

Edelmetallfreie Koordinationsverbindungen als Photosensibilisatoren in der Energieumwandlung und Katalyse - Ausgewählte Highlights jenseits von Ru und Ir

Martin Schulz, Michael Karnahl, Narayan Sinha, Luise Thomisch, Oliver S. Wenger, Katja Heinze, Benjamin Dietzek-Ivanšić, Stefanie Tschierlei

Vorschlag für einen Vorspann

Molekulare Systeme für die Umwandlung von Lichtenergie, in der Photo(redox)katalyse, in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen (DSSCs) aber auch in Licht-emittierenden Dioden (LEDs), benötigen Moleküle, die Sonnenlicht absorbieren und für chemische Reaktionen nutzbar machen oder in definierten Wellenlängenbereichen emittieren. Bisher waren dies meist Edelmetallkomplexe. Ziel der Forschung ist es, neuartige Komplexe zu entwickeln, die billigere und besser verfügbare Metalle enthalten. Vielversprechende Ergebnisse liegen für Systeme mit Kupfer, Mangan, Nickel, Molybdän, Zink und Chrom vor.

Einleitung

Die wichtigste Energiequelle der Erde ist die Sonne, deren jährliche auf der Erdoberfläche eintreffende Strahlung den globalen Energieverbrauch pro Jahr um etwa vier Größenordnungen übersteigt.^{1,2,3)} Daher scheint es zwingend notwendig, Systeme zu entwickeln, welche diese Energie nutzbar machen, bspw. durch Photovoltaik.^{3,4)} Jedoch sind neben der Fluktuation der Sonnenstrahlung (Tag vs. Nacht) nicht alle Herausforderungen bei der Speicherung dieser Energie gelöst.

Eine alternative Möglichkeit zur Speicherung solarer Energie bieten photochemische Reaktionen: Unter Verwendung der Lichtenergie werde energiearme Stoffe in energiereichere Stoffe (solare Brennstoffe) umgewandelt. Licht wird dabei in Form von chemischer Energie speicherbar. In der Natur findet sich dieses Prinzip in Form der Photosynthese wieder. Dabei erfolgt lichtinduziert die Spaltung von Wasser unter Bildung von Sauerstoff und dem Reduktionäquivalent Nicotinamidadeninindinukleotidphosphat (NADPH).⁵⁾ In nachgelagerten, lichtunabhängigen Prozessen wird NADPH dann für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenhydraten verwendet.⁵⁾ Auch fossile Brennstoffe sind letztendlich auf diesen Prozess zurückzuführen.⁶⁾

Das Design geeigneter photoaktiver Systeme, bspw. in Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen oder in der Photo(redox)katalyse u.a. zur Herstellung von energiereichen Brennstoffen stellt einen vielversprechenden Ansatz zur Nutzung des Sonnenlichts für die Energiewandlung oder nachhaltige Chemie dar.⁷⁾ Ein essentieller Bestandteil solcher photoaktiver Systeme sind sogenannte Photosensibilisatoren (PS), Moleküle, die die Fähigkeit besitzen, Licht zu absorbieren und diese Energie für chemische Reaktionen nutzbar machen, welche ohne diesen zusätzlichen Energieeintrag nicht ablaufen würden.⁸⁾ PS besitzen idealerweise eine starke Absorption über den gesamten Wellenlängenbereich des Sonnenspektrums. Weiterhin sind eine für intermolekulare Stöße in Lösung hinreichend lange Lebensdauer des angeregten Zustands (mindestens im Bereich einiger Dutzend Nanosekunden), reversible Redoxeigenschaften, die Redoxpotentiale des PS im

angeregten sowie im Grundzustand und eine hohe chemische Stabilität für Anwendungen in der Photo(redox)katalyse entscheidend.⁸⁾

Zu den Verbindungen, die besonders als PS geeignet sind, gehörten bisher meist Edelmetallkomplexe z.B. auf Basis von Ru^{II} und Ir^{III} mit Diimin-artigen Liganden (z.B. Bipyridin und Terpyridin).⁸⁾ Allerdings ist die Entwicklung neuartiger PS mit besser verfügbaren und damit günstigeren 3d Metallen, wie z.B. Kupfer, Nickel, Zink oder Chrom für großskalige technologische Anwendungen essentiell.⁹⁾ Daher möchte dieser Trendbericht ausgewählte Koordinationsverbindungen und deren Einsatz als PS in der Energieumwandlung und Katalyse vorstellen.

Kupfer(I)-basierte Photosensibilisatoren

Dass farbige Cu^I-Komplexe als PS fungieren können, ist nicht erst seit den bahnbrechenden Arbeiten von Sauvage und McMillin in den 80er Jahren bekannt.^{10,11)} Trotzdem führten solche photoaktive Cu^I-Verbindungen lange ein Nischendasein neben den fast omnipräsenten Ru^{II}-basierten PS, möglicherweise aufgrund der vergleichsweise labilen Metall-Ligand-Bindung, welche in Lösung zu ungewollten Ligandenaustauschreaktionen führen kann und die Darstellung heteroleptischer Komplexe erschwert. Zum anderen basiert die Photochemie von Cu^I-Komplexen in der Regel auf Metall-zu-Ligand-Ladungstransferübergängen (*metal to ligand charge transfer* MLCT), in deren Folge ein transientes Cu^{II}-Zentralion entsteht. Durch die Änderung der Elektronenkonfiguration von 3d¹⁰ zu 3d⁹ ändert sich die Koordinationsgeometrie von einer verzerrt tetraedrischen zu einer eher quadratisch planaren Struktur (*flattening*).^{11,12)} Dies geht mit energetisch tiefliegenden angeregten Zuständen mit kurzen Lebenszeiten und niedrigen Emissionsquantenausbeuten einher. Darüber hinaus ermöglicht die (transiente) quadratisch planare Struktur die Koordination eines weiteren Liganden (z.B. eines Lösungsmittels oder Gegenions) und damit die Bildung eines sogenannten Exciplex, was zu einer effizienten Deaktivierung des angeregten Zustandes führt.¹²⁾ Daher stellte die Einführung sterisch anspruchsvoller und rigider Bisphosphinliganden, welche das *flattening* und die Exciplexlöschung einschränken, einen Meilenstein in der Entwicklung fortschrittlicher Cu^I-PS dar.^{12,13)} In der Folge ermöglichten Cu^I-Komplexe des Typs [Cu(N[^]N)(P[^]P)]⁺ (mit N[^]N = Diimin und P[^]P = Bisphosphin) hohe Emissionsquantenausbeuten und -lebenszeiten im μ s-Bereich, was sich nicht nur für Anwendungen in der Photo(redox)katalyse als vorteilhaft erwies.¹⁰⁻¹³⁾

Seit etwa 10 Jahren erfahren Kupfer(I)-basierte PS ein stark gestiegenes Forschungsinteresse.¹⁰⁻¹³⁾ Die Cu^I-Komplexe lassen sich gegenwärtig in vier, durch unterschiedliche Designstrategien charakterisierte Hauptklassen zusammenfassen. Dies sind exemplarisch die **I**) homoleptischen Bisdiimin Cu^I-Komplexe [Cu(N[^]N)₂]⁺, **II**) heteroleptischen Bisdiimin [Cu(N^{1^}N¹)(N^{2^}N²)]⁺, **III**) heteroleptischen Diimin-Diphosphin [Cu(N[^]N)(P[^]P)]⁺ und die linearen **IV**) Cu^I-(Carben)(X)-Komplexe (X = Halogenid oder Amid).

Homoleptische Bisdiimin-Cu^I-Komplexe zeigen eine ausgezeichnete (Photo)Stabilität und breite Absorption im sichtbaren Bereich. Als Grundstruktur fungiert häufig der 1,10-Phenanthrolinligand (phen). Der sterische Anspruch von in der 2,9-Position eingebrachten Alkylgruppen steigert meist die Lebenszeiten und verbessert die Emissionsquantenausbeuten, erhöht aber auch die Labilität der Metall-Ligand-Bindung. Einen Kompromiss zwischen beiden Effekten wurde mit dem asymmetrisch substituierten 2-Isopropyl-9-*tert*-butyl-1,10-phenanthrolin und dem resultierenden

Cu^I-Komplex des Typs [Cu(N¹N²)₂]⁺ erreicht (Abb. 1).¹⁴⁾ Dieser weist eine erhöhte Stabilität und ein größeres Redoxpotential des angeregten Zustands auf, aber auch eine kürzere Emissionsdauer und geringere Quantenausbeute. Erklärt wurde dies mit einer stark verzerrten Struktur im angeregten Zustand und der Schaukelbewegung eines Liganden in Folge der Asymmetrie. In einer Studie von Castellano, in der Cyclohexylgruppen in 2,9-Position eingeführt wurden (Abb. 1),¹⁵⁾ sind die resultierenden Komplexe potente Photoreduktionsmittel. Der hohe sterische Anspruch sorgt dafür, dass ein *flattening* auch via ultraschneller transientser Absorptionsspektroskopie nicht beobachtet werden konnte.

Abb. 1. Ausgewählte Kupfer(I)-Komplexe und deren Klassifizierung (Teil 1).

Einen Beitrag zur Optimierung von heteroleptischen Diimin-Diphosphin Cu^I-Komplexen des Typs [Cu(N¹N)(P¹P)]⁺ wurde durch eine Erweiterung des chromophoren Systems ermöglicht (Abb. 1),^{16,17)} bspw. durch eine kovalent gebundene oder direkt kondensierte Naphthalimid-Einheit. Es wurden der Cu(Nlphen)- (Nlphen = 5-(1,8-Naphthalimid)-1,10-phenanthrolin) und der Cu(biipo)-Komplex (biipo = Benzo-isochinolino-imidazo-phenanthrolin-on) synthetisiert. Beide Cu^I-Komplexe weisen eine signifikant verbesserte Absorption im sichtbaren Bereich und Lebenszeiten von 19,2 bzw. 2,6 μs in Acetonitril auf, während sich ihre Photophysik grundlegend unterscheidet (z.B. strahlend vs. nicht strahlend). Weiterhin ermöglichen beide PS die effiziente Produktion von Singulett-Sauerstoff ¹O₂.¹⁶⁾

Durch selektive Substitution von 1,10-Phenanthrolin mit Methylsulfanylgruppen wurde die Natur der Grenzorbitale in heteroleptischen Diimin-Diphosphin Cu^I-Komplexen (Abb. 1) verändert.¹⁸⁾ In den 3,8- oder 4,7-Di(methylsulfanyl)-substituierten Derivaten wurden statt MLCT-Übergängen verstärkt ligandenzentrierte Übergänge beobachtet, jedoch nicht bei den Liganden mit 2,9-Substituenten. Cu^I-Komplexe mit den letzteren Liganden weisen dagegen einen kleinen Stokes-Shift und hohe Quantenausbeuten auf, was sie als PS für Solarzellen interessant macht. Ebenfalls mit heteroleptischen Cu^I-Komplexen beschäftigte sich die Gruppe von Zysman-Colman und untersuchte den Einfluss des P¹P-Bisswinkels in Diimin-Diphosphin Cu^I-Komplexen auf deren Elektrolumineszenz (Abb. 1).¹⁹⁾ Dabei bewirken kleinere Bisswinkel eine verringerte Flexibilität und eine Zunahme der Emissionsquantenausbeute.

Anionische, chelatisierende Liganden sind nur selten in Cu^I-PS zu finden, trotz des Potentials dieses Ligandentyps, die Absorption der Komplexe bis ins NIR zu verschieben. Konzeptionell neue, anionische, homoleptische Cu^I-Komplexe des Typs [Cu(N¹N)₂]⁻, die auf dem 4*H*-Imidazolatligen beruhen, wurden von Schulz vorgestellt (Abb. 2).^{20,21)} Die beiden anionischen Liganden destabilisieren die Kupfer-basierten Donororbitale, so dass intensive MLCT-Übergänge vom Sichtbaren bis ca. 1000 nm auftreten. Ähnliches ist bei den neutralen, heteroleptischen [Cu(NacNac)(phen)] Komplexen mit anionischen NacNac-Liganden (NacNac = anionische β-Diketimate) zu beobachten, deren Absorption bei elektronenschiebenden Substituenten am NacNac-Liganden bis in den NIR-Bereich reichen können (Abb. 2).²²⁾

Obwohl Pyridyltriazole bisher eher selten für Cu^I-PS genutzt wurden, ist bekannt, dass diese zu langen Lebenszeiten und einer hohen Komplexstabilität in Lösung sowie oft zu einer effizienten Festkörperemission führen, wodurch solche Komplexe für OLED-Anwendungen interessant sind. Bizzari und Diller verwendeten DPEphos zusammen mit 6'-Methylpyridyl-1*H*-1,2,3-triazol (MPyrT) als Diimin-Liganden zur Herstellung zweier heteroleptischer Cu^I-Komplexe des Typs [Cu(DPEPhos)(MPyrT)]^{0/+} (neutral vs. kationisch, Abb. 2).²³⁾ Durch Deprotonierung des Diimin-Liganden konnte der Einfluss der Ladung des Komplexes untersucht werden. Bereits eine kleine Variation in der Ligandensphäre vom negativ geladenen MPyrT (in CuL) zum neutralen (in CuLH) führt zu tiefgreifenden Veränderungen in der Photochemie und Dynamik der Komplexe.

Cu^I-PS können in Kombination mit verschiedenen Fe-, Mn- oder Ni-Katalysatoren CO₂ lichtgetrieben zu CO reduzieren. Ein Großteil dieser Studien wurde jedoch in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Um Anwendungsperspektiven von Cu^I-PS auch in wässrigen Lösungsmitteln zu entwickeln, wurde mittels Sulfonierung ein vollständig wasserlöslicher heteroleptischer Cu^I-Komplex des Typs [Cu(N[^]N(SO₃⁻)₂)(P[^]P(SO₃⁻)₂)]³⁻ (Abb. 2) realisiert, welcher mit einem Cobalt-Porphyrin-Reduktionskatalysator photokatalytisch CO mit Umsatzzahlen von maximal 4000 und einer Selektivität von 75-90% bildet.²⁴⁾

Abb. 2. Ausgewählte Kupfer(I)-Komplexe und deren Klassifizierung (Teil 2).

Die Klasse der linearen Cu^I-Carben-Komplexe wurde durch die Kombination eines cyclischen Alkyl-Amino-Carben-Liganden (CAAC) mit chelatbildenden Liganden mit O-, N-, S- und Se-Donoratomen erweitert. Dies ermöglichte den Wechsel von linearen zu dreifach koordinierten Komplexen (Abb. 2).²⁵⁾ Interessanterweise zeigen die Cu^I-Komplexe mit einem O[^]O- bzw. N[^]N-Liganden eine schwache Emission im Roten, aber die breiten Emissionsbanden erstrecken sich im Festkörper bis tief in den NIR-Bereich (ca. 1100 nm). Darüber hinaus ergaben erste Untersuchungen die potentielle Eignung dieser Komplexe als nichtklassische Einzelphotonenlichtquelle im Hinblick auf organische Elektronik.

Photosensibilisatoren auf Cr⁰, Mn^I, Co^{III}, Mo⁰, Ni^{II} und Zn^{II}-Basis

Viele Ru^{II} und Ir^{III}-Komplexe mit 4d⁶ bzw. 5d⁶ Elektronenkonfiguration lumineszieren aus MLCT-Zuständen, aber in isoelektronischen 3d⁶-Komplexen aus der ersten Übergangsmetallreihe ist dieses Phänomen ausgesprochen selten. Aufgrund der vergleichsweise schwachen Ligandenfelder in 3d⁶ Komplexen liegen hier energiearme metallzentrierte Zustände vor, in welche die MLCT-Zustände strahlungslos relaxieren können, so dass die allermeisten Fe^{II}-Komplexe nicht lumineszieren. In der Arbeitsgruppe Wenger wurden Chrom(0)- und Mangan(I)-Komplexe entwickelt (Abb. 3a/b), die bei Raumtemperatur in Lösung emittierende MLCT-Zustände aufweisen und ähnliches photochemisches Verhalten zeigen wie isoelektronische Edelmetallkomplexe.^{26,27)} Die Lumineszenz-Quantenausbeuten und Lebensdauern der angeregten MLCT-Zustände liegen gegenwärtig noch etwa zwei Größenordnungen unter denjenigen Werten, die üblicherweise in Ru^{II}-Komplexen erreicht werden. Strukturanaloge Molybdän(0)-Komplexe

zeigen jedoch bereits kompetitives photophysikalisches Verhalten und konnten in der Aufwärtskonversion von rotem zu blauen Licht sowie für reduktive Dehalogenierungen von Aryliodiden eingesetzt werden.^{28,29)} Bi- und tridentate Isocyanid-Chelatliganden scheinen für diese Cr^0 -, Mo^0 - und Mn^I -Verbindungen wichtig, um stabile und lichtemittierende Komplexe zu erhalten.

Bspw. verwendet ein isoelektronischer Co^{III} -Komplex (Abb. 3c) einen tridentaten Liganden mit einer zentralen Amido-Donoreinheit, um die Elektronendichte am Metallzentrum so zu erhöhen, dass der energetisch tiefst-liegende angeregte Zustand signifikanten MLCT-Charakter aufweist.³⁰⁾ Zwar luminesziert dieser Komplex nicht, aber er zeigt lichtinduzierten Elektronentransfer mit geeigneten Reaktionspartnern, zum Beispiel Methylviologen. Der kovalente Charakter der Co^{III} -N(amido)-Bindungen scheint gemeinsam mit dem starken Ligandenfeld, verursacht durch die hohe Ladung des Metalls und die Carben-Liganden, wichtig zu sein, um Metall-zentrierte elektronische Zustände zu höheren Energien zu verschieben.³⁰⁾ Dies ermöglicht eine Lebensdauer des MLCT-artigen Zustands im Nanosekundenbereich.

In quadratisch planaren Koordinationsverbindungen mit der $3d^8$ Elektronenkonfiguration sind die Herausforderungen bezüglich langlebiger MLCT-Zustände noch grösser als bei oktaedrischen $3d^6$ -Komplexen. Das photophysikalische Verhalten von vierfach koordinierten Ni^{II} -Komplexen erlangt gegenwärtig unter anderem dadurch Interesse, dass verschiedene Kreuzkupplungsreaktionen über elektronisch angeregte Zustände solcher Verbindungen abzulaufen scheinen. Unmittelbar nach der Anregung in MLCT-Zustände befinden sich die bislang untersuchten Ni^{II} -Komplexe noch in der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie des elektronischen Grundzustands, durchlaufen aber anschließend eine strukturelle Verzerrung in Richtung Tetraeder und verlieren dabei den größten Teil der absorbierten Energie.³¹⁾ In einer Koordinationssphäre, welche diese Verzerrung erschwert (Abb. 4a), konnten nun die MLCT-Lebensdauern um etwa eine Größenordnung bis auf ungefähr 50 ps verlängert werden.³²⁾ Mit einem makrozyklischen, tetradentaten Liganden gelang einem Team um Hess bereits die Verwendung eines Ni^{II} -Komplexes (Abb. 4b) in der Photokatalyse.³³⁾

Zn^{II} -Komplexe haben aufgrund ihrer vollständig gefüllten $3d^{10}$ -Unterschale keine energetisch tiefliegenden Metall-zentrierten Zustände, die zu unerwünscht schneller strahlungsloser Relaxation führen können. Allerdings liegen die MLCT-Zustände in Zn^{II} -Komplexen wegen der erhöhten Oxidationsstufe meist bei deutlich höheren Energien als in isoelektronischen Cu^I -Komplexen. Fluoreszenz aus Ligand-zentrierten Singulett-Zuständen wird daher bei Zn^{II} -Koordinationsverbindungen häufig beobachtet, insbesondere wenn organische Fluorophore in das Ligandengerüst eingebaut sind. Der Gruppe von Bizzarri gelang mit dieser Strategie die Herstellung von Rotlicht-Emittern (Abb. 4c), die für bildgebende Verfahren in biologischen Systemen interessant sein könnten.³⁴⁾ Neuerdings rücken Triplett-Zustände mit Ladungstransfer-Charakter in Zn^{II} -Komplexen vermehrt in den Fokus, und so gelang dem Team um Steffen die Herstellung von Zn^{II} -Verbindungen, die im festen Zustand sehr langlebige Phosphoreszenz zeigen (Abb. 4d).³⁵⁾ Roesky's Team beobachtete thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz aus einem Zn^{II} -Komplex mit Iminophosphonamid-Liganden im festen Zustand (Abb. 4e).³⁶⁾ Mit Liganden, in denen je eine Donor- und eine Akzeptor-Einheiten integriert sind, gelang in der Gruppe Wenger die Herstellung von Zn^{II} -Komplexen, die in Lösung bei Raumtemperatur photochemisch nutzbare Triplett-Zustände haben (Abb. 4f).³⁷⁾

Abb. 3. $3d^6$ -Komplexe mit photoaktiven MLCT-Zuständen.

Abb. 4. Neuartige $3d^8$ - und $3d^{10}$ -Komplexe.

Molekulare Rubine als Photosensibilisatoren

Während die Photochemie von PS wie $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und den zuvor diskutierten Cu^I -, Mn^I -, Cr^0 - und Mo^0 -Komplexen in der Regel auf Ladungstransferzuständen basiert, sind die relevanten angeregten Zustände von Cr^{III} -Komplexen mit $3d^3$ -Elektronenkonfiguration ausschließlich metallzentrierte Zustände, sogenannte Ligandenfeld-Zustände. Einige photochemisch aktive Ligandenfeld-Zustände unterscheiden sich vom elektronischen Grundzustand praktisch nur durch das Umklappen des Spins eines am Metallion lokalisierten Elektrons (*spin flip*) ohne Beteiligung der Liganden.³⁸⁾ Die Lumineszenz des Edelsteins Rubin $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ basiert genau auf solchen Spin-Flip-Zuständen. Intensive Lumineszenz, in diesem Fall Phosphoreszenz, und eine sehr lange Lebensdauer der Spin-Flip-Zustände wurden nun auch in molekularen Cr^{III} -Verbindungen etabliert, die in Analogie zum Edelstein Rubin molekulare Rubine genannt werden.^{39,40)} Der Prototyp-Komplex $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ weist eine Lumineszenzbande bei 775 nm und einer Lumineszenz-Quantenausbeute von 13.7 % in sauerstoff-freier Acetonitrillösung (ddpd = *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dipyridin-2-yl-pyridin-2,6-diamin) auf (Abb. 5).^{39,40)}

Für effiziente Energie- und Elektronentransferreaktionen von Cr^{III} -Komplexen mit Reaktionspartnern müssen sich die Reaktanden genügend nahekommen. Dies kann beispielsweise in einem ionisch aufgebauten Festkörper wie $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2][\text{Yb}(\text{dpa})_3]$ realisiert werden (dpa^{2-} = 2,6-Pyridindicarboxylat). Der Yb^{III} -Komplex $[\text{Yb}(\text{dpa})_3]^{3-}$ dient nach Anregung bei 980 nm als Energiedonor und der Cr^{III} -Komplex $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ als Energieakzeptor (Emission bei 775 nm) in einem Aufwärtskonversionsprozess (Abb. 5).⁴¹⁾

Abb. 5. $3d^3$ -Chrom(III)-Komplexe mit sehr langlebigen, phosphoreszenten Spin-Flip-Zuständen (molekulare Rubine).

Die extrem langen Lebensdauern der Spin-Flip-Zustände der molekularen Rubine von bis zu einigen Millisekunden sind der Schlüssel zu ihrer ausgeprägten Energie- und Elektronentransferaktivität auch in Lösung. Der PS $[\text{Cr}(\text{bpmp})_2]^{3+}$ (bpmp = 2,6-Bis(2-pyridylmethyl)pyridin, Abb. 5) mit einer Spin-Flip-Lebensdauer von 1,55 ms in $\text{H}_2\text{O}/\text{HClO}_4$ lässt sich mit grünem Licht (532 nm) über eine intermediäre Besetzung eines höherenergetischen Ligandenfeld-Zustandes in seinen Spin-Flip-Zustand anregen und überträgt seine Energie effizient z.B. auf 9,10-Diphenylanthracen DPA als Energieakzeptor.⁴²⁾ Das DPA wiederum kann als Annihilator in molekularer Aufwärtskonversion eingesetzt werden, dessen Gesamtquanten-

ausbeute von 12 % mit $[\text{Cr}(\text{bpmp})_2]^{3+}$ als Sensibilisator aufgrund der extrem langen Lebensdauer des Spin-Flip-Zustands außerordentlich hoch ist.⁴³⁾ Werden sterisch weniger gehinderte Anthracene als Energieakzeptoren in diesem Prozess verwendet, so dimerisieren diese in einer [4+4]-Cycloadditionsreaktion (Abb. 6), die ohne PS für Aufkonversion sehr energiereiches UV-Licht benötigen würde.⁴³⁾

Die Energie des Spin-Flip-Zustands kann auch auf Triplett-Sauerstoff $^3\text{O}_2$ übertragen werden, wobei der hoch-reaktive Singulett-Sauerstoff $^1\text{O}_2$ entsteht. Die Quantenausbeute für die Bildung von $^1\text{O}_2$ mit $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ als Sensibilisator und Lichtanregung in luft-gesättigter DMF-Lösung ist mit 61 % sehr hoch. Der mittels Anregung des Photosensibilisators durch eine kompakte Leuchtstofflampe oder eine 462 nm LED gebildete $^1\text{O}_2$ wurde genutzt, um aliphatische Amine wie Tri(*n*-butyl)amin, *N*-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin oder Atropin mit Trimethylsilylcyanid in 63 – 100 % Ausbeute unter Standardbedingungen in α -Position zu cyanieren (Abb. 6).⁴⁴⁾ Für eine hohe Lumineszenz-Quantenausbeute unter Normalbedingungen ist allerdings die effiziente Löschung des Spin-Flip-Zustands durch $^3\text{O}_2$ unerwünscht. In luft-gesättigter Acetonitrillösung sinkt die Lumineszenz-Quantenausbeute von 13,7 auf nur 0,8 %. Für diese Zwecke wurde daher das Zentralion durch modifizierte ddpd-Liganden mit sterisch anspruchsvollen Substituenten so stark abgeschirmt, dass die Löschung des Spin-Flip-Zustands durch $^3\text{O}_2$ deutlich verringert wurde und die Lumineszenz-Quantenausbeute 5,1 % erreicht.⁴⁵⁾

Abb. 6. Durch $3d^3$ -Chrom(III)-PS via Energietransfer (EnT) oder photoinduziertem Elektronentransfer (PET) vermittelte katalytische Reaktionen.

Spin-Flip-Zustände von molekularen Rubinen können stark oxidierend sein. Dabei wird der Komplex entweder am Metallion unter Bildung von Cr^{II} oder am Liganden unter Bildung eines koordinierten Radikalanions reduziert (reduktives Löschen). Diese Photoreaktivität (photoinduzierter Elektronentransfer, PET) kann zur Oxidation von Substraten genutzt werden.

Das sehr photostabile Komplexredoxpaar $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+/2+}$ (Abb. 5)⁴⁶⁾ katalysiert die [4+2]-Cycloaddition von trans-Anethol und 2,3-Dimethylbutadien mit blauem Licht (tpe = 1,1,1-Tris(pyrid-2-yl)ethan). Die initiale chemische Reaktion ist die Reduktion des Komplexes im Spin-Flip Zustand $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ zu $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ und die Oxidation des trans-Anethols zum Radikalkation, welches mit dem Dien weiterreagiert. Für eine effiziente Rück-Oxidation des $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ zum $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ -Photokatalysator ist Sauerstoff als Mediator nötig, welcher zum Superoxid reduziert wird. Superoxid reduziert schließlich das Radikalkation-Addukt zum Diels-Alder-Endprodukt (Abb. 6).⁴⁷⁾ Die intermediäre Bildung von $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{2+}$ wurde durch Photolyse und Laser-Blitzlichtphotolyse in Gegenwart von trans-Anethol spektroskopisch nachgewiesen. Die Stabilität des Cr^{III} -PS ist sogar viel höher als die ähnlich photoredoxaktiver Ru^{II} -PS und ermöglicht eine mehrfache Nutzung des Katalysators.⁴⁷⁾

Sauerstoff als Redoxmediator und als Oxidationsmittel ist auch für die Umsetzung von aromatischen Boronsäuren oder Borsäureestern zu Phenolen, für die oxidative Spaltung von 1,1,2,2-Tetraphenylethen zum Diphenylketon und die oxidative Bromierung von Methoxyarenen photokatalysiert durch $[\text{Cr}(\text{dqp})_2]^{3+}$ notwendig (Abb. 5+6; dqp = 2,6-Bis(8'-chinolinyl)pyridin).⁴⁸⁾ Der reduzierte Photokatalysator $[\text{Cr}(\text{dqp})_2]^{2+}$ wurde durch Laserblitzlicht-Photolyse in Gegenwart

verschiedener Substrate wie z.B. *N*-Phenylpyrrolidin spektroskopisch nachgewiesen. Das durch PET zunächst gebildete *N*-Phenylpyrrolidin-Radikalkation verliert ein Proton und addiert an Phenyl-trans-styrylsulfon. Die radikalische Abgangsgruppe PhSO_2^\bullet wird abgespalten und regeneriert $[\text{Cr}(\text{dqp})_2]^{2+}$ zu $[\text{Cr}(\text{dqp})_2]^{3+}$ unter Bildung des Phenylsulfinats PhSO_2^- .⁴⁸⁾

Mit Hilfe der Cr^{III} -vermittelten Photoredoxkatalyse lässt sich Schwefeldioxid SO_2 gezielt in organische Verbindungen unter Bildung von Sulfonen oder Sulfonamiden einbauen.⁴⁹⁾ In einer redoxneutralen Reaktion bildet der Photokatalysator $[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ ⁴⁶⁾ unter Bestrahlung mit 430 nm LEDs aus Kalium-Cyclohexylborat, 2-Vinylpyridin und SO_2 das entsprechende Cyclohexylsulfon in bis zu 46 % Ausbeute (Abb. 6). Auch hier ist der erste chemische Schritt die Reduktion des elektronisch angeregten $^*[\text{Cr}(\text{tpe})_2]^{3+}$ und Oxidation des Cyclohexylborat-Substrats.⁴⁹⁾

Der Photokatalysator $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{3+}$ oxidiert bei Bestrahlung mit 430 nm LEDs 4-Aminopyridin zum Radikalkation, welches SO_2 addiert und ein Proton verliert. Das dabei gebildete $[\text{Cr}(\text{ddpd})_2]^{2+}$ -Dikation wird durch ein Diphenyliodonium-Kation regeneriert. Das hieraus entstehende Phenylradikal addiert schließlich an das radikalische SO_2 -Addukt zum Sulfonamid-Produkt in bis zu 56 % Ausbeute für den Gesamtprozess (Abb. 6).⁴⁹⁾

Darüber hinaus bieten molekulare Rubine faszinierende Anwendungen nicht nur in der Photo(redox)katalyse und Aufwärtskonversion sondern auch in der Sensorik und der zirkular polarisierter Emission.⁵⁰⁾

Literatur

- 1) T. R. Cook, D.K. Dogutan, S. Y. Reece et al., *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6474-6502.
- 2) N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 52-66.
- 3) E. Kabir, P. Kumar, S. Kumar, A. A. Adelodun, K.-H. Kim, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2018**, 82, 894-900.
- 4) N. Armaroli, V. Balzani, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 32-57.
- 5) I. McConnell, G. Li, G. W. Brudvig, *Chem. Biol.* **2010**, 17, 434-447.
- 6) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1890-1898.
- 7) S. Berardi, S. Drouet, L. Francàs, C. Gimbert-Suriñach, M. Guttentag, C. Richmond, T. Stoll, A Llobet, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 7501-7519.
- 8) Y.-J. Yuan, Z.-T. Yu, D.-Q. Chen, Z.-G. Zou, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, 46, 603-631.
- 9) C. Wegeberg, O. S. Wenger, *JACS Au* **2021**, 1, 1860-1876.
- 10) J. Beaudelot, S. Oger, S. Peruško, T.-A. Phan, T. Teunens, C. Moucheron, G. Evano, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 16365-16609.
- 11) C. Sandoval-Pauker, G. Molina-Aguirre, B. Pinter, *Polyhedron*, **2021**, 199, 115105.
- 12) Y. Zhang, M. Schulz, M. Wächtler, M. Karnahl, B. Dietzek, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, 356, 127-146.
- 13) P. A. Forero Cortés, M. Marx, M. Trose, M. Beller, *Chem Catalysis*, **2021**, 298-338.
- 14) L. Gimeno, B. T. Phelan, E. A. Sprague-Klein, T. Roisnel, E. Blart, C. Gourlaouen, L. X. Chen, Y. Pellegrin, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 7296-7307.
- 15) M. C. Rosko, K. A. Wells, C. E. Hauke, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 8394 - 8403.
- 16) Y. Yang, F. Doettinger, C. Kleeberg, W. Frey, M. Karnahl, S. Tschierlei, *Front. Chem.* **2022**, 10:936863.
- 17) M. Rentschler, P. J. Boden, M. A. A. Cordero, S. T. Steiger, M.-A. Schmid, Y. Yang, G. Niedner-Schatteburg, M. Karnahl, S. Lochbrunner, S. Tschierlei, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 12249–12261.
- 18) I. Nohara, C. Wegeberg, M. Devereux, A. Prescimone, C. E. Housecroft, E. C. Constable, *J. Mater. Chem. C*, **2022**, 10, 3089-3102.
- 19) C. Li, C. F. R. Mackenzie, S. A. Said, A. K. Pal, M. A. Haghghatbin, A. Babaei, M. Sessolo, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, P. C. J. Kamer, H. J. Bolink, C. F. Hogan, E. Zysman-Colman, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 10323-10339.
- 20) J. H. Tran, P. Traber, B. Seidler, H. Görls, S. Gräfe, M. Schulz, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202200121.
- 21) B. Seidler, J. H. Tran, J. Hniopek, P. Traber, H. Görls, S. Gräfe, M. Schmitt, J. Popp, M. Schulz, B. Dietzek-Ivanšić, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e20220269.
- 22) D. Kim, T. G. Gray, T. S. Teets, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 11446-11449.
- 23) M. Grupe, P. Boden, P. Di Martino-Fumo, X. Gui, C. Bruschi, R. Israil, M. Schmitt, M. Nieger, M. Gerhards, W. Klopffer, C. Riehn, C. Bizzarri, R. Diller, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 15252-15271.
- 24) X. Zhang, K. Yamauchi, K. Sakai, *ACS Catal.* **2021**, 11, 10436-10449.
- 25) A. M. T. Muthig, M. Krummrein, J. Wieland, M. Gernert, F. Kerner, J. Pflaum, A. Steffen, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 14833-14844.
- 26) C. Wegeberg, D. Häussinger, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 15800-15811.
- 27) P. Herr, C. Kerzig, C. B. Larsen, D. Häussinger, O. S. Wenger, *Nat. Chem.* **2021**, 13, 956-962. R. Tabone, D. Feser, E. D. Lemma, U. Schepers, C. Bizzarri, *Front. Chem.* 2021, 9, 2296-2646
- 28) P. Herr, F. Glaser, L. A. Büldt, C. B. Larsen, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 14394-14402.
- 29) J. B. Bilger, C. Kerzig, C. B. Larsen, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 1651-1663.
- 30) N. Sinha, B. Pfund, C. Wegeberg, A. Prescimone, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 9859-9873.

- 31) S. I. Ting, S. Garakyaraghi, C. M. Taliaferro, B. J. Shields, G. D. Scholes, F. N. Castellano, A. G. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 5800-5810.
- 32) T. Ogawa, N. Sinha, B. Pfund, A. Prescimone, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 48, 21948-21960.
- 33) R. Lauenstein, S. L. Mader, H. Derondeau, O. Z. Esezobor, M. Block, A. J. Römer, C. Jandl, E. Riedle, V. Kaila, J. Hauer, E. Thyryhaug, C. R. Hess, *Chem. Sci.* **2021**, 12, 7521-7532.
- 34) R. Tabone, D. Feser, E. D. Lemma, U. Schepers, C. Bizzarri, *Front. Chem.* **2021**, 9:754420.
- 35) O. Mrózek, M. Gernert, A. Belyaev, M. Mitra, L. Janiak, C. M. Marian, A. Steffen, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202201114.
- 36) B. Goswami, T. J. Feuerstein, R. Yadav, S. Lebedkin, P. J. Boden, S. T. Steiger, G. Niedner-Schatteburg, M. Gerhards, M. M. Kappes, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 15110-15119.
- 37) J. A. Kübler, B. Pfund, O. S. Wenger, *JACS Au*, **2022**, 2, 2367-2380.
- 38) W. R. Kitzmann, C. Ramanan, R. Naumann, K. Heinze, *Dalton Trans.* **2022**, 51, 6519-6525.
- 39) W. R. Kitzmann, J. Moll, K. Heinze, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2022**, 21, 1309-1331.
- 40) S. Otto, M. Grabolle, C. Förster, C. Kreitner, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 11572-11576.
- 41) J. Kalmbach, C. Wang, Y. You, C. Förster, H. Schubert, K. Heinze, U. Resch-Genger, M. Seitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 18804-18808.
- 42) 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.
- 43) C. Wang, F. Reichenauer, W. R. Kitzmann, C. Kerzig, K. Heinze, U. Resch-Genger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202202238.
- 44) S. Otto, A. M. Nauth, E. Ermilov, N. Scholz, A. Friedrich, U. Resch-Genger, S. Lochbrunner, T. Opatz, K. Heinze, *ChemPhotoChem*, **2017**, 1, 344.
- 45) L. Stein, C. Wang, C. Förster, U. Resch-Genger, K. Heinze, *Dalton Trans.*, **2022**, 51, 17664-17670.
- 46) 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.
- 47) S. Sittel, R. Naumann, K. Heinze, *Front. Chem.* **2022**, 10:887439.
- 48) T. H. Bürgin, F. Glaser, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 14181-14194.
- 49) S. Sittel, K. Hofman, C. Wiedemann, J.-P. Nau, A. Sell, C. Kerzig, G. Manolikakes, K. Heinze, *ChemCatChem*, eingereicht.
- 50) W. R. Kitzmann, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, im Druck. DOI: 10.1002/anie.202213207.

Kurzvita

Martin Schulz promovierte im Arbeitskreis von Matthias Westerhausen (Friedrich-Schiller-Universität Jena) und war anschließend Postdoc an der DCU Dublin und der TU München. Seit 2015 ist er an der Friedrich-Schiller-Universität als Gruppenleiter tätig.

Michael Karnahl promovierte in der Arbeitsgruppe von Sven Rau an der Friedrich-Schiller-Universität Jena und war anschließend zu PostDoc Aufenthalten bei Sascha Ott (Uppsala Universität) und Matthias Beller (LIKAT Rostock). Er war Gruppenleiter an der Universität Stuttgart und ist seit 2021 an der TU Braunschweig tätig.

Narayan Sinha hat nach einem Doktorat mit Ekkehardt Hahn an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster einen ersten Postdoc-Aufenthalt in der Gruppe von Michael G. Organ in Toronto und Ottawa absolviert. Seit 2019 ist er Postdoktorand in der Gruppe von Oliver S. Wenger.

Luise Thomisch studierte Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena. Im Rahmen ihrer Promotion im Sonderforschungsbereich TRR234 Catalight beschäftigt sie sich mit Cu^I-4H-imidazolot-basierten Photosensibilisatoren.

Oliver S. Wenger erwarb ein Doktorat an der Universität Bern, war anschließend Postdoc am California Institute of Technology und an der Université Louis Pasteur in Strasbourg. Er war Assistenzprofessor an der Université de Genève und W2-Professor an der Georg-August-Universität Göttingen. Seit 2012 ist er an der Universität Basel.

Katja Heinze promovierte an der Universität Heidelberg und war anschließend Postdoc an der Universität Zürich. Seit 2008 arbeitet sie als Professorin (W3) an der Universität Mainz. Seit 2017 ist sie Koordinatorin des DFG-Schwerpunktprogramms 2102 "*Light-controlled reactivity of metal complexes*".

Nach seiner Promotion in der Arbeitsgruppe von Wolfgang Kiefer an der Universität Würzburg, war Benjamin Dietzek-Ivanšič an der Lunds Universität und am MIT als Postdoc tätig. Seit 2008 arbeitet er in Jena, seit 2017 als Stellvertretender Wissenschaftlicher Direktor am Leibniz-IPHT und Professor für Physikalische Chemie an der Universität Jena.

Stefanie Tschierlei promovierte in der Arbeitsgruppe von Jürgen Popp an der FSU Jena. Nach PostDoc Aufenthalten an der Uppsala Universität und der Universität Rostock leitete sie an der Universität Ulm eine Nachwuchsgruppe. Seit 2020 ist sie W3-Professorin für Physikalische Chemie an der TU Braunschweig.

Abbildungslegenden

Abb. 1. Ausgewählte Kupfer(I)-Komplexe und deren Klassifizierung (Teil 1).

Abb. 2. Ausgewählte Kupfer(I)-Komplexe und deren Klassifizierung (Teil 2).

Abb. 3. 3d⁶-Komplexe mit photoaktiven MLCT-Zuständen.

Abb. 4. Neuartige $3d^8$ - und $3d^{10}$ -Komplexe.

Abb. 5. $3d^3$ -Chrom(III)-Komplexe mit sehr langlebigen, phosphoreszenten Spin-Flip-Zuständen (Molekulare Rubine).

Abb. 6. Durch $3d^3$ -Chrom(III)-PS via Energietransfer (EnT) oder photoinduziertem Elektronentransfer (PET) vermittelte katalytische Reaktionen.