. Sci. Instrum.*, 2010, **81**, 113106.
- 9 I. H. M. van Stokkum, D. S. Larsen and R. van Grondelle, *Biochim. Biophys. Acta*, 2004, **1657**, 82–104.
- 10 F. Glaser, C. Kerzig and O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 10266–10284.
- 11 I. Kraljić and S. E. Mohsni, *Photochem. Photobiol.*, 1978, **28**, 577–581.
- 12 K. I. Galkin and V. P. Ananikov, *ChemSusChem*, 2019, **12**, 2976–2982.
- 13 J. J. Bozell and G. R. Petersen, *Green Chem.*, 2010, **12**, 539–554.
- 14 A. M. King, H. A. Sparkes, R. L. Wingad and D. F. Wass, *Organometallics*, 2020, **39**, 3873–3878.
- 15 T. S. A. Heugebaert, C. V. Stevens and C. O. Kappe, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 1648–1651.
- 16 C. Xu, X. Bai, J. Xu, J. Ren, Y. Xing, Z. Li, J. Wang, J. Shi, L. Yu and Y. Wang, *RSC Adv.*, 2017, **7**, 4763–4775.
- 17 S. Seltzer and K. D. Stevens, *J. Org. Chem.*, 1968, **33**, 2708–2711.
- 18 C. Kerzig and O. S. Wenger, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 11023–11029.
- 19 G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw and K. I. Goldberg, *Organometallics*, 2010, **29**, 2176–2179.

- 20 E. Kang, H. R. Park, J. Yoon, H.-Y. Yu, S.-K. Chang, B. Kim, K. Choi and S. Ahn, *Microchem. J.*, 2018, **138**, 395–400.

S7 Appendix

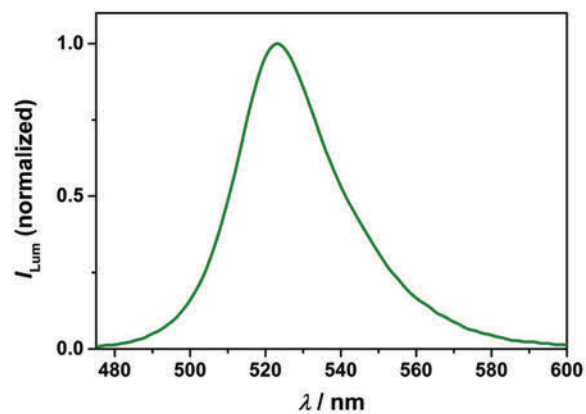


Fig. S19: Normalized emission spectrum of the PR160L 525 nm LED from Kessil Science. The emission spectrum was measured by irradiating a water-containing cuvette in the emission spectrometer (i.e., by measuring scattering light).

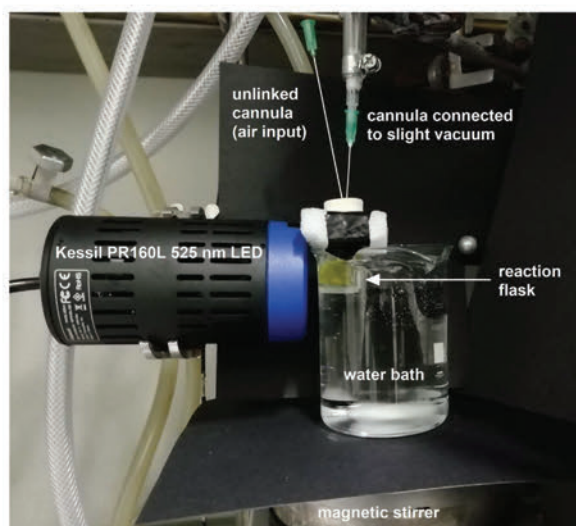


Fig. S20: Experimental irradiation setup for $^1\text{O}_2$ oxidation of 5-HMF in air-saturated solution with the respective sensitizer (Section S5.2).

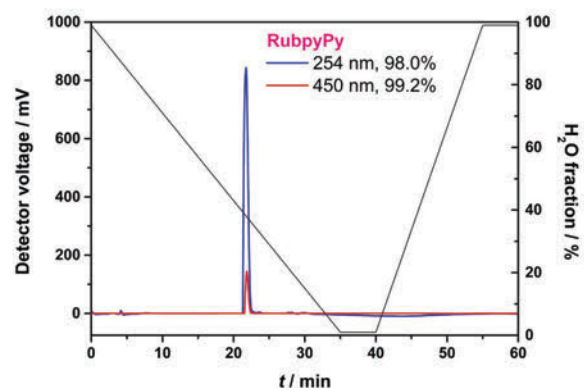


Fig. S21: HPLC chromatogram for purity determination of RubpyPy using a water-acetonitrile solvent gradient and UV-Vis analysis at 254 nm and 450 nm.

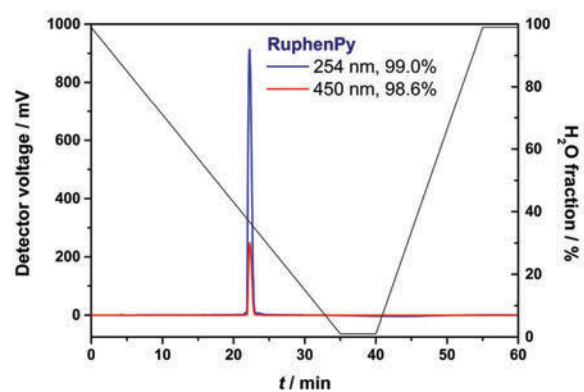


Fig. S22: HPLC chromatogram for purity determination of RuphenPy using a water-acetonitrile solvent gradient and UV-Vis analysis at 254 nm and 450 nm.

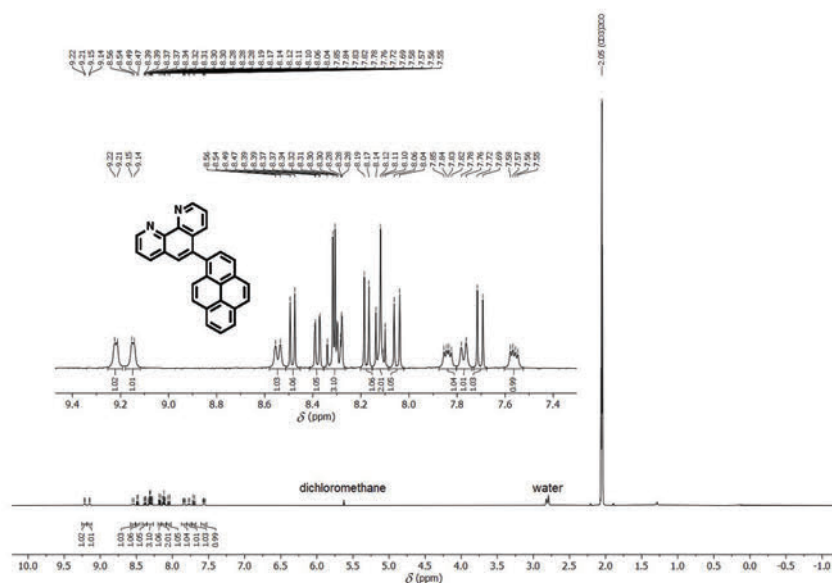


Fig. S23: ^1H NMR spectrum (400 MHz, acetone-d_6) of Py (main plot) and aromatic region on enlarged scale (inset). The relatively low signal intensity can be attributed to the limited solubility of Py in acetone. The weak signals in the aliphatic region can be assigned to the solvents used during purification.^{3,19}

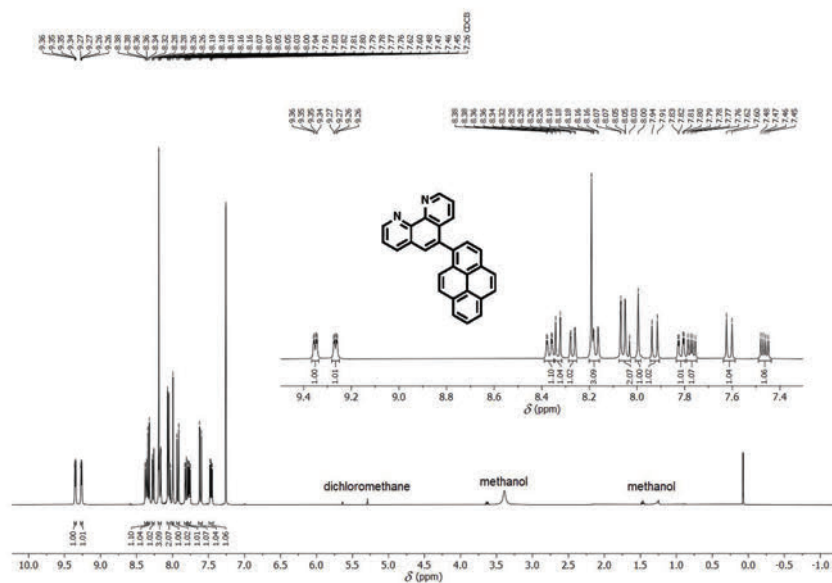


Fig. S24: ^1H NMR spectrum (400 MHz, CDCl_3) of Py (main plot) and aromatic region on enlarged scale (inset). The weak signals in the aliphatic region can be assigned to the solvents used during purification.^{3,19,20}

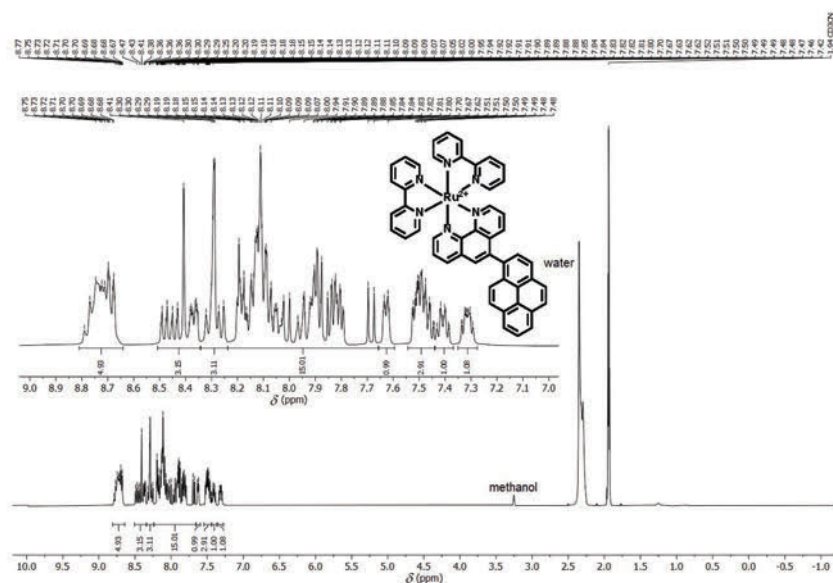


Fig. S25: ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN) of RubpyPy (main plot) and aromatic region on enlarged scale (inset). The signals in the aliphatic region can be assigned to the solvents used during purification.^{3,19,20}

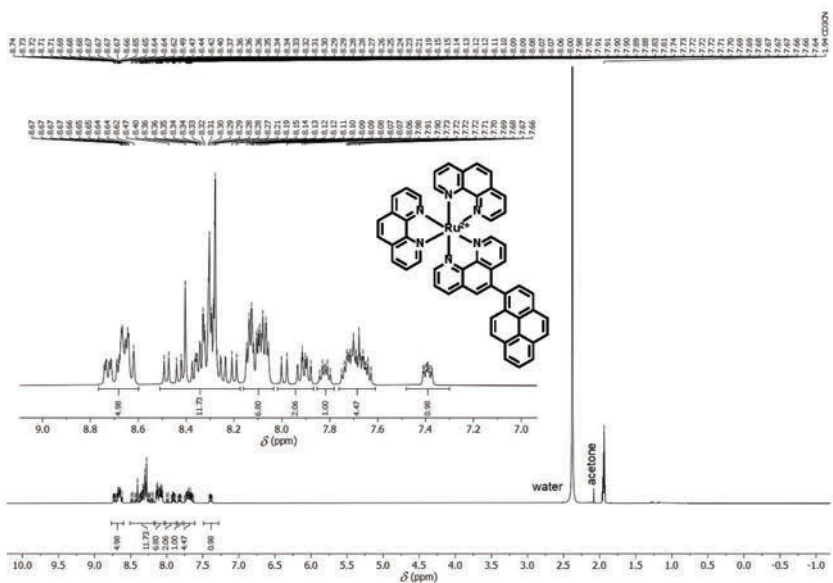


Fig. S26: ^1H NMR spectrum (400 MHz, CD_3CN) of RuphenPy (main plot) and aromatic region on enlarged scale (inset). The signals in the aliphatic region can be assigned to the solvents used during purification.^{3,19,20}

ChemCatChem

Supporting Information

Visible-Light Induced Fixation of SO₂ into Organic Molecules with Polypyridine Chromium(III) Complexes

Steven Sittel[†], Arne Christian Sell[†], Kamil Hofmann, Christina Wiedemann, Jan Philipp Nau, Christoph Kerzig,^{*} Georg Manolikakes,^{*} and Katja Heinze^{*}

Experimental Details

General. The photocatalysts $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$, $[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$ and $[\text{Cr}(\text{bpmp})_2][\text{OTf}]_3$ were prepared according to literature procedures.^[1-3] 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane bis(sulfur dioxide) and SO_2 solution in CH_3CN were prepared according to literature procedures.^[4-6] Diphenyliodonium salts (98 %, Alpha Aesar), 4-aminomorpholine (97 %, Sigma-Aldrich), 2-vinylpyridine (97 %, Sigma-Aldrich), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (ReagentPlus® ≥ 99 %, Sigma-Aldrich) were obtained from commercial suppliers and used without further purification. Potassium cyclohexyltrifluoroborate for spectroscopic measurements was obtained commercially (95 %, Sigma-Aldrich) and purified by recrystallizing from acetone three times and subsequent washing with acetonitrile and diethylether. Cobaltocene was obtained from FisherSci (98%) and sublimed before use. Acetonitrile used for electrochemical measurements (HPLC gradient grade, VWR Chemicals) was dried by distillation over CaH_2 before use. The electrolytes used for these measurements were $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ (for electrochemical analysis, ≥ 99.0 %, Sigma-Aldrich), which was used as received or $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$, which was synthesized according to a literature procedure and purified by recrystallization from methanol.^[7] Acetonitrile used for UV/Vis/NIR and emission spectroscopy (Optima® LC/MS Grade, Fisher Scientific) was used as received. Acetonitrile for reactions (HPLC-Gradient Grade, VWR Chemicals) was used as received. Solvents for column chromatography were obtained from different commercial sources in >95 % purity and used as received.

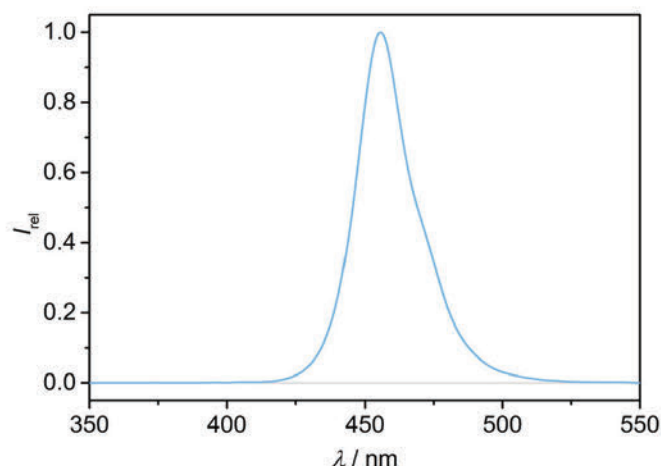
Electrochemical experiments were conducted using a BioLogic SP-50 voltammetric analyzer. Platinum electrodes were used as both working and counter electrodes, while a 0.01 M $\text{Ag}/\text{Ag}[\text{NO}_3]$ electrode served as reference electrode. Cyclic and square wave voltammetry measurements were carried out at scan rates of 50–200 mV s^{-1} using 100 M $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ or $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in CH_3CN as supporting electrolyte. Potentials are referenced against the ferrocene/ferrocenium couple.

Luminescence decay curves were recorded with a FLS1000 spectrometer from *Edinburgh Instruments* equipped with the cooled red sensitive photomultiplier detector PMT-980. Measurements were performed in the multi-channel scaling mode employing the μs -xenon flashlamp $\mu\text{F}2$ (pulse width ca. 2 μs) or a variable pulsed laser VPL-450 ($\lambda_{\text{exc}} = 451.3$ nm, CW output power: 55.0 mW, pulse width: 100 ns to 1000 μs) as excitation source.

Stern-Volmer analyses were performed in long-neck inert gas 1.0 cm quartz cuvettes with a *Schott* valve. The photocatalyst solutions were purged with argon for about 20 minutes using a cannula. The cuvette was then closed under continued argon flow. The emission lifetime was measured and the obtained value was used as a starting point for the Stern-Volmer analysis. The solution of the quencher was degassed as described above and titrated to the photocatalyst solution using *Eppendorf* pipettes. The resulting solution was purged with argon for about 5 minutes, the cuvette was closed and the emission lifetime of the photocatalyst was measured again. Due to the extremely long lifetime and the high excited state redox potential of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ its luminescence is quenched efficiently even by trace impurities, so that it is very challenging to obtain the natural lifetime τ_0 . Consequently, highly purified samples and a particularly cautious conduction of the experiments is mandatory.

UV/Vis/NIR spectra were recorded before and after the irradiation experiments on a *Jasco V770* spectrometer.

Photolysis experiments were conducted by irradiating deaerated solutions of the photocatalysts with the respective substrates in inert gas cuvettes. An Ultra-High Power collimated LED from *Prizmatix* (UHP-T-460-DI; output power (free): 5.5 W) with a maximum at 456 nm and the centroid at 460 nm was used. The output power was adjusted individually for each experiment using a UHPTLCC-02-USB Controller. The beam of light was focused onto the cuvette with a plano convex lense. At the cuvette the beam diameter was roughly 1 cm. The temperature of the irradiated solution was kept at 20 °C with a Peltier module.



Laser flash photolysis (LFP) measurements were carried out on the LP980KS setup from *Edinburgh Instruments* equipped with an Nd:YAG laser from *Litron* (Nano LG 300-10). The frequency-tripled (355 nm) output served as excitation source to record transient absorption (TA) signals. The laser pulse duration was about 10 ns and the pulse frequency was 10 Hz. Pulse energy determinations were carried out each measuring day using a pyroelectric detector with broadband absorber from *gentec-eo* (QE25LP-S-MB-QED-D0). Pulse energies were not changed in between each series of experiments and control measurements established the laser output stability, which is of particular importance for quantitative measurements and relative actinometry. A beam expander (*Thorlabs*) was used to ensure homogenous excitation in the detection volume (the beam diameter in front of the cuvette window was about 1.2 cm), thus allowing the precise determination of excited state concentrations in the cuvette. Single-wavelength kinetics were recorded using a photomultiplier tube from *Hamamatsu* (R928), while the detection of transient absorption spectra occurred using an *Andor* iCCD camera. LFP experiments were performed at 20 °C utilizing a temperature-controlled cuvette holder, and the TA spectra were integrated over 100 ns. Due to partially irreversible decomposition of the complexes under the measuring conditions, a new solution was used for each measurement, based on a freshly prepared stock solution.

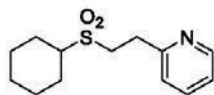
Catalytic experiments were performed at $\lambda_{\text{max}} = 430$ nm using commercially available High Power 3 W LED from *Avonec* (<https://www.avonec.de>). For each irradiation reaction the reaction vessel was placed before two 3W LEDs (distance 1 – 2 cm). A custom-made photoreactor box with an incorporated magnetic stirrer was used with three interchangeable heatsinks with mounted LEDs arranged around the reaction vessels. The temperature inside the box was maintained below 30 °C (internal reaction temperature ≥ 30 °C) with an integrated fan.



Column chromatography was performed with Silica 60 (0.04–0.063 mm, 230–400 mesh) and the specified solvent mixture. Thin layer chromatography was performed on aluminum sheets coated with SiO_2 (TLC silica gel 60 F254). The spots were visualized by ultraviolet light or cerium ammonium molybdate (CAM).

Proton and carbon nuclear magnetic resonance spectra (^1H NMR, ^{13}C NMR) were recorded at 400 or 600 MHz for ^1H NMR and 101 or 151 MHz for ^{13}C NMR, respectively. Chemical shifts are reported as δ values relative to the non-deuterated residual of the respective solvent: CDCl_3 ($\delta = 7.26$ ppm for ^1H and $\delta = 77.16$ ppm for ^{13}C), CD_3CN ($\delta = 1.96$ ppm for ^1H and $\delta = 118.26$ ppm for ^{13}C). Coupling constants (J) are given in Hz and multiplicities of the signals are abbreviated as follows: s = singlet; bs = broad singlet; d = doublet; t = triplet; q = quartet; m = multiplet; dd = doublet of doublets and dt = doublet of triplets.

Synthesis of 2-[2-(cyclohexylsulfonyl)ethyl]pyridine



Representative example:

A 10 mL tube with a stir bar was charged with CyBF_3K (71.3 mg, 0.375 mmol, 1.5 eq.), 2-vinylpyridine (30 μL , 0.25 mmol, 1.0 eq.), DABSO (60.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.) and $[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$ (10.4 mg, 0.0125 mmol, 5 mol-%) and CH_3CN (2.5 mL). The tube was sealed with a rubber septum and the reaction mixture degassed by bubbling nitrogen through the mixture for 10 – 15 minutes in an ultrasonic bath. The resulting suspension of a colorless precipitate in a yellow solution was irradiated with blue LED light ($\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$) for 18 h at room temperature. After completion of the reaction, the resulting reaction mixture was directly purified by column chromatography on silica gel [*n*-hexane/EtOAc = 9:1 $\rightarrow$ 3:2 (v/v)] to afford the analytically pure product as colorless oil (21 mg, 33 %).

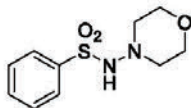
Analytical data are in accordance with the literature.^[8]

$R_f = 0.14$ (*n*-hexane/EtOAc = 3:2 (v/v)).

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN): $\delta = 8.53 - 8.47$ (m, 1H), 7.69 (td, $J = 7.7, 1.9 \text{ Hz}$, 1H), 7.30 (dt, $J = 7.8, 1.1 \text{ Hz}$, 1H), 7.21 (ddd, $J = 7.6, 4.8, 1.1 \text{ Hz}$, 1H), 3.45 – 3.36 (m, 2H), 3.24 – 3.16 (m, 2H), 2.87 (tt, $J = 12.1, 3.5 \text{ Hz}$, 1H), 2.13 – 2.05 (m, 2H), 1.90 – 1.81 (m, 2H), 1.71 – 1.63 (m, 1H), 1.44 (qd, $J = 12.3, 3.1 \text{ Hz}$, 2H), 1.35 – 1.12 (m, 3H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN): $\delta = 159.0, 150.2, 137.6, 124.2, 122.8, 61.2, 49.1, 30.3, 25.8, 25.7, 25.6$ ppm.

MS (APCI): m/z calcd for $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}_2\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+ = 254.11$, found 254.2.

Synthesis of *N*-4-morpholinylbenzenesulfonamide

Representative example:

A 10 mL tube with a stir bar was charged with Ph_2IPF_6 (106 mg, 0.375 mmol, 1.5 eq.), 4-aminomorpholine (40 μL , 0.25 mmol, 1.0 eq.), DABSO (60.1 mg, 0.25 mmol, 1.0 eq.), $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$ (4.5 mg, 0.005 mmol, 2 mol-%) and CH_3CN (2.5 mL). The tube was sealed with a rubber septum and the reaction mixture degassed by bubbling nitrogen through the mixture for 10 – 15 minutes in an ultrasonic bath. The resulting suspension of a colorless precipitate in a yellow solution was irradiated with blue LED light ($\lambda_{\text{max}} = 430 \text{ nm}$) for 18 h at room temperature. After completion of the reaction, the resulting reaction mixture was directly purified by column chromatography on silica gel [*n*-hexane/EtOAc = 9:1 $\rightarrow$ 3:2 (v/v)] to afford the analytically pure product as colorless solid (34 mg, 56 %).

Analytical data are in accordance with the literature.^[9]

$R_f = 0.30$ (*n*-hexane/EtOAc = 3:2 (v/v)).

m.p. = 111 – 113 °C

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.01 – 7.94 (m, 2H), 7.66 – 7.57 (m, 1H), 7.57 – 7.48 (m, 2H), 5.46 (s, 1H), 3.64 – 3.57 (m, 4H), 2.65 – 2.58 (m, 4H) ppm.

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 138.7, 133.3, 129.0, 128.3, 66.8, 56.9 ppm.

MS (APCI): m/z calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ $[\text{M}+\text{H}]^+ = 243.07$, found 243.2.

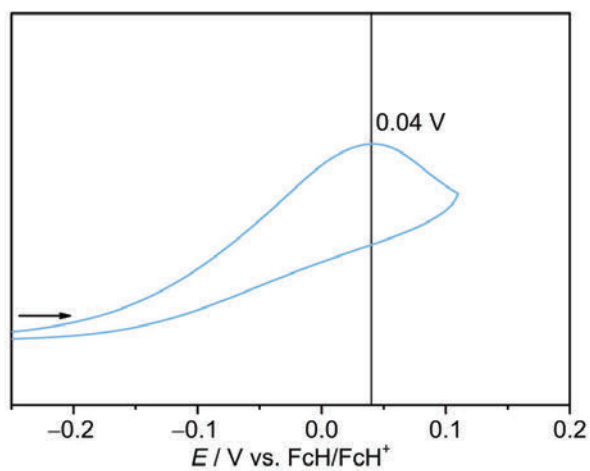


Fig. S1. Cyclic voltammogram of 5 mM 4-aminomorpholine in a 100 mM solution of $[t\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in CH_3CN .

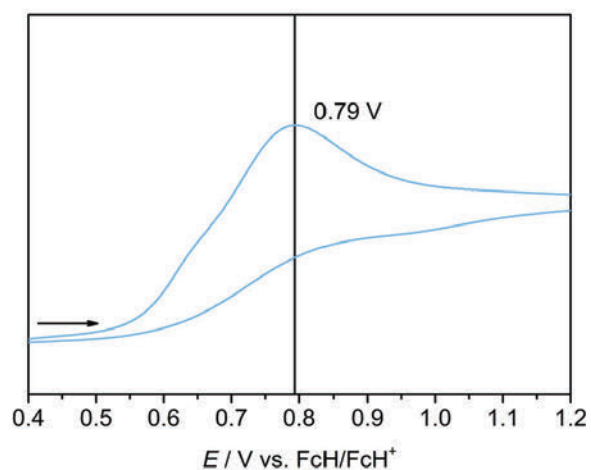


Fig. S2. Cyclic voltammogram of 1 mM potassium cyclohexyltrifluoroborate in a 100 mM solution of $[t\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ in CH_3CN . The peak potential determined here differs from a previously reported value (1.10 V vs. FcH/FcH^+).^[10]

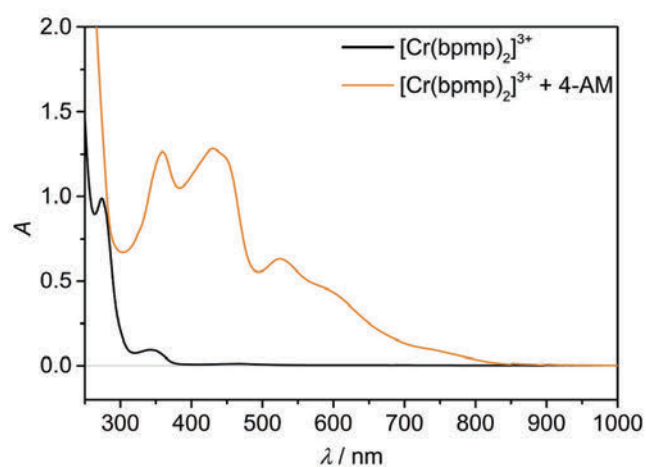


Fig. S3. UV/vis/NIR absorption spectra of 0.1 mM $[\text{Cr}(\text{bpmp})_2][\text{OTf}]_3$ in CH_3CN (black), in a 100 mM solution of 4-aminomorpholine in CH_3CN under argon (orange). The absorption spectrum of the 4-aminomorpholine containing solution indicates the deprotonation of the photocatalyst.^[2]

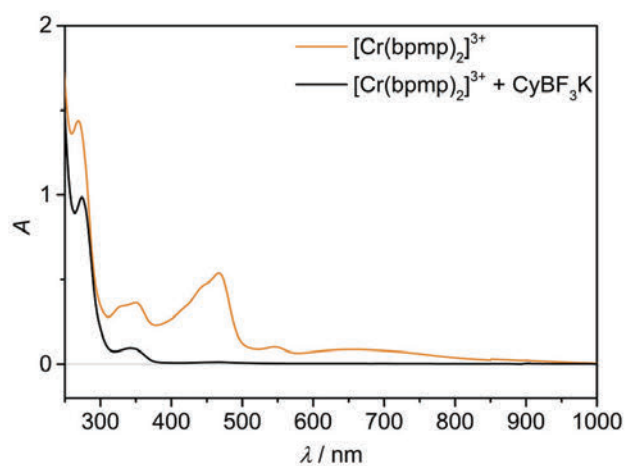


Fig. S4. UV/vis/NIR absorption spectra of 0.1 mM $[\text{Cr}(\text{bpmp})_2][\text{OTf}]_3$ in CH_3CN (black) and in a 2 mM solution of potassium cyclohexyltrifluoroborate in CH_3CN under argon (orange). The absorption spectrum of the potassium cyclohexyltrifluoroborate containing solution indicates the deprotonation of the photocatalyst.^[2]

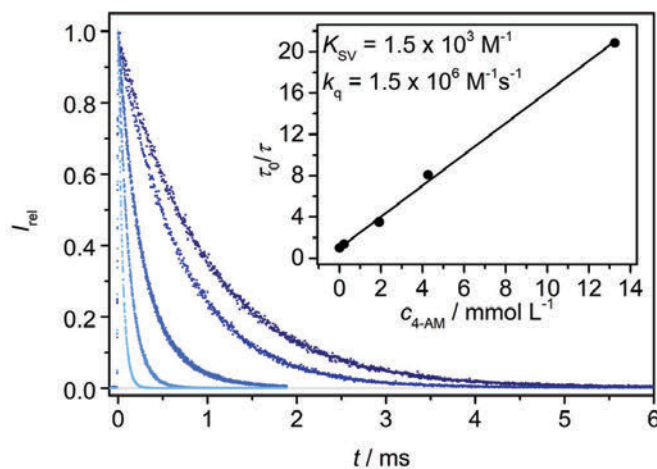


Fig. S5. Reductive Quenching of $^*[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ by 4-aminomorpholine. Main plot: emission decay traces recorded at 775 nm following excitation (451.3 nm, 10 μs pulse duration) of a 0.1 mM solution of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$ in deaerated acetonitrile at various concentrations of 4-aminomorpholine (0 mM, 0.22 mM, 1.92 mM, 4.26 mM, 13.3 mM). Inset: corresponding Stern-Volmer plot with best-fit function; obtained values for K_{SV} and k_q .

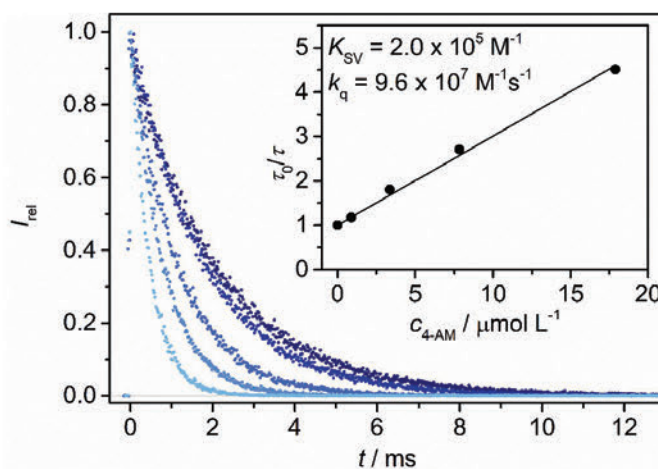


Fig. S6. Reductive Quenching of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ by 4-aminomorpholine. Main plot: emission decay traces recorded at 742 nm following excitation (435 nm, 2 μs pulse duration) of a 1 mM solution of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$ in deaerated acetonitrile at various concentrations of 4-aminomorpholine (0 μM , 0.88 μM , 3.37 μM , 7.81 μM , 17.8 μM). Inset: corresponding Stern-Volmer plot with best-fit function; obtained values for K_{SV} and k_q .

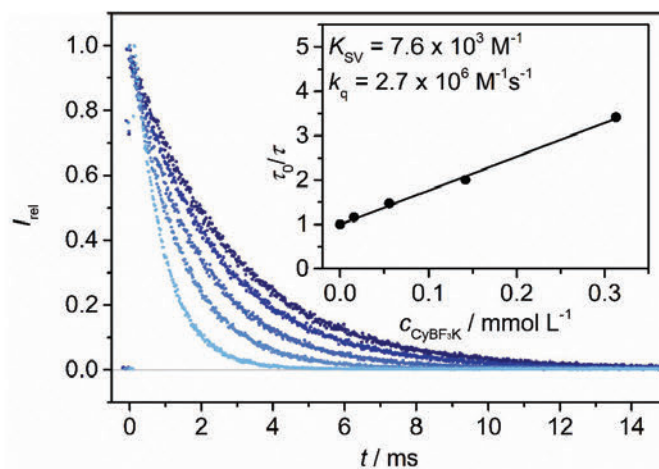


Fig. S7. Reductive Quenching of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ by potassium cyclohexyltrifluoroborate. Main plot: emission decay traces recorded at 742 nm following excitation (451.3 nm, 10 μs pulse duration) of a 1 mM solution of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$ in deaerated acetonitrile at various concentrations of potassium cyclohexyltrifluoroborate (0 mM, 0.02 mM, 0.06 mM, 0.14 mM, 0.31 mM). Inset: corresponding Stern-Volmer plot with best-fit function; obtained values for K_{SV} and k_q .

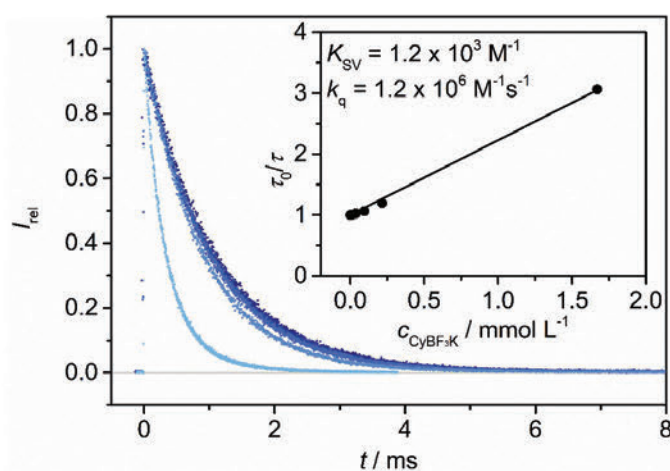


Fig. S8. Reductive Quenching of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ by potassium cyclohexyltrifluoroborate. Main plot: emission decay traces recorded at 775 nm following excitation (451.3 nm, 10 μs pulse duration) of a 0.1 mM solution of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$ in deaerated acetonitrile at various concentrations of potassium cyclohexyltrifluoroborate (0.01 mM, 0.04 mM, 0.09 mM, 0.22 mM, 1.67 mM). Inset: corresponding Stern-Volmer plot with best-fit function; obtained values for K_{SV} and k_q .

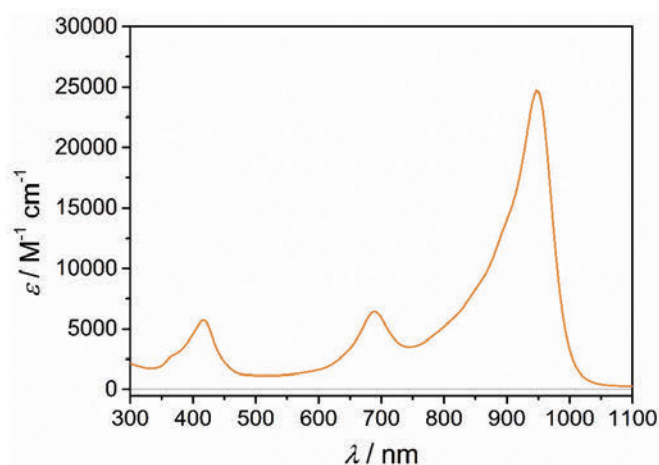


Fig. S9. UV/vis/NIR absorption spectrum of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ prepared by reduction of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$ with cobaltocene under argon; corrected for the absorptions of the resulting cobaltocenium ion in CH_3CN . For absorption spectra of cobaltocene and cobaltocenium hexafluorophosphate in CH_3CN see ref. [11].

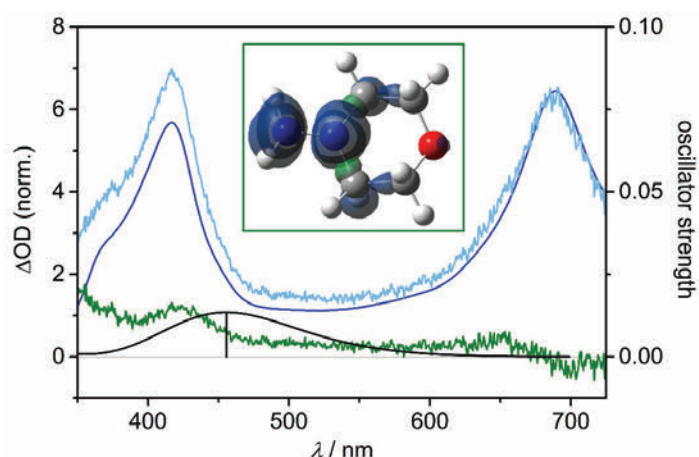


Fig. S10. Double difference spectrum (green) between the normalized transient absorption spectrum taken from Fig. 3b of the main paper (light blue) and the normalized difference spectrum (dark blue, taken from Fig. 4c of the main paper) of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ to find evidence for the presence of the 4-aminomorpholine radical cation ($4\text{-AM}^{\bullet+}$), which is the quenching co-product. The inset displays the DFT-optimized structure of $4\text{-AM}^{\bullet+}$ and the computed spin densities, which are mainly localized on both nitrogen atoms. Further TD-DFT calculations predict a rather weak (oscillator strength of the corresponding transition, 0.0133) absorption band at ~ 450 nm (black) for $4\text{-AM}^{\bullet+}$, which is close to the maximum of the double difference spectrum (~ 425 nm, see green spectrum). The same calculation method as in a recent publication by one of us has been used (Gaussian 09, B3LYP functional, 6-311+G(d,p) basis set).^[12]

S10

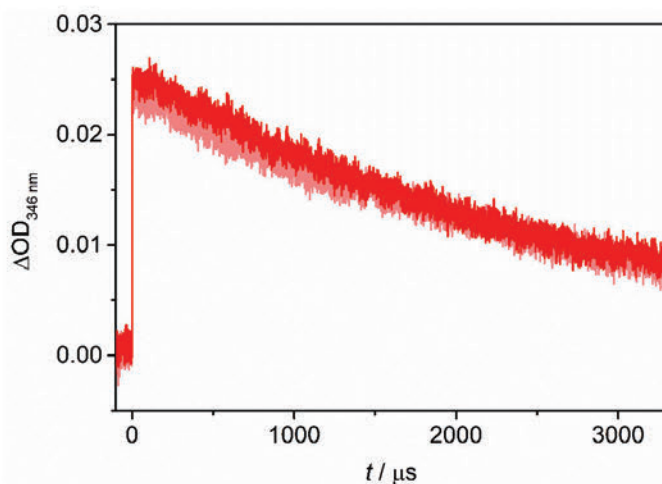


Fig. S11. Transient absorption traces at 346 nm, corresponding to the decay of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ in the absence (red) and in the presence (light red) of 1.0 mM diphenyliodonium triflate upon 355 nm laser excitation with 2.3 mJ laser pulses of 10 ns duration. Deaerated solutions of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$ (350 μM) in CH_3CN were used. No decrease in lifetime was observed and the slight signal decrease is attributed to a weak filter effect caused by the iodonium salt at the excitation wavelength. Further control experiments on the iodonium salt alone did not reveal any new absorption bands in the transient absorption spectra.

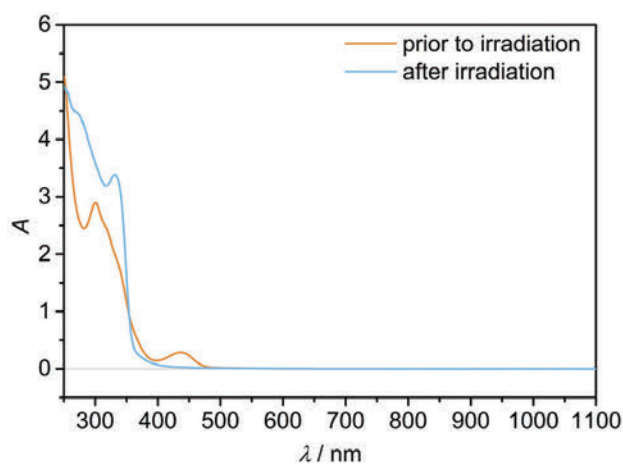


Fig. S12. UV/vis/NIR absorption spectra of 0.1 mM $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$ in a 100 mM solution of 4-aminomorpholine in CH_3CN prior to irradiation (orange) and after 30 s of UHP-LED irradiation ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$) at 20% output power under argon (blue). The absence of the characteristic band of the very sensitive high-spin Cr^{II} complex $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ at 435 nm indicates decomposition of the photocatalyst.^[13]

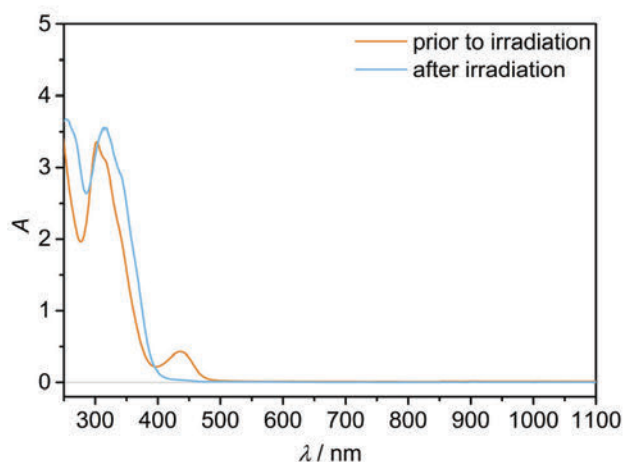


Fig. S13. UV/vis/NIR absorption spectra of 0.1 mM $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$ in a 2 mM solution of potassium cyclohexyltrifluoroborate in CH_3CN prior to irradiation (orange) and 270 s of UHP-LED irradiation ($\lambda_{\text{exc}} = 460 \text{ nm}$) at 20% output power under argon (blue). The absence of the characteristic band of the very sensitive high-spin Cr^{II} complex $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ at 435 nm indicates decomposition of the photocatalyst.^[13]

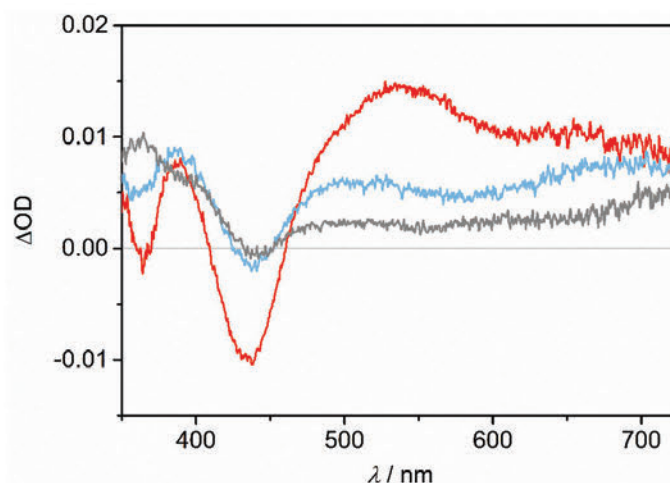


Fig. S14. Transient absorption spectra of a deaerated solution of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$ (22 μM) and 4-aminomorpholine (200 mM) 15 ns (red), 12 μs (blue) and 500 μs (grey) after laser excitation at 355 nm with 12.2 mJ laser pulses of 10 ns duration. The intense band at $\sim 535 \text{ nm}$ in the spectrum recorded right after the laser pulse (red) corresponds to $^4[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ and it is in line with a recent study employing ultrafast TA.^[14] The expected absorption bands of the reduced complex $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ are at $\sim 415 \text{ nm}$ and at wavelengths greater than 600 nm,^[13] of which the increasing absorption at 650 nm (in the spectrum after a delay of 12 μs) is easier to detect in the solution used. Corresponding kinetic traces in the absence and in the presence of diphenyliodonium triflate are shown in Fig. S19. The spectrum delayed by 500 μs shows signals that can be partially assigned to degradation products of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ (increasing absorption at wavelengths below 400 nm, cf. Fig. S12). Corresponding kinetic traces are shown in Fig. S19.

S12

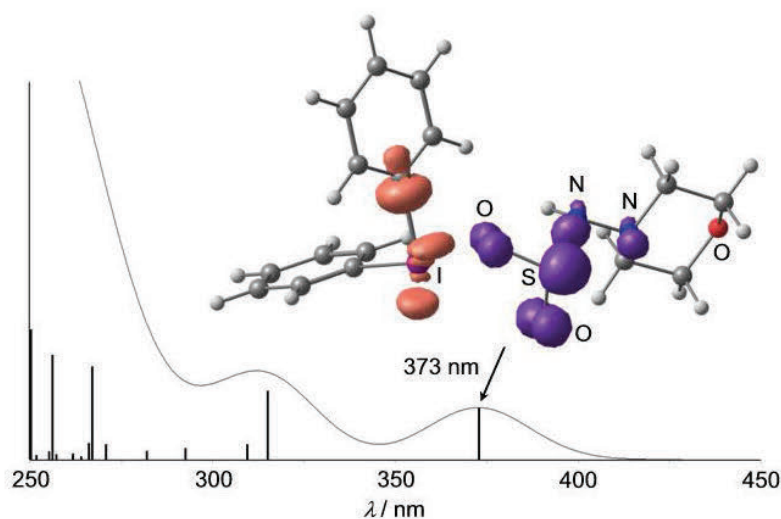


Fig. S15. TD-DFT calculated UV/Vis absorption spectrum and difference electron density of the lowest energy transition (373 nm) of the ion pair $[\text{Ph}_2\text{I}][\text{R}_2\text{N-NH-SO}_2]$ (orange = electron density gain; purple = electron density depletion; isosurface value 0.01). The structure was optimized on the CPCM(CH_3CN)-RJCOSX-B3LYP-D3BJ-ZORA-def2-TZVPP/SARC-ZORA-TZVP(I) level.^[15] The zero order relativistic approximation was used to describe relativistic effects. Grimme's empirical dispersion correction D3(BJ) was employed. A conductor-like screening model modeling acetonitrile was used to incorporate solvent effects. Fifty vertical spin-allowed transitions were calculated. Coordinates are given in Table S2.

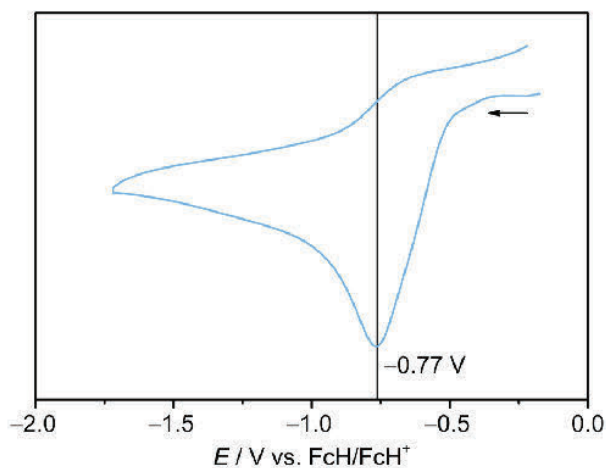


Fig S16. Cyclic voltammogram of 0.2 mM diphenyliodonium triflate (Ph_2IOTf) in a 100 mM solution of $[\text{tBu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in CH_3CN . As iodonium salts are known to form layers on the working electrode at higher concentration,^[16,17] a dilute solution ($< 1 \text{ mM}$) was used.

S13

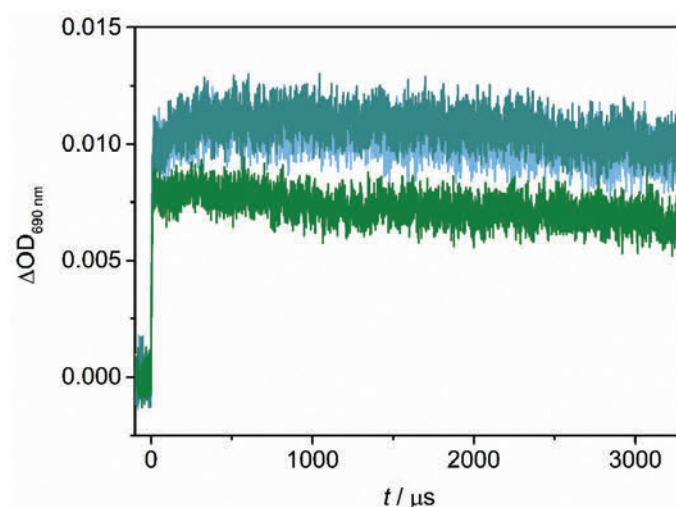


Fig. S17. Transient absorption traces at 690 nm monitoring $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ in the absence (blue) and in the presence of 0.1 mM (turquoise) and 6.7 mM (green) diphenyliodonium triflate. Solutions of 350 μM $[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$ and 5.2 mM 4-aminomorpholine in deaerated CH_3CN were irradiated at 355 nm with 2.3 mJ laser pulses of 10 ns duration. Owing to a filter effect caused by the iodonium salt at the excitation wavelength, the transient absorption signal of the solution with 6.7 mM iodonium salt is weaker compared to the other two solutions. No significant decrease in $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ lifetime was observed, which is also shown in Fig. S18 after normalization of the 0 mM and 6.7 mM iodonium salt solutions.

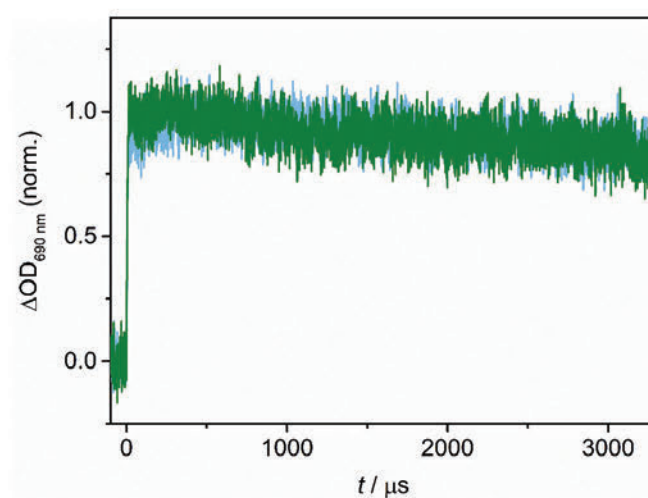


Fig. S18. Normalized transient absorption traces at 690 nm monitoring $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ in the absence (blue) and in the presence of 6.7 mM (green) diphenyliodonium triflate using the raw data sets shown in Fig. S17.

S14

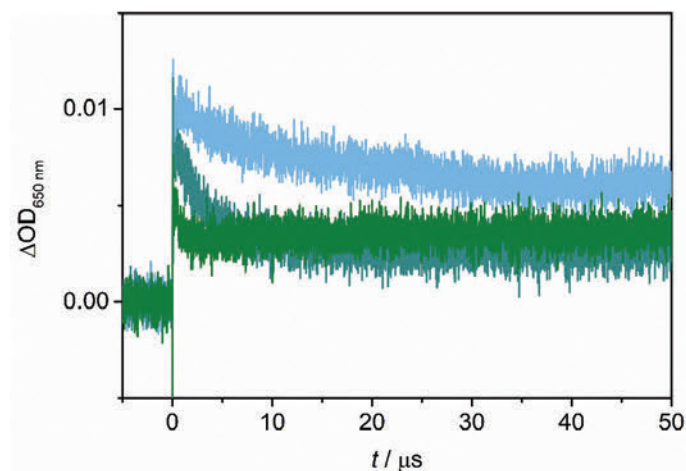


Fig. S19. Transient absorption traces at 650 nm monitoring the formation and decay of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ in the absence (blue) and in the presence of 0.1 mM (turquoise) or 1.1 mM (green) diphenyliodonium triflate. Deaerated solutions of 22 μM $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$ and 200 mM 4-aminomorpholine in CH_3CN were irradiated at 355 nm with 12.2 mJ laser pulses of 10 ns duration. The remaining offset after the quenching of the $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ absorption is likely due to decomposition and follow-up products that are not – in contrast to the photocatalysis experiments – trapped by SO_2 . A quantitative analysis of the lifetimes is therefore not reliable. However, these results clearly demonstrate that $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ reacts much more rapidly with the iodonium salt than $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ does (compare Figure S17 and S18).

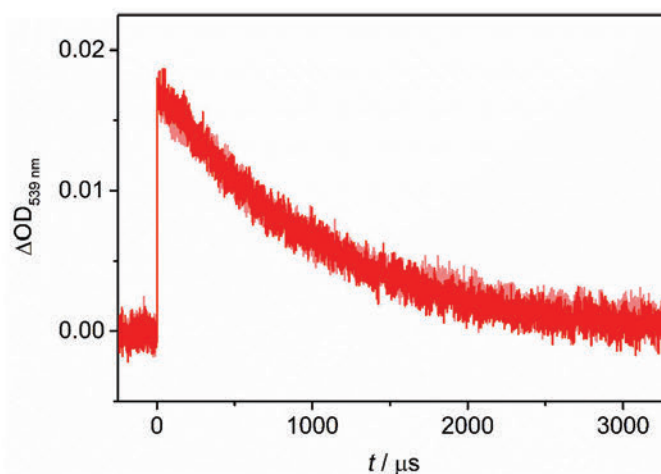
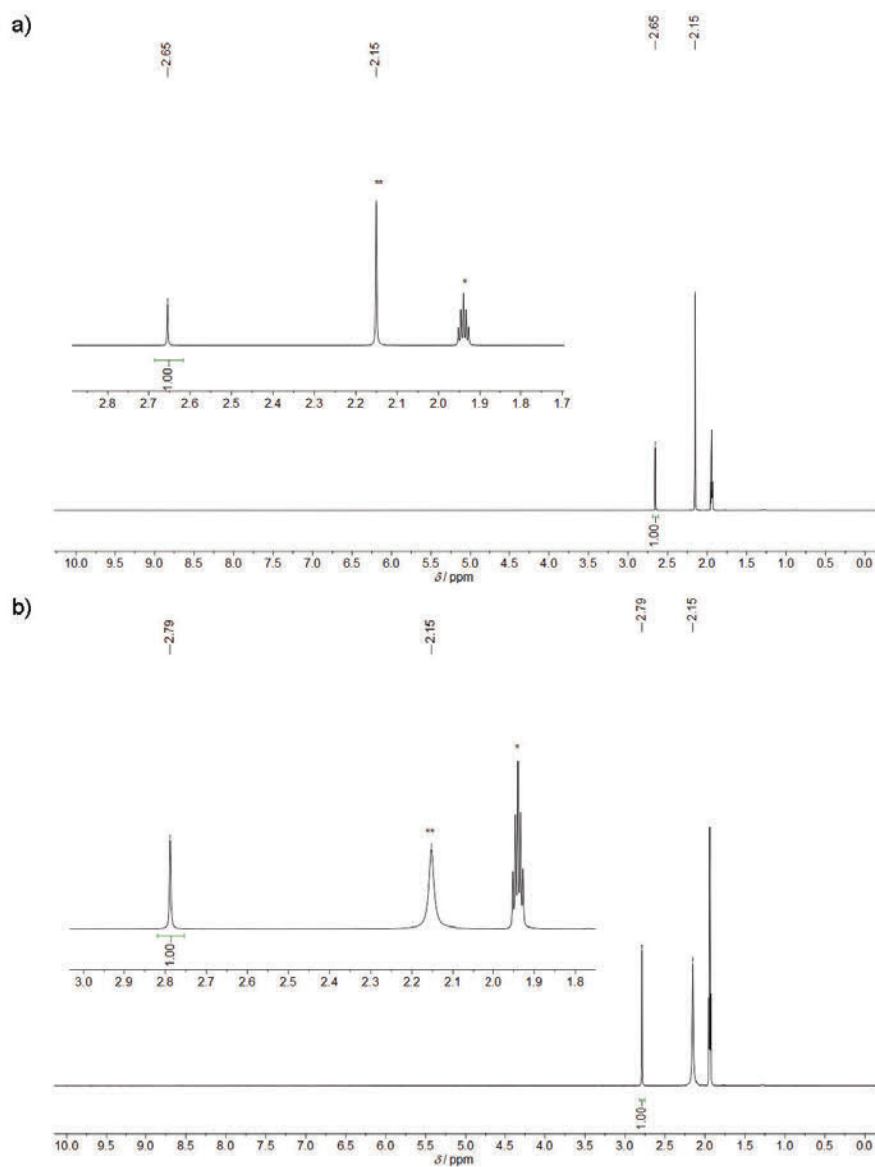


Fig. S20. Transient absorption traces at 539 nm, corresponding to the decay of $^*[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ in the absence (red) and in the presence (light red) of 0.1 mM diphenyliodonium triflate upon 355 nm laser excitation with 12.2 mJ laser pulses of 10 ns duration. Deaerated solutions of $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{BF}_4]_3$ (22 μM) in CH_3CN were irradiated. $^*[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ does not react with the iodonium salt under these conditions, in contrast to what has been observed with the reduced complex at the very same quencher concentration (Fig. S19).

S15



S16

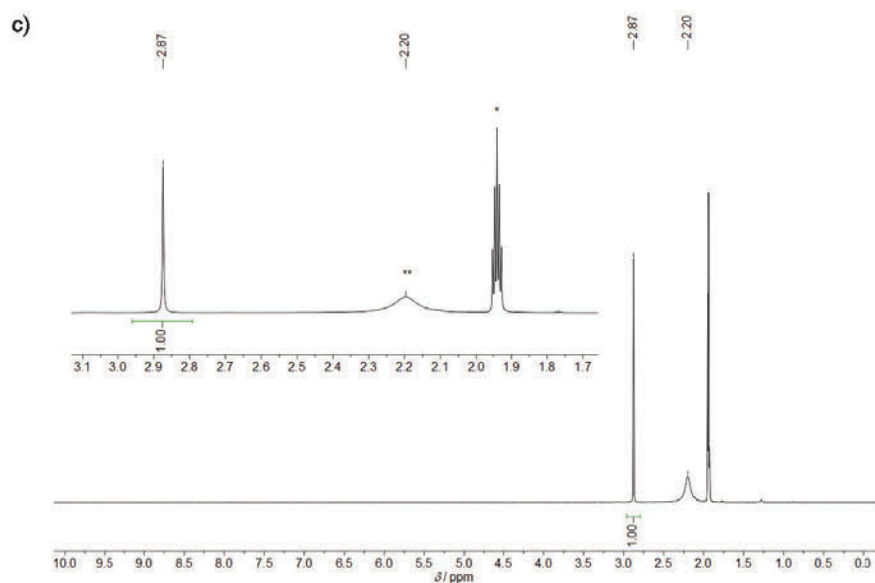


Fig. S21. ^1H NMR spectra of DABCO (top), DABSO (center) and a 1:1 mixture of DABCO/DABSO (bottom) in CD_3CN . * denotes residual solvent resonance, ** denotes resonance of water.

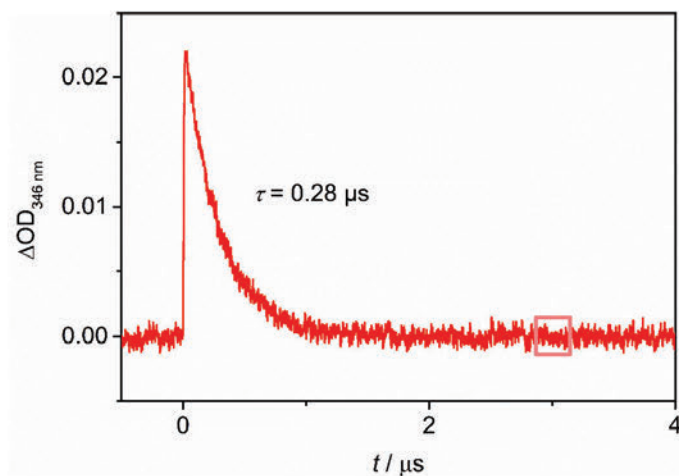


Fig. S22. Transient absorption trace at 346 nm, corresponding to the decay of $^*\text{[Cr(tpe)}_2\text{]}^{3+}$ in the presence of 1.45 mM 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane upon 355 nm laser excitation with 2.3 mJ laser pulses of 10 ns duration. A deaerated solution containing 350 μM $[\text{Cr(tpe)}_2][\text{BF}_4]_3$ in CH_3CN was irradiated. The pale red box marks the time of acquisition for the transient spectrum in Fig. S23.

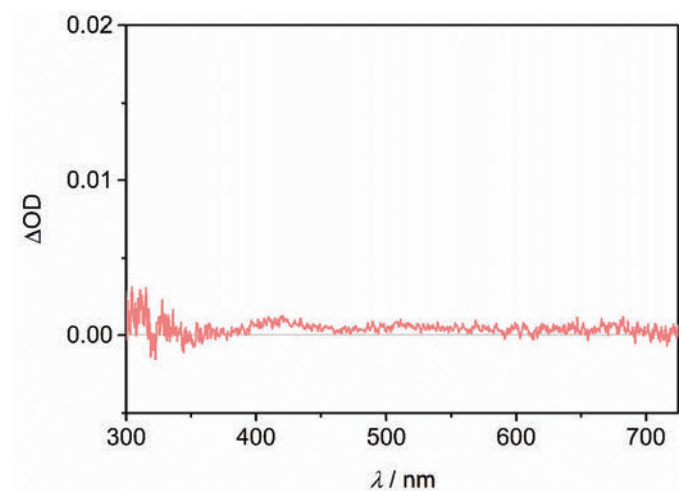


Fig. S23. Transient absorption spectrum of a deaerated solution of $[\text{Cr(tpe)}_2][\text{BF}_4]_3$ (350 μM) and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (1.45 mM) 3 μs after laser excitation at 355 nm with 2.3 mJ laser pulses of 10 ns duration. No accumulation of $[\text{Cr(tpe)}_2]^{2+}$ could be observed, most likely due to the low cage escape efficiency when this quencher is used. The corresponding kinetic trace is shown in Fig. S22.

S18

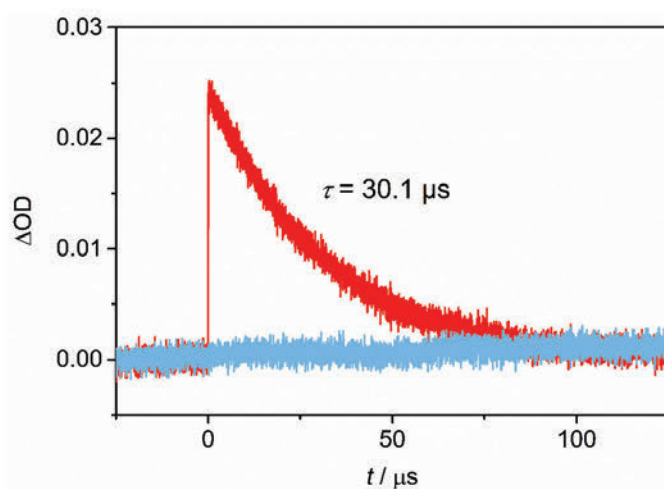


Fig. S24. Transient absorption traces at 346 nm (red), corresponding to the decay of $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ in the presence of 0.27 mM 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane bis(sulfur dioxide) adduct, and at 690 nm (blue), corresponding to the typical detection wavelength used for $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ after reductive quenching. A 350 μM $[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$ solution in deaerated CH_3CN was irradiated at 355 nm with 2.3 mJ laser pulses of 10 ns duration. Transient spectra after different detection delay times are shown in Fig. S25.

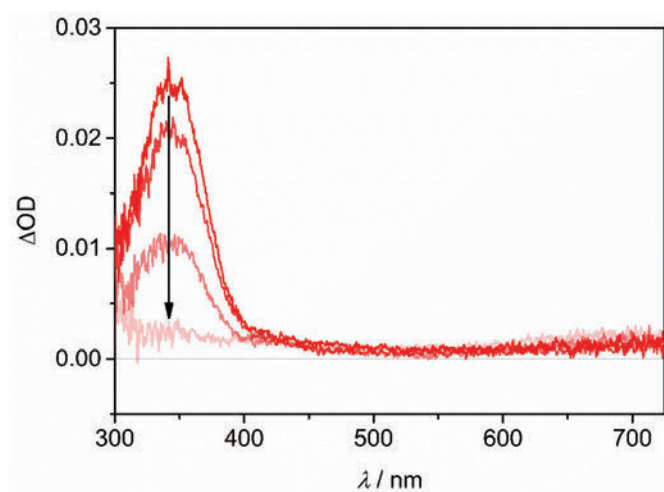


Fig. S25. Transient absorption spectra of a deaerated solution of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2][\text{BF}_4]_3$ (350 μM) and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane bis(sulfur dioxide) adduct (0.27 mM) 10 ns, 10 μs , 30 μs and 100 μs after laser excitation at 355 nm with 2.3 mJ laser pulses of 10 ns duration. No accumulation of $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ could be observed, most likely due to the low cage escape efficiency when this quencher is used. The corresponding kinetic traces are shown in Fig. S24.

S19

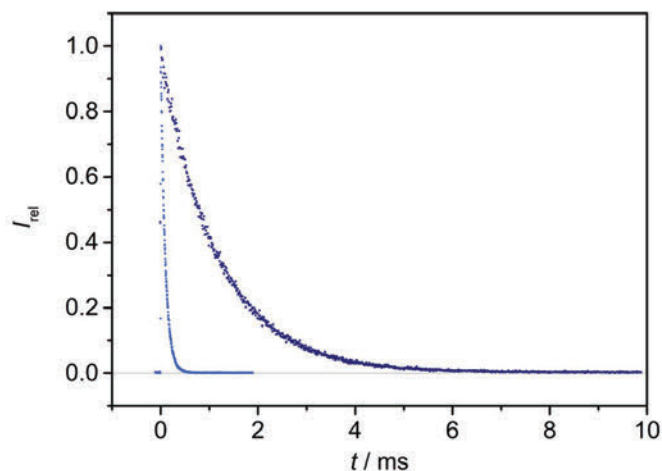


Fig. S26. Reductive Quenching of $^*\text{[Cr(ddpd)}_2\text{]}^{3+}$ by 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. Emission decay traces recorded at 775 nm following excitation (435 nm, 10 μs pulse duration) of a 0.1 mM solution of $[\text{Cr(ddpd)}_2][\text{BF}_4]_3$ in deaerated acetonitrile without (dark blue) and with 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (0.12 mM; light blue).

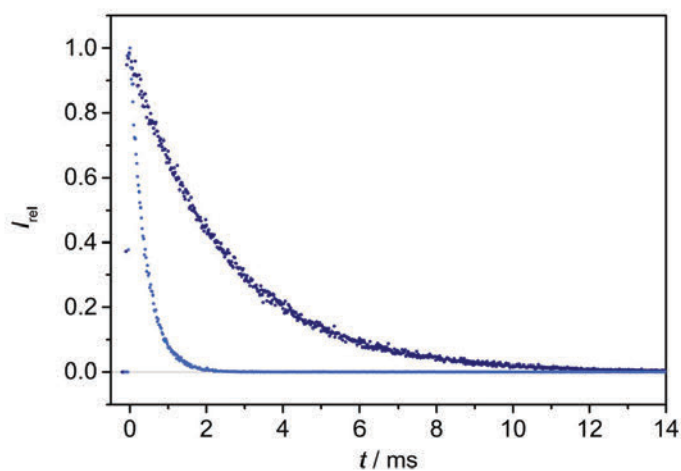


Fig. S27. Reductive Quenching of $^*\text{[Cr(tpe)}_2\text{]}^{3+}$ by 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane. Emission decay traces recorded at 742 nm following excitation (435 nm, 2 μs pulse duration) of a 1 mM solution of $[\text{Cr(tpe)}_2][\text{BF}_4]_3$ in deaerated acetonitrile without (dark blue) and with 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (0.01 mM; light blue).

S20

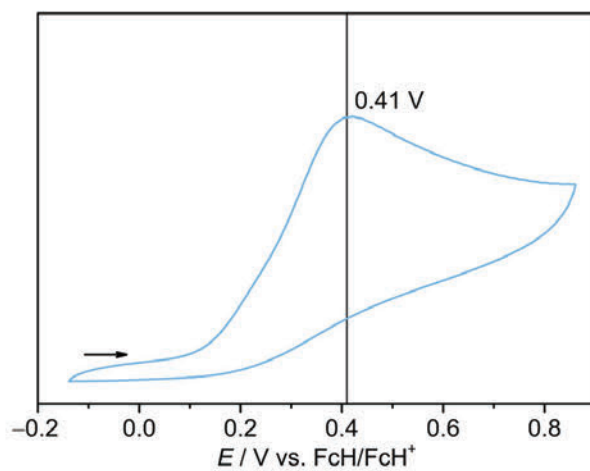


Fig. S28. Cyclic voltammogram of 2 mM 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane bis(sulfur dioxide) in a 100 mM solution of $[t\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in CH_3CN .

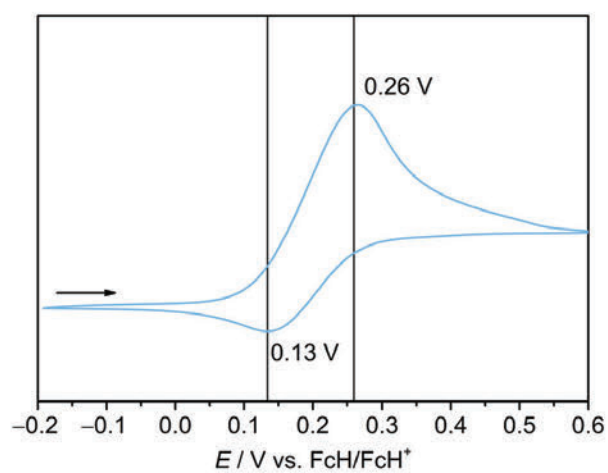


Fig. S29. Cyclic voltammogram of 5 mM 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane in a 100 mM solution of $[t\text{Bu}_4\text{N}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ in CH_3CN .

Molar absorption coefficient determination via relative actinometry

To determine the molar absorption coefficient of $^*[Cr(tpe)_2]^{3+}$ relative actinometry was performed. For that purpose, a comparison is made between the transient absorption at a certain wavelength λ_{ref} upon excitation of the reference compound, for which the absorption coefficient ϵ_{ref} is known, and the absorption change produced under comparable conditions of the sample with unknown absorption coefficient ϵ_s at a specific wavelength λ_s . With ΔOD as the observed change in optical density and Φ as the (known) quantum yield of intersystem crossing for the production of long-lived excited states, the molar absorption coefficient of the sample is given by equation (1).^[18]

$$\epsilon_s(\lambda_s) = \frac{\Delta OD_s \Phi_{ref}}{\Delta OD_{ref} \Phi_s} \epsilon_{ref}(\lambda_{ref}). \quad (1)$$

The concentrations of both solutions (reference and sample) are adjusted so that the same number of excitation photons is absorbed (see Fig. 4a of the main paper).

To quantify the difference molar absorption coefficient at the TA maximum of $^*[Cr(tpe)_2]^{3+}$ in deaerated CH_3CN (346 nm), we used the known and established value of $^3[Ru(bpy)_3]^{2+}$ at its ground state bleach ($\Delta\epsilon_{455nm} = -10100 M^{-1}cm^{-1}$) in Ar-saturated aqueous solution.^[19] As the refractive indices of water and acetonitrile differ by less than 1%,^[20] further corrections of the TA data sets are not necessary. The kinetic traces of the transient absorption at 346 nm and 455 nm were recorded after excitation with 2.3 mJ and 13.7 mJ laser pulses of 10 ns duration (Fig. 4b, main paper). The intersystem crossing quantum yield of $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ is well established (100%) and based on recent transient absorption studies with a structurally related chromium(III) complex^[21] we also assume quantitative formation of $^*[Cr(tpe)_2]^{3+}$. Using the maximum change in optical density right after the laser pulse, the difference molar absorption coefficient of $^*[Cr(tpe)_2]^{3+}$ at 346 nm could be determined as $\Delta\epsilon_{346nm} = 10600 M^{-1}cm^{-1}$. This is the average value from the two independent measurements with pulse energies of 2.3 mJ and of 13.7 mJ. Saturation or biphotonic decomposition effects can be excluded at these low laser pulse intensities and the two individual results differ by less than 10% from the mean value. During these measurements all conditions remained constant and only the sample was changed to ensure identical excitation and detection conditions.

Raw data sets for cage escape yield determinations

The difference molar absorption coefficient of $^*[Cr(tpe)_2]^{3+}$ at 346 nm $\Delta\epsilon_{346nm} = 10600 M^{-1}cm^{-1}$ (see above) and that of $[Cr(tpe)_2]^{2+}$ at 690 nm $\Delta\epsilon_{690nm} = 6440 M^{-1}cm^{-1}$ from Fig. S9 were used for relative concentration determinations of the photoexcited precursor and the reduced complex as quenching product. Identical concentrations and excitation conditions allow us to quantitatively compare the TA signals at both wavelengths. Due to the high stability of the reduced complex, a decrease of the absorption band of $[Cr(tpe)_2]^{2+}$ at 690 nm in the selected time window is unlikely. The ratio of the corresponding concentrations of $^*[Cr(tpe)_2]^{3+}$ and $[Cr(tpe)_2]^{2+}$ (the latter has been corrected using the quenching efficiency η_q to avoid an overestimation of the amount of reduced complex that can be generated), gives the cage escape yields $\eta_{e\bullet}$ for a given system (Table S1). The quenching efficiencies were obtained from lifetime determinations under the conditions of the cage escape yield measurements.

Tab. S1. Raw data sets for cage escape yield determinations of $^*\text{[Cr(tpe)}_2\text{]}^{3+}$ with different reductive quenchers Q, concentration c , change in optical density ΔOD at specific wavelengths, quenching efficiency η_q , and cage escape efficiency η_{ce} . See text for details.

Quencher Q (and Fig. with corr. raw data given in brackets)	$c(\text{Q})$ [mM]	$\Delta\text{OD}(^*\text{Cr}^{3+})$ @346nm	η_q	$\Delta\text{OD}(\text{Cr}^{2+})$ @690nm	$c(^*\text{Cr}^{3+})$ [μM]	$c(\text{Cr}^{2+})^{[b]}$ [μM]	η_{ce}
4-aminomorpholine (spectra in Fig. 3b, main paper)	2.1	0.0415	>99%	0.0183	3.92	2.84	73%
CyBF ₃ K (spectra in Fig. 3a, main paper)	2.0	0.0225	91%	0.0034	2.12	0.58	27%
DABCO (Fig. S22 ($^*\text{Cr}^{3+}$) and Fig. S23 (Cr^{2+}))	1.45	0.0221	>99%	<0.0010 ^[a]	2.08	<0.16	<8%
DABSO (Fig. S24 ($^*\text{Cr}^{3+}$) and Fig. S25 (Cr^{2+}))	0.27	0.0245	98.5%	<0.0010 ^[a]	2.31	<0.16	<7%

^[a] Due to a low signal-to-noise ratio, only an upper limit of the formation of the photoproduct could be determined for DABCO and DABSO. ^[b] Corrected using η_q .

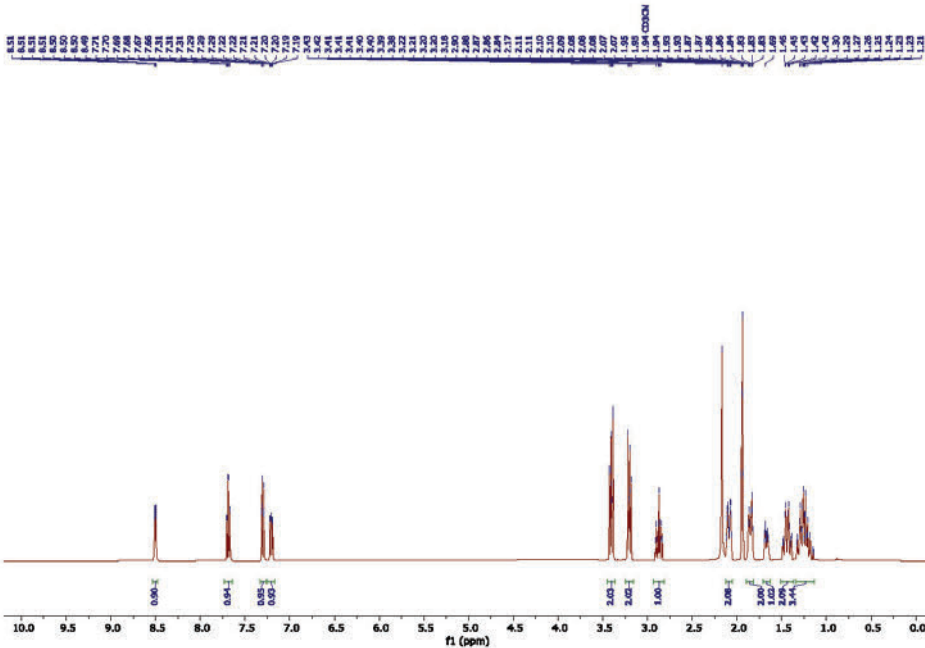


Fig. S30. ^1H (400 MHz) NMR spectra of 2-[2-(cyclohexylsulfonyl)ethyl]pyridine in CD_3CN .

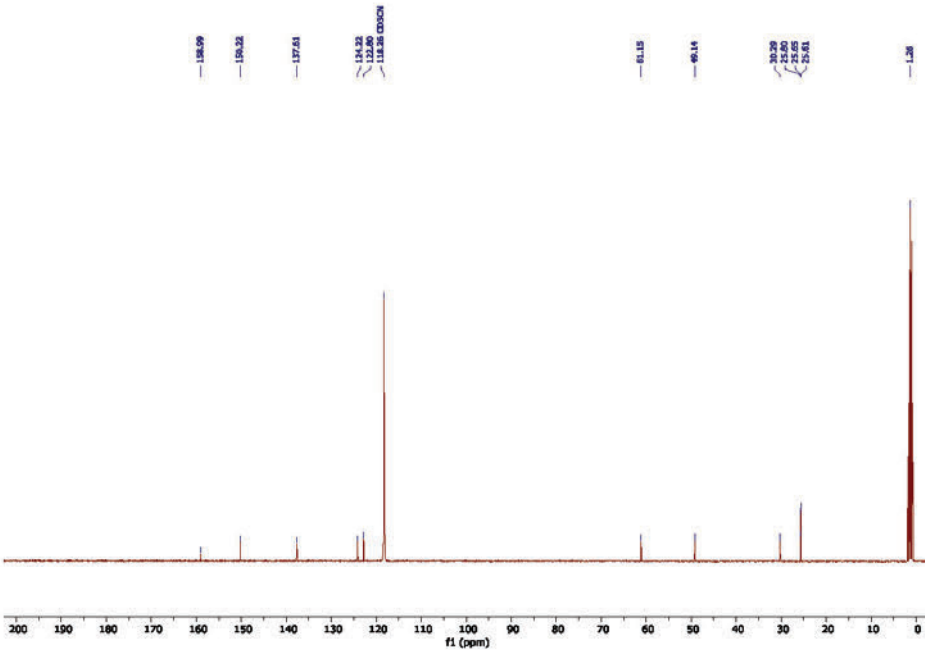


Fig. S31. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (101 MHz) NMR spectra of 2-[2-(cyclohexylsulfonyl)ethyl]pyridine in CD_3CN .

S24

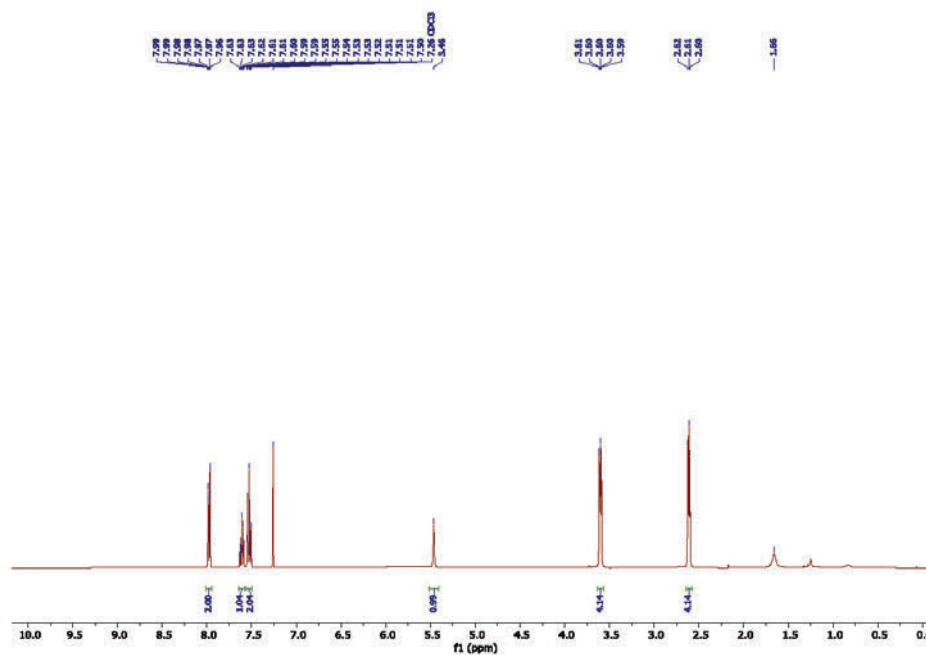


Fig. S32. ¹H (400 MHz) NMR spectra of *N*-4-morpholinylbenzenesulfonamide in CDCl₃.

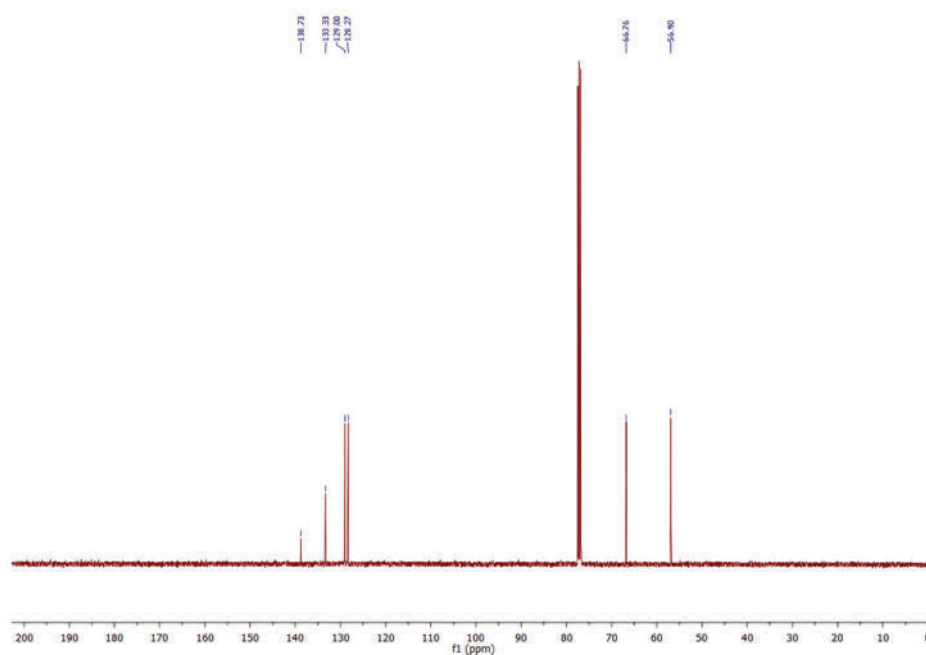


Fig. S33. ¹³C{¹H} (101 MHz) NMR spectra of *N*-4-morpholinylbenzenesulfonamide in CDCl₃.

S25

Table S2. Cartesian coordinates of the geometry optimized ion pair [Ph₂I][4-AM-H].

6	-8.082303000	-3.597028000	-19.268763000
6	-8.890094000	-4.708083000	-19.470488000
6	-7.732725000	-2.736978000	-20.301193000
6	-9.367760000	-4.957620000	-20.753750000
6	-8.220061000	-3.000007000	-21.577734000
6	-9.033863000	-4.106338000	-21.802308000
1	-9.148694000	-5.364739000	-18.651660000
1	-7.099355000	-1.879357000	-20.122372000
1	-10.000062000	-5.817632000	-20.929337000
1	-7.959934000	-2.339680000	-22.394149000
1	-9.407558000	-4.306125000	-22.797582000
53	-7.346615000	-3.200934000	-17.294367000
6	-8.972197000	-1.912523000	-16.821174000
6	-8.801895000	-0.549504000	-16.999645000
6	-10.154566000	-2.480290000	-16.376454000
6	-9.881040000	0.282498000	-16.716957000
6	-11.221183000	-1.628726000	-16.101751000
6	-11.084397000	-0.254905000	-16.271223000
1	-7.864491000	-0.140316000	-17.346936000
1	-10.253182000	-3.548278000	-16.248648000
1	-9.774481000	1.350787000	-16.848349000
1	-12.156302000	-2.046395000	-15.753964000
1	-11.918075000	0.399372000	-16.055013000
6	-3.324539000	-0.326299000	-16.375258000
6	-1.916395000	0.240901000	-16.347796000
8	-1.910041000	1.607167000	-15.939753000
6	-2.508253000	1.749553000	-14.652628000
6	-3.935317000	1.229805000	-14.646394000
7	-3.946097000	-0.173948000	-15.057658000
1	-3.295677000	-1.384571000	-16.624977000
1	-3.920885000	0.197420000	-17.140216000
1	-1.474186000	0.207503000	-17.342315000
1	-1.294654000	-0.348442000	-15.663090000
1	-2.489644000	2.811230000	-14.411434000
1	-1.911903000	1.206266000	-13.909514000
1	-4.352591000	1.303107000	-13.642594000
1	-4.552226000	1.841395000	-15.322326000
7	-5.265493000	-0.685095000	-15.012640000
1	-5.742357000	-0.609849000	-15.915941000
16	-5.332361000	-2.337398000	-14.447007000
8	-4.479026000	-3.160262000	-15.361494000
8	-6.799978000	-2.599762000	-14.756652000

References

- [1] S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11572–11576; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11735–11739.
- [2] 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.
- [3] 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*, 18075–11576; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 18243–11739.
- [4] B. Nguyen, E. J. Emmett, M. C. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16372–16373.
- [5] L. Martial, L. Bischoff in *Organic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA, **2013**, pp. 301–305.
- [6] L. Malet-Sanz, J. Madrzak, S. V. Ley, I. R. Baxendale, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 5324–5332.
- [7] R. J. LeSuer, C. Buttolph, W. E. Geiger, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 6395–6041.
- [8] T. Liu, Y. Li, L. Lai, J. Cheng, J. Sun, J. Wu, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3605–3608.
- [9] N.-W. Liu, S. Liang, G. Manolikakes, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1308–1319.
- [10] Y. Yasu, T. Koike, M. Akita, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 3414–3420.
- [11] M. Dorn, D. Hunger, C. Förster, R. Naumann, J. van Slageren, K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2022**, in press. DOI: 10.1002/chem.202202898.
- [12] T. J. B. Zähringer, J. A. Moghtader, M.-S. Bertrams, B. Roy, M. Uji, N. Yanai, C. Kerzig, *Angew. Chem. Int. Ed.*, in press (DOI: 10.1002/anie.202215340).
- [13] 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.
- [14] W. R. Kitzmann, C. Ramanan, R. Naumann, K. Heinze, *Dalton Trans.* **2022**, *51*, 6519–6525.
- [15] F. Neese, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- [16] S. M. Dirk, S. Pylypenko, S. W. Howell, J. E. Fulghum, D. R. Wheeler, *Langmuir* **2005**, *21*, 10899–10901.
- [17] K. H. Vase, A. H. Holm, K. Norrman, S. U. Pedersen, K. Daasbjerg, *Langmuir* **2007**, *23*, 3786–3793.
- [18] I. Carmichael, G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15*, 1.
- [19] a) S. Neumann, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5624–5633; b) P. Müller, K. Brettel, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, *11*, 632–636; c) T. H. Bürgin, F. Glaser, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 14181–14194; d) M. Goez, C. Kerzig, R. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9914–9916.
- [20] M. Montalti, A. Credi, L. Prodi, M. T. Gandolfi, *Handbook of photochemistry*, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 3rd ed., **2006**.
- [21] C. Wang, F. Reichenauer, W. R. Kitzmann, C. Kerzig, K. Heinze, U. Resch-Genger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202238.

6 Literaturverzeichnis

- [1] "Statistical Review of World Energy 2024", zu finden unter <https://www.energyinst.org/statistical-review>, **2024**.
- [2] D. Anderson, J. P. Holdren, M. Jefferson, E. Jochem, N. Nakicenovic, A. K. N. Reddy, H.-H. Rogner, K. R. Smith, W. C. Turkenburg, R. H. Williams, *World Energy Assessment. Energy and the Challenge of Sustainability*, United Nations Development Programme, New York, **2000**.
- [3] P. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 301.
- [4] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi, *ChemSusChem* **2008**, 1, 26.
- [5] M. Isaacs, J. Garcia-Navarro, W.-J. Ong, P. Jiménez-Calvo, *Global challenges* **2023**, 7, 2200165.
- [6] A. Carella, F. Borbone, R. Centore, *Front. Chem.* **2018**, 6, 481.
- [7] H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 3259.
- [8] T. J. B. Zähringer, N. P. Lopez, R. Schulte, M. Schmitz, H. Ihmels, C. Kerzig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202414733.
- [9] K. Moth-Poulsen, D. Ósoso, K. Börjesson, N. Vinokurov, S. K. Meier, A. Majumdar, K. P. C. Vollhardt, R. A. Segalman, *Energy Environ. Sci.* **2012**, 5, 8534.
- [10] Z. Wang, H. Hölzel, K. Moth-Poulsen, *Chem. Soc. Rev.* **2022**, 51, 7313.
- [11] J. Usuba, G. G. Han, *Trends Chem.* **2023**, 5, 577.
- [12] A. Galushchinskiy, R. González-Gómez, K. McCarthy, P. Farràs, A. Savateev, *Energy fuels* **2022**, 36, 4625.
- [13] R. Gérardy, D. P. Debecker, J. Estager, P. Luis, J.-C. M. Monbaliu, *Chem. Rev.* **2020**, 120, 7219.
- [14] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 5322.
- [15] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, 116, 10075.
- [16] "ASTM G-173-03 tables", zu finden unter <https://www.nrel.gov/grid/solar-resource/spectra-am1.5.html>, **2025**.
- [17] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Deutscher Verl. der Wissenschaften, Berlin, **1991**.
- [18] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, New York, **2006**.
- [19] C. Förster, K. Heinze, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 1057.
- [20] J. Franck, E. G. Dymond, *Trans. Faraday Soc.* **1926**, 21, 536.

- [21] E. U. Condon, *Phys. Rev.* **1928**, 32, 858.
- [22] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14.
- [23] P. Klán, J. Wirz, *Photochemistry of organic compounds. From concepts to practice*, Wiley, Chichester, **2010**.
- [24] M. A. Bryden, E. Zysman-Colman, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 7587.
- [25] H. Nakanotani, Y. Tsuchiya, C. Adachi, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 938.
- [26] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, *Nature* **2012**, 492, 234.
- [27] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47, 7190.
- [28] T. Ha, T. Enderle, D. F. Ogletree, D. S. Chemla, P. R. Selvin, S. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1996**, 93, 6264.
- [29] A. Kirch, M. Gmelch, S. Reineke, *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, 10, 310.
- [30] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **1959**, 27, 7.
- [31] R. G. Bennett, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 3037.
- [32] R. G. Bennett, R. P. Schwenker, R. E. Kellogg, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 3040.
- [33] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 437, 55.
- [34] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 836.
- [35] F. W. G. Porter, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1961**, 264, 1.
- [36] T. Neveselý, M. Wienhold, J. J. Molloy, R. Gilmour, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 2650.
- [37] G. S. Hammond, J. Saltiel, A. A. Lamola, N. J. Turro, J. S. Bradshaw, D. O. Cowan, R. C. Counsell, V. Vogt, C. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3197.
- [38] F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius, *Chem* **2020**, 6, 1888.
- [39] D. H. Waldeck, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 415.
- [40] P. R. Ogilby, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3181.
- [41] I. Pibiri, S. Buscemi, A. Palumbo Piccionello, A. Pace, *ChemPhotoChem* **2018**, 2, 535.
- [42] H. Kautsky, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1933**, 66, 1588.
- [43] R. D. Scurlock, B. Wang, P. R. Ogilby, J. R. Sheats, R. L. Clough, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10194.
- [44] C. Crestini, M. D'Auria, *Tetrahedron* **1997**, 53, 7877.
- [45] A. Albini, M. Fagnoni, *Handbook of synthetic photochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**.

-
- [46] M. Szabó, A. W. D. Larkum, I. Vass in *Advances in Photosynthesis and Respiration* (Eds.: A. W. Larkum, A. R. Grossman, J. A. Raven), Springer International Publishing, Cham, **2020**, S. 459–488.
- [47] B. Li, L. Lin, H. Lin, B. C. Wilson, *J. Biophotonics* **2016**, 9, 1314.
- [48] N. Mehraban, H. S. Freeman, *Materials* **2015**, 8, 4421.
- [49] A. U. Khan, J. N. Pitts, E. B. Smith, *Environ. Sci. Technol.* **1967**, 1, 656.
- [50] F. Wilkinson, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1995**, 24, 663.
- [51] E. F. F. Silva, C. Serpa, J. M. Dabrowski, C. J. P. Monteiro, S. J. Formosinho, G. Stochel, K. Urbanska, S. Simões, M. M. Pereira, L. G. Arnaut, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 9273.
- [52] W. H. Koppenol, *Nature* **1976**, 262, 420.
- [53] W. H. Koppenol, J. Butler, *Adv. Free Radical Biol. Med.* **1985**, 1, 91.
- [54] P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, 18, 1637.
- [55] W. Bäumlér, J. Regensburger, A. Knak, A. Felgenträger, T. Maisch, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2012**, 11, 107.
- [56] A. P. Losev, I. M. Byteva, G. P. Gurinovich, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 143, 127.
- [57] R. H. Young, K. Wehrly, R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 5774.
- [58] I. Kraljić, S. E. Mohsni, *Photochem. Photobiol.* **1978**, 28, 577.
- [59] J. M. Burns, W. J. Cooper, J. L. Ferry, D. W. King, B. P. DiMento, K. McNeill, C. J. Miller, W. L. Miller, B. M. Peake, S. A. Rusak et al., *Aquat. Sci.* **2012**, 74, 683.
- [60] G. J. Kavarnos, N. J. Turro, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 401.
- [61] D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 5803.
- [62] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259.
- [63] N. Sutin, C. Creutz, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 2717.
- [64] A. A. Vlcek, E. S. Dodsworth, W. J. Pietro, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 1906.
- [65] F. Glaser, O. S. Wenger, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 405, 213129.
- [66] M. J. Goodwin, J. C. Dickenson, A. Ripak, A. M. Deetz, J. S. McCarthy, G. J. Meyer, L. Troian-Gautier, *Chem. Rev.* **2024**, 124, 7379.
- [67] R. A. Marcus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 1111.
- [68] Y. Pellegrin, F. Odobel, *C. R. Chim.* **2017**, 20, 283.
- [69] U. S. Akhtar, E. L. Tae, Y. S. Chun, I. C. Hwang, K. B. Yoon, *ACS Catal.* **2016**, 6, 8361.

- [70] C. Pac, Y. Miyauchi, O. Ishitani, M. Ihama, M. Yasuda, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 26.
- [71] O. Ishitani, M. Ihama, Y. Miyauchi, C. Pac, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 1527.
- [72] M. Marin, M. A. Miranda, M. L. Marin, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, 7, 4852.
- [73] E. Manrique, X. Fontrodona, M. Rodríguez, I. Romero, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 2124.
- [74] J. Du, T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14604.
- [75] F. Glaser, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 10266.
- [76] Y. Kobayashi, K. Mutoh, J. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, 34, 2.
- [77] N. J. Venditto, Y. S. Liang, R. K. El Mokadem, D. A. Nicewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 11888.
- [78] P. Li, A. M. Deetz, J. Hu, G. J. Meyer, K. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 17604.
- [79] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 373.
- [80] 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.
- [81] B. Dick, U. Kensy, R.-J. Kutta in *Chemical Photocatalysis* (Ed.: B. König), DE GRUYTER, Berlin, **2013**, S. 295–318.
- [82] O. Stern, M. Volmer, *Phys. Z.* **1919**, 20, 183.
- [83] M. Montalti, J. Michl, V. Balzani, *Handbook of photochemistry*, Taylor & Francis, Boca Raton, London, New York, **2006**.
- [84] M. Y. Berezin, S. Achilefu, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2641.
- [85] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, 84, 85.
- [86] J.-H. Shon, T. S. Teets, *ACS Energy Lett.* **2019**, 4, 558.
- [87] T. Koike, M. Akita, *Inorg. Chem. Front.* **2014**, 1, 562.
- [88] S. Campagna, F. Puntoriero, F. Nastasi, G. Bergamini, V. Balzani in *Topics in Current Chemistry* (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 117–214.
- [89] T.-Y. Li, J. Wu, Z.-G. Wu, Y.-X. Zheng, J.-L. Zuo, Y. Pan, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 374, 55.
- [90] A. C. Sell, J. C. Wetzel, M. Schmitz, A. W. Maijenburg, G. Woltersdorf, R. Naumann, C. Kerzig, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 10799.
- [91] D. Kim, V. Q. Dang, T. S. Teets, *Chem. Sci.* **2023**, 15, 77.

-
- [92] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 46, 159.
- [93] T. Hofbeck, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 9290.
- [94] D. Liu, Y. Zhao, Z. Wang, K. Xu, J. Zhao, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 8619.
- [95] G. B. Shaw, D. J. Styers-Barnett, E. Z. Gannon, J. C. Granger, J. M. Papanikolas, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 4998.
- [96] J. I. Day, K. Teegardin, J. Weaver, J. Chan, *Org. Process Res. Dev.* **2016**, 20, 1156.
- [97] J.-H. Shon, S. Sittel, T. S. Teets, *ACS Catal.* **2019**, 9, 8646.
- [98] K. Dedeian, P. I. Djurovich, F. O. Garces, G. Carlson, R. J. Watts, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 1685.
- [99] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, F. Barigelletti in *Topics in Current Chemistry* (Eds.: V. Balzani, S. Campagna), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, S. 143–203.
- [100] M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. A. Pascal, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2023**, 35, 1466.
- [101] R. Bevernaegie, S. A. M. Wehlin, B. Elias, L. Troian-Gautier, *ChemPhotoChem* **2021**, 5, 217.
- [102] G. B. Haxel, J. B. Hedrick, G. J. Orris, *U.S. Geol. Surv.* **2002**, 087-02.
- [103] A. F. Holleman, *Grundlagen und Hauptgruppenelemente*, DE GRUYTER, Berlin, **2016**.
- [104] O. S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 6043.
- [105] J. R. Swierk, *Org. Process Res. Dev.* **2023**, 27, 1411.
- [106] A. J. Howarth, M. B. Majewski, M. O. Wolf, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 282-283, 139.
- [107] H. Komatsu, K. Yoshihara, H. Yamada, Y. Kimura, A. Son, S. Nishimoto, K. Tanabe, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 1971.
- [108] S. A. Denisov, S. Yu, J.-L. Pozzo, G. Jonusauskas, N. D. McClenaghan, *ChemPhysChem* **2016**, 17, 1794.
- [109] S. Monroe, J. Scott, A. Chouai, R. Lincoln, R. Zong, R. P. Thummel, S. A. McFarland, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2889.
- [110] M. Stephenson, C. Reichardt, M. Pinto, M. Wächter, T. Sainuddin, G. Shi, H. Yin, S. Monroe, E. Sampson, B. Dietzek et al., *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 10507.
- [111] C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 6670.
- [112] F. Deng, M. S. Lazorski, F. N. Castellano, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2015**, 373.
- [113] Z.-Q. Liang, X. Yan, H. Cui, H.-R. Xie, H. Li, D. Yan, C.-Q. Ye, X.-M. Wang, X.-T. Tao, *ChemistrySelect* **2022**, 7.

- [114] F. Glaser, M. Schmitz, C. Kerzig, *Nanoscale* **2023**, 16, 123.
- [115] M. Schmitz, M.-S. Bertrams, A. C. Sell, F. Glaser, C. Kerzig, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 25799.
- [116] A. Bianco, M. Zaffagnini, G. Bergamini, *Sustainable Energy Fuels* **2022**, 6, 4393.
- [117] L. K. G. Ackerman, J. I. Martinez Alvarado, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 14059.
- [118] B. Tambosco, K. Segura, C. Seyrig, D. Cabrera, M. Port, C. Ferroud, Z. Amara, *ACS Catal.* **2018**, 8, 4383.
- [119] K. Tang, J.-Y. Shao, Y.-W. Zhong, *ChemCatChem* **2024**.
- [120] K. L. Materna, L. Hammarström, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 16966.
- [121] S. Chen, Y. Zhou, X. Ma, *Dalton Trans.* **2024**, 53, 2731.
- [122] J. K. McCusker, *Science* **2019**, 363, 484.
- [123] A. Hossain, A. Bhattacharyya, O. Reiser, *Science* **2019**, 364.
- [124] L. H. M. de Groot, A. Ilic, J. Schwarz, K. Wärnmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 9369.
- [125] F. Glaser, A. Aydogan, B. Elias, L. Troian-Gautier, *Coord. Chem. Rev.* **2024**, 500, 215522.
- [126] L. Lindh, P. Chábera, N. W. Rosemann, J. Uhlig, K. Wärnmark, A. Yartsev, V. Sundström, P. Persson, *Catalysts* **2020**, 10, 315.
- [127] K. S. Kjær, N. Kaul, O. Prakash, P. Chábera, N. W. Rosemann, A. Honarfar, O. Gordivska, L. A. Fredin, K.-E. Bergquist, L. Häggström et al., *Science* **2019**, 363, 249.
- [128] S. Otto, M. Dorn, C. Förster, M. Bauer, M. Seitz, K. Heinze, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 359, 102.
- [129] W. R. Kitzmann, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202213207.
- [130] W. R. Kitzmann, C. Ramanan, R. Naumann, K. Heinze, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 6519.
- [131] J.-M. Kern, J.-P. Sauvage, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 546.
- [132] S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11572.
- [133] S. Treiling, C. Wang, C. Förster, F. Reichenauer, J. Kalmbach, P. Boden, J. P. Harris, L. M. Carrella, E. Rentschler, U. Resch-Genger et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 18075.
- [134] S. Sittel, R. Naumann, K. Heinze, *Front. Chem.* **2022**, 10, 887439.

-
- [135] W. A. Noyes, G. S. Hammond, J. N. Pitts, *Advances in Photochemistry*, Wiley, Hoboken, **1968**.
- [136] S. K. Lower, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **1966**, 66, 199.
- [137] R. Ishimatsu, S. Matsunami, K. Shizu, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 5607.
- [138] T.-Y. Shang, L.-H. Lu, Z. Cao, Y. Liu, W.-M. He, B. Yu, *Chem. Commun.* **2019**, 55, 5408.
- [139] J. Chen, Y. Li, L. Mei, H. Wu, *Chinese J. Org. Chem.* **2019**, 39, 3040.
- [140] P. P. Singh, V. Srivastava, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, 19, 313.
- [141] E. Speckmeier, T. G. Fischer, K. Zeitler, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 15353.
- [142] J. M. Dos Santos, D. Hall, B. Basumatary, M. Bryden, D. Chen, P. Choudhary, T. Comerford, E. Crovini, A. Danos, J. De et al., *Chem. Rev.* **2024**, 124, 13736.
- [143] H.-J. Timpe, K.-P. Kronfeld, U. Lammel, J.-P. Fouassier, D.-J. Lounnot, *J. Photochem. Photobiol. A* **1990**, 52, 111.
- [144] H.-J. Timpe, K.-P. Kronfeld, *J. Photochem. Photobiol. C* **1989**, 46, 253.
- [145] R. Ishimatsu, S. Matsunami, T. Kasahara, J. Mizuno, T. Edura, C. Adachi, K. Nakano, T. Imato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 126, 7113.
- [146] T. Shen, Z.-G. Zhao, Q. Yu, H.-J. Xu, *J. Photochem. Photobiol. C* **1989**, 47, 203.
- [147] G. E. M. Crisenza, P. Melchiorre, *Nat. Commun.* **2020**, 11, 803.
- [148] C. G. Bochet, *Chimia* **2019**, 73, 720.
- [149] F. P. Byrne, S. Jin, G. Paggiola, T. H. M. Petchey, J. H. Clark, T. J. Farmer, A. J. Hunt, C. Robert McElroy, J. Sherwood, *Sustainable Chem. Processes* **2016**, 4.
- [150] R. Breslow in *Handbook of Green Chemistry* (Ed.: P. T. Anastas), Wiley, Hoboken, **2010**, S. 1–29.
- [151] J. A. Hyatt, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 5097.
- [152] F. Zhou, Z. Hearne, C.-J. Li, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2019**, 18, 118.
- [153] R. K. Henderson, C. Jiménez-González, D. J. C. Constable, S. R. Alston, G. G. A. Inglis, G. Fisher, J. Sherwood, S. P. Binks, A. D. Curzons, *Green Chem.* **2011**, 13, 854.
- [154] V. Pace, P. Hoyos, L. Castoldi, P. Domínguez de María, A. R. Alcántara, *ChemSusChem* **2012**, 5, 1369.
- [155] D. F. Aycock, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, 11, 156.
- [156] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The structure and properties of water*, Clarendon Press, Oxford, **2006**.

- [157] T. Kitanosono, K. Masuda, P. Xu, S. Kobayashi, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 679.
- [158] S. Barata-Vallejo, D. E. Yerien, A. Postigo, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 10016.
- [159] C. Russo, F. Brunelli, G. C. Tron, M. Giustiniano, *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 6284.
- [160] K. Sun, Q.-Y. Lv, X.-L. Chen, L.-B. Qu, B. Yu, *Green Chem.* **2021**, *23*, 232.
- [161] A. Madani, L. Anghileri, M. Heydenreich, H. M. Möller, B. Pieber, *Org. Lett.* **2022**, *24*, 5376.
- [162] F. Zhou, C.-J. Li, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4254.
- [163] W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1524.
- [164] A. Lubineau, J. Augé, Y. Queneau, *Synthesis* **1994**, 1994, 741.
- [165] J. Maillard, K. Klehs, C. Rumble, E. Vauthey, M. Heilemann, A. Fürstenberg, *Chem. Sci.* **2020**, *12*, 1352.
- [166] L. Brüss, R. Jeyaseelan, J. C. G. Kürschner, M. Utikal, L. Næsborg, *ChemCatChem* **2023**, *15*.
- [167] R. Fayad, A. T. Bui, S. G. Shepard, F. N. Castellano, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 12557.
- [168] N. J. Turro, M. Grätzel, A. M. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 675.
- [169] J. Groß, C. Grundke, J. Rocker, A. J. Arduengo, T. Opatz, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 9979.
- [170] M.-S. Bertrams, C. Kerzig, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 6752.
- [171] F. Sueyoshi, X. Zhang, K. Yamauchi, K. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202217807.
- [172] L. Morgan, G. Pavan, N. Demitri, C. Alberoni, T. Scattolin, M. Roverso, S. Bogialli, A. Aliprandi, *RSC Adv.* **2023**, *13*, 34520.
- [173] F. Ma, Z.-M. Luo, J.-W. Wang, G. Ouyang, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 17773.
- [174] J. Shipp, S. Parker, S. Spall, S. L. Peralta-Arriaga, C. C. Robertson, D. Chekulaev, P. Portius, S. Turega, A. Buckley, R. Rothman et al., *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 13281.
- [175] W. B. Swords, G. Li, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 4512.
- [176] B. J. Coe, M. Helliwell, S. Sánchez, M. K. Peers, N. S. Scrutton, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 15420.
- [177] S. Rodríguez-Jiménez, H. Song, E. Lam, D. Wright, A. Pannwitz, S. A. Bonke, J. J. Baumberg, S. Bonnet, L. Hammarström, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 9399.

-
- [178] X. Guo, Y. Okamoto, M. R. Schreier, T. R. Ward, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 5052.
- [179] C. Kerzig, X. Guo, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 2122.
- [180] C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 11023.
- [181] C. Wang, H. Li, T. H. Bürgin, O. S. Wenger, *Nat. Chem.* **2024**, 16, 1151.
- [182] S. Sittel, A. C. Sell, K. Hofmann, C. Wiedemann, J. P. Nau, C. Kerzig, G. Manolikakes, K. Heinze, *ChemCatChem* **2023**, 15.
- [183] V. Balzani, P. Ceroni, A. Credi, M. Venturi, *Coord. Chem. Rev.* **2021**, 433, 213758.
- [184] J. D. Bell, J. A. Murphy, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, 50, 9540.
- [185] Y. Yuan, H. Li, S. Han, L. Hu, S. Parveen, H. Cai, G. Xu, *Anal. Chim. Acta* **2012**, 720, 38.
- [186] Y. Huang, H. Cai, F. Luo, L. Chen, C. Lin, J. Wang, L. Guo, B. Qiu, Z. Lin, *Biosens. Bioelectron.* **2025**, 267, 116778.
- [187] Y.-Z. Chen, Z. U. Wang, H. Wang, J. Lu, S.-H. Yu, H.-L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 2035.
- [188] R. M. Cory, K. McNeill, J. P. Cotner, A. Amado, J. M. Purcell, A. G. Marshall, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44, 3683.
- [189] S. Cui, X. Guo, S. Wang, Z. Wei, D. Huang, X. Zhang, T. C. Zhu, Z. Huang, *Pharmaceuticals* **2024**, 17.
- [190] F. N. Castellano, J. R. Lakowicz, *Photochem. Photobiol.* **1998**, 67, 179.
- [191] D. S. Tyson, K. B. Henbest, J. Bialecki, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 8154.
- [192] K. A. El Roz, F. N. Castellano, *Chem. Commun.* **2017**, 53, 11705.
- [193] V. Gray, D. Dzebo, A. Lundin, J. Alborzpour, M. Abrahamsson, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3, 11111.
- [194] J. Z. Bloh, R. Marschall, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 2085.
- [195] K. L. Materna, J. Jiang, K. P. Regan, C. A. Schmuttenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *ChemSusChem* **2017**, 10, 4526.
- [196] A. Singh, K. Teegardin, M. Kelly, K. S. Prasad, S. Krishnan, J. D. Weaver, *J. Organomet. Chem.* **2015**, 776, 51.
- [197] V. Mdluli, S. Diluzio, J. Lewis, J. F. Kowalewski, T. U. Connell, D. Yaron, T. Kowalewski, S. Bernhard, *ACS Catal.* **2020**, 10, 6977.
- [198] J. Twilton, C. Le, P. Zhang, M. H. Shaw, R. W. Evans, D. W. C. MacMillan, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, 1.

- [199] J.-H. Shon, D. Kim, M. D. Rathnayake, S. Sittel, J. Weaver, T. S. Teets, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4069.
- [200] D. Jespersen, B. Keen, J. I. Day, A. Singh, J. Briles, D. Mullins, J. D. Weaver, *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 1087.
- [201] M. M. McGoorty, R. S. Khnayzer, F. N. Castellano, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 7846.
- [202] S. P.-Y. Li, H.-W. Liu, K. Y. Zhang, K. K.-W. Lo, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 8329.
- [203] E. Kerr, E. H. Doeven, G. J. Barbante, T. U. Connell, P. S. Donnelly, D. J. D. Wilson, T. D. Ashton, F. M. Pfeffer, P. S. Francis, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 14987.
- [204] R. C. W. van Lier, A. D. de Bruijn, G. Roelfes, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1430.
- [205] B. J. Coe, M. Helliwell, J. Raftery, S. Sánchez, M. K. Peers, N. S. Scrutton, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 20392.
- [206] M. M. McGoorty, A. Singh, T. A. Deaton, B. Peterson, C. M. Taliaferro, Y. G. Yingling, F. N. Castellano, *ACS omega* **2018**, *3*, 14027.
- [207] M. R. Schreier, X. Guo, B. Pfund, Y. Okamoto, T. R. Ward, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1290.
- [208] M. Sender, D. Ziegenbalg, *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89*, 1159.
- [209] L. Buglioni, F. Raymenants, A. Slattery, S. D. A. Zondag, T. Noël, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 2752.
- [210] A. Kamecka, O. Grochowska, A. Kapturkiewicz, *Inorg. Chem. Commun.* **2019**, *108*, 107547.
- [211] W. M. Haynes (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics. Dissociation Constants of Organic Acids and Bases*, CRC Press / Taylor and Francis, Boca Raton, **2016**.
- [212] L. L. Tinker, N. D. McDaniel, P. N. Curtin, C. K. Smith, M. J. Ireland, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8726.
- [213] F. O. Garces, K. A. King, R. J. Watts, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3464.
- [214] E. Kerr, D. J. Hayne, L. C. Soulsby, J. C. Bawden, S. J. Blom, E. H. Doeven, L. C. Henderson, C. F. Hogan, P. S. Francis, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 469.
- [215] T. U. Connell, C. L. Fraser, M. L. Czyz, Z. M. Smith, D. J. Hayne, E. H. Doeven, J. Agugiaro, D. J. D. Wilson, J. L. Adcock, A. D. Scully et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17646.
- [216] J. A. Kent, T. V. Bommaraju, S. D. Barnicki, *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*, Springer International Publishing, Cham, **2017**.

-
- [217] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2014**, 29, 573.
- [218] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 513.
- [219] R. Naumann, M. Goez, *Green Chem.* **2019**, 21, 4470.
- [220] W. Chen, J.-J. Chen, R. Lu, C. Qian, W.-W. Li, H.-Q. Yu, *Bioelectrochemistry* **2014**, 98, 103.
- [221] U. Schindewolf, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1971**, 75, 500.
- [222] B. Abel, U. Buck, A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 22.
- [223] Kessil Photo Science, zu finden unter https://kessil.com/products/science_PR160L.php, **2025**.
- [224] J. F. Kennedy, L. L. Lloyd, *Carbohydr. Polym.* **1993**, 22, 77.
- [225] M. DeRosa, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 233-234, 351.
- [226] H. Borsook, H. W. Davenport, C. E. Jeffreys, R. C. Warner, *J. Biol. Chem.* **1937**, 117, 237.
- [227] P. V. Ioannou, M. G. Siskos, *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15, 511.
- [228] S. Dörsam, J. Fessler, O. Gorte, T. Hahn, S. Zibek, C. Syltschik, K. Ochsenreither, *Biotechnol. Biofuels* **2017**, 10, 242.
- [229] E. Vopička, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1936**, 8, 349.
- [230] Q. Zhu, C. Costentin, J. Stubbe, D. G. Nocera, *Chem. Sci.* **2023**, 14, 6876.
- [231] S. P. Mezyk, D. A. Armstrong, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 1411.
- [232] X. Guo, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 2469.
- [233] Y. Baek, A. Reinhold, L. Tian, P. D. Jeffrey, G. D. Scholes, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 12499.
- [234] J. N. Bronsted, C. E. Teeter, *J. Phys. Chem.* **1924**, 28, 579.
- [235] D. E. Cabelli, B. H. J. Bielski, *Z. Naturforsch. B* **1985**, 40, 1731.
- [236] H. Rasnoshik, A. Masarwa, H. Cohen, I. Zilbermann, E. Maimon, D. Meyerstein, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 823.
- [237] E. Hayon, M. Simic, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2433.
- [238] Z. Cai, X. Li, Y. Katsumura, *Free Radical Biol. Med.* **1999**, 27, 822.
- [239] K. Bobrowski, N. V. Raghavan, *J. Phys. Chem.* **1982**, 86, 4432.
- [240] M. Brautzsch, C. Kerzig, M. Goez, *Green Chem.* **2016**, 18, 4761.

- [241] L. Schwaer, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1935**, 7, 326.
- [242] R. Gulabovski, I. Spirevska, L. Šoptrajanova, *Contributions, Sec. Math. Tech. Sci.* **2003**, 91.
- [243] L. M. Korotaeva, T. Y. Rubinskaya, I. A. Rybakova, V. P. Gulyai, *Russ. Chem. Bull.* **2011**, 60, 63.
- [244] an Wang, Y.-F. Huang, U. K. Sur, D.-Y. Wu, B. Ren, S. Rondinini, C. Amatore, Z.-Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9534.
- [245] J. Annibaleto, C. Jacob, C. Theunissen, *Org. Lett.* **2022**, 24, 4170.
- [246] C. Zhang, F. Cui, G. Zeng, M. Jiang, Z. Yang, Z. Yu, M. Zhu, L. Shen, *Sci. Total Environ.* **2015**, 518-519, 352.
- [247] T. R. Neu, *Microbiol. Rev.* **1996**, 60, 151.
- [248] L. Howes, *C&EN Global Enterp.* **2020**, 98, 7.
- [249] G. Zheng, G. M. Filippelli, A. Salamova, *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2020**, 7, 760.
- [250] U. Tezel, S. G. Pavlostathis, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2015**, 33, 296.
- [251] A. D. Mohanty, C. Bae, *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 17314.
- [252] J. B. Carbajo, A. L. Petre, R. Rosal, A. Berná, P. Letón, E. García-Calvo, J. A. Perdigón-Melón, *Chem. Eng. J.* **2016**, 283, 740.
- [253] Y. Itoh, S. Horiuchi, K. Yamamoto, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 835.
- [254] N. Huang, T. Wang, W.-L. Wang, Q.-Y. Wu, A. Li, H.-Y. Hu, *Water Res.* **2017**, 114, 246.
- [255] M.-Y. Lee, W.-L. Wang, Q.-Y. Wu, N. Huang, Z.-B. Xu, H.-Y. Hu, *Chem. Eng. J.* **2018**, 352, 283.
- [256] Z. Xu, X. Zhang, N. Huang, H.-Y. Hu, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2017**, 312, 631.
- [257] K. Bobrowski, *J. Phys. Chem.* **1981**, 85, 382.
- [258] "GESTIS-Stoffdatenbank, Trimethylamin", zu finden unter <https://gestis.dguv.de/data?name=023020>, **2025**.
- [259] N. R. Davies, T. L. Mullins, *Aust. J. Chem.* **1967**, 20, 657.
- [260] Y. Na, J. Pan, M. Wang, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3813.
- [261] E. Zysman-Colman, J. D. Slinker, J. B. Parker, G. G. Malliaras, S. Bernhard, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 388.
- [262] Y. Ma, S. Liu, H. Yang, Y. Wu, C. Yang, X. Liu, Q. Zhao, H. Wu, J. Liang, F. Li et al., *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 18974.
- [263] F. Cucinotta, A. Guenet, C. Bizzarri, W. Mróz, C. Botta, B. Milián-Medina, J. Gierschner, L. de Cola, *ChemPlusChem* **2014**, 79, 45.

-
- [264] H. Ahmad, A. Wragg, W. Cullen, C. Wombwell, A. J. H. M. Meijer, J. A. Thomas, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3089.
- [265] G. Accorsi, A. Listorti, K. Yoosaf, N. Armaroli, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1690.
- [266] L. Troian-Gautier, M. D. Turlington, S. A. M. Wehlin, A. B. Maurer, M. D. Brady, W. B. Swords, G. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4628.
- [267] A. Gupta, R. Mukhtar, S. Seltzer, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 2356.
- [268] M. J. Mirbach, M. F. Mirbach, A. Saus, *J. Photochem.* **1982**, *18*, 391.
- [269] T. J. B. Zähringer, M. Wienhold, R. Gilmour, C. Kerzig, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 21576.
- [270] A. B. Tamayo, B. D. Alleyne, P. I. Djurovich, S. Lamansky, I. Tsyba, N. N. Ho, R. Bau, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7377.
- [271] F. Fang, L. Zhu, M. Li, Y. Song, M. Sun, D. Zhao, J. Zhang, *Adv. Sci.* **2021**, *8*, e2102970.
- [272] Y. Wang, W. Guo, Q. Yang, B. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1222.
- [273] Z. Zeng, P. Huang, Y. Kong, L. Tong, B. Zhang, Y. Luo, L. Chen, Y. Zhang, D. Han, L. Niu, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 5262.
- [274] C. A. DelPo, B. Kudisch, K. H. Park, S.-U.-Z. Khan, F. Fassiolli, D. Fausti, B. P. Rand, G. D. Scholes, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 2667.
- [275] I. Carmichael, G. L. Hug, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15*, 1.
- [276] M. Wakasa, Y. Sakaguchi, J. Nakamura, H. Hayashi, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9651.
- [277] K. Sreenath, C. V. Suneesh, K. R. Gopidas, R. A. Flowers, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6477.
- [278] W. R. Kitzmann, M.-S. Bertrams, P. Boden, A. C. Fischer, R. Klauer, J. Sutter, R. Naumann, C. Förster, G. Niedner-Schatteburg, N. H. Bings et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 16597.
- [279] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 187.
- [280] J. C. G. Kürschner, L. Brüss, L. Naesborg, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300627.
- [281] F. Reichenauer, C. Wang, C. Förster, P. Boden, N. Ugur, R. Báez-Cruz, J. Kalmbach, L. M. Carrella, E. Rentschler, C. Ramanan et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 11843.
- [282] C. Wang, S. Otto, M. Dorn, E. Kreidt, J. Lebon, L. Sršan, P. Di Martino-Fumo, M. Gerhards, U. Resch-Genger, M. Seitz et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1112.
- [283] S. Otto, J. P. Harris, K. Heinze, C. Reber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11069.
- [284] U. Basu, S. Otto, K. Heinze, G. Gasser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 37.

- [285] S. Otto, A. M. Nauth, E. Ermilov, N. Scholz, A. Friedrich, U. Resch-Genger, S. Lochbrunner, T. Opatz, K. Heinze, *ChemPhotoChem* **2017**, *1*, 344.
- [286] T. Liu, Y. Li, L. Lai, J. Cheng, J. Sun, J. Wu, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 3605.
- [287] N.-W. Liu, S. Liang, G. Manolikakes, *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359*, 1308.
- [288] E. M. Kober, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3877.
- [289] Y. Wei, Y. Li, Z. Li, X. Xu, X. Cao, X. Zhou, C. Yang, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 19001.
- [290] J.-H. Li, J.-T. Wang, P. Hu, L.-Y. Zhang, Z.-N. Chen, Z.-W. Mao, L.-N. Ji, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1898.
- [291] S. A. M. Wehlin, L. Troian-Gautier, G. Li, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12903.
- [292] S. A. M. Wehlin, L. Troian-Gautier, R. N. Sampaio, L. Marcélis, G. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7799.
- [293] L. Troian-Gautier, S. A. M. Wehlin, G. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 12232.
- [294] S. A. M. Wehlin, L. Troian-Gautier, A. B. Maurer, M. K. Brennaman, G. J. Meyer, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 54307.
- [295] J. A. Roque, P. C. Barrett, H. D. Cole, L. M. Lifshits, G. Shi, S. Monro, D. von Dohlen, S. Kim, N. Russo, G. Deep et al., *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 9784.
- [296] R. Katoh, S. Sinha, S. Murata, M. Tachiya, *J. Photochem. Photobiol. A* **2001**, *145*, 23.
- [297] C. Onneken, K. Bussmann, R. Gilmour, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 330.
- [298] T. J. B. Zähringer, M.-S. Bertrams, C. Kerzig, *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 4568.
- [299] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [300] C. P. Rosenau, B. J. Jelier, A. D. Gossert, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9528.
- [301] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian, Inc.* **2016**.

-
- [302] I. Soriano-Díaz, E. Ortí, A. Giussani, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 13222.
- [303] C. C. Wu, Y.-X. Tsai, L.-K. Chu, I.-C. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, 15, 912.
- [304] C. Fischer, C. Kerzig, B. Zilate, O. S. Wenger, C. Sparr, *ACS Catal.* **2020**, 10, 210.
- [305] V. Gray, A. Dreos, P. Erhart, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen, M. Abrahamsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 10931.
- [306] L. Vaghi, F. Rizzo, J. Pedrini, A. Mauri, F. Meinardi, U. Cosentino, C. Greco, A. Monguzzi, A. Papagni, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2022**, 21, 913.
- [307] F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73.
- [308] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456.
- [309] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 1057.
- [310] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G. R. Hutchison, *J. Cheminf.* **2012**, 4, 17.
- [311] L. Laaksonen, *J. Mol. Graphics* **1992**, 10, 33-4, 24.
- [312] W. Xing, M. Yin, Q. Lv, Y. Hu, C. Liu, J. Zhang in *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, Amsterdam, **2014**, S. 1–31.
- [313] C. D. Hurd, L. L. Gershbein, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 2328.
- [314] H. Gao, N. Xie, H. Wang, M. Chen, J. Zhang, J. Sun, Z. Jin, *New J. Chem.* **2020**, 44, 7802.
- [315] C. Frezza, A. Venditti, O. Giampaoli, C. Dal Bosco, M. Franceschin, C. Scintu, F. Sciubba, M. Serafini, D. de Vita, F. Attorre, *Nat. Prod. Res.* **2024**, 1.
- [316] J. Zhou, L. Li, H. Zhang, J. Xu, D. Huang, N. Gong, W. Han, X. Yang, Z. Zhou, *Int. J. Pharm.* **2020**, 576, 118984.
- [317] A. T. Royappa, R. J. Papoular, M. Gembicky, W. Shepard, A. D. Ross, A. G. Stemen, J. J. Bobbitt, D. T. Doan, S. H. Lapidus, D. H. Johnston et al., *Polyhedron* **2022**, 222, 115873.
- [318] P. S. Surdhar, D. A. Armstrong, *J. Phys. Chem.* **1987**, 91, 6532.
- [319] D. Magde, R. Wong, P. G. Seybold, *Photochem. Photobiol.* **2002**, 75, 327.
- [320] D. F. Swinehart, *J. Chem. Educ.* **1962**, 39, 333.
- [321] K. Nishikawa, H. Fukuda, M. Abe, K. Nakanishi, T. Taniguchi, T. Nomura, C. Yamaguchi, S. Hiradate, Y. Fujii, K. Okuda et al., *Phytochemistry* **2013**, 96, 132.

7 Curriculum Vitae

[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]
	[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]
	[REDACTED]
	[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]
	[REDACTED]
	[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]
------------	------------

[REDACTED]

	[REDACTED]
	[REDACTED]
	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
	[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]
[REDACTED] [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]

[REDACTED] [REDACTED]