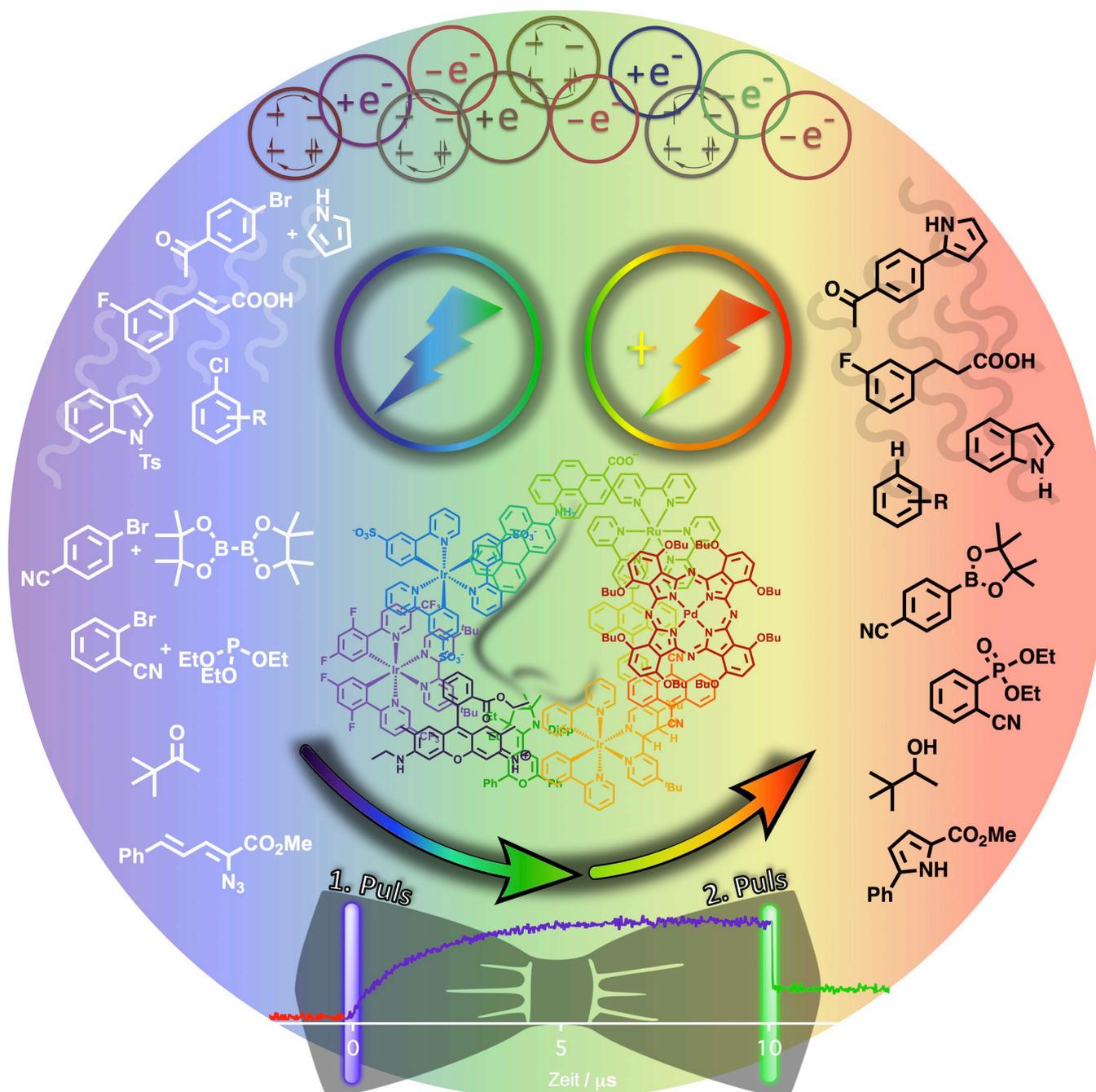


Multiphotonen-Anregung in der Photoredoxkatalyse: Konzepte, Anwendungen und Methoden

Felix Glaser,^{+[a]} Christoph Kerzig,^{+[a]} und Oliver S. Wenger^{*[a]}

⁺ These two authors contributed equally.



[a] F. Glaser, Dr. C. Kerzig, Prof. Dr. O. S. Wenger
Departement Chemie
Universität Basel
St. Johannis-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)
E-mail: oliver.wenger@unibas.ch

Kurzzusammenfassung: Die Energie sichtbarer Photonen und die zugänglichen Redoxpotentiale üblicher Photokatalysatoren schränken die Anzahl derjenigen Photoreaktionen ein, die durch sichtbares Licht angetrieben werden können. Da UV-Anregung schädlich ist und häufig Nebenreaktionen auslöst, ist sichtbares Licht oder sogar NIR-Strahlung vorzuziehen. Die Photochemie befasst sich momentan mit einer zweiseitigen Herausforderung, und zwar mit dem Wunsch immer thermodynamisch anspruchsvollere Reaktionen mit immer kleineren Photonenenergien durchführen zu können. Das Akkumulieren der Energie zweier energieärmerer Photonen kann dazu passende Lösungsansätze liefern. Obwohl die Multiphotonen-Spektroskopie gut etabliert ist, haben synthetische Photoredox-Chemiker erst kürzlich begonnen, Multiphotonen-Prozesse präparativ auszunutzen. Hier liefern wir einen kritischen Blick auf kürzlich entwickelte Reaktionen und mechanistische Konzepte, diskutieren einschlägige experimentelle Methoden, und geben einen Ausblick auf mögliche zukünftige Entwicklungen dieses jungen Forschungsgebiets.

1. Einleitung

Die Photoredoxkatalyse ist ein altes Konzept, das sich innerhalb des letzten Jahrzehnts auf ein beeindruckendes und ausgeklügeltes Niveau entwickelt hat.^[1] An dieser Stelle werden die intrinsischen thermodynamischen Limitierungen der traditionellen Anregung mit sichtbarem Licht immer deutlicher. Zwei Schlüsselfaktoren sind maßgeblich für diese thermodynamischen Restriktionen: Einerseits die überschaubare Energie sichtbarer Photonen (bis zu 300 kJ/mol), und andererseits der Anregungsenergieverlust zwischen der Lichtabsorption durch den Photosensibilisator und der Substrataktivierung durch die reagierende Katalysatorspezies. Als Faustregel lässt sich abschätzen, dass dieser Energieverlust relativ zur anfänglichen Photonenenergie mindestens 25 % beträgt (typischerweise eher 50 %). Die aufsummierten Energieverluste von innerer Umwandlung, „Intersystemcrossing“ und die Verluste bei der Oxidation bzw. Reduktion des Katalysators sorgen für diese Diskrepanz. Demnach ist der Redox-Anwendungsbereich, in dem stabile, sichtbares Licht absorbierende Photokatalysatoren agieren, eher begrenzt. Die Erhöhung der Photonenenergie ist häufig nicht das Mittel der Wahl, weil viele organische Substrate UV-Strahlung direkt absorbieren, was Zersetzungen auslösen und ungewünschte Nebenreaktionen begünstigen kann. Eine gangbare Alternative ist die Entwicklung maßgeschneiderter Photokatalysatoren mit aggressiven Redox-eigenschaften, was jedoch mit größerem Aufwand verbunden ist und die Stabilität der Photokatalysatoren beeinträchtigen kann.^[2] Um thermodynamisch immer anspruchsvollere Reaktionen mit sichtbarem Licht und etablierten Katalysatoren durchführen zu

können, haben synthetisch orientierte Photoredox-Chemiker kürzlich begonnen, die Multiphotonen-Anregung auszunutzen. Durch dieses Vorgehen werden die thermodynamischen Hürden überwunden, indem die Energie mindestens zweier Photonen (je Katalysezyklus) kombiniert wird. Spektroskopiker haben Multiphotonen-Prozesse bereits außerordentlich tiefgründig studiert. Dazu wurden typischerweise gepulste Laser verwendet, die sehr hohe Anregungsenergie-dichten lieferten, und es konnten kurzlebige Photoprodukte in mikromolaren Konzentrationen generiert werden.^[3] Der Nachweis der Triplett-Triplett-Annihilations-Aufwärtskonversion (TTA UC) mit Dauerstrichlasern (cw-Lasern) in Lösung und die Popularisierung dieses Prozesses stellt einen bedeutenden Fortschritt dar. Multiphotonen-Prozesse wurden dadurch ohne gepulste Laser und zeitaufgelöste Spektrometer zugänglich.^[4] Technische Fortschritte führten zur Verfügbarkeit von Hochleistungs-LEDs mit Emissionswellenlängen im gesamten sichtbaren Spektralbereich, was die Multiphotonen-Chemie im synthetischen Labor einfacher anwendbar macht. Der Umstand ist bemerkenswert, dass solche Prozesse nun für chemische Umwandlungen im präparativen Maßstab ausnutzbar sind, und repräsentiert einen Durchbruch in der Photochemie.

Mit ersten Berichten über präparative Reaktionen im Jahr 2014 ist das Gebiet der Multiphotonen-Photoredoxkatalyse noch sehr jung. Während die Nützlichkeit für thermodynamisch anspruchsvolle Syntheseschritte unumstritten erscheint, haben mechanistische Aspekte zu einigen kontroversen Diskussionen geführt. Dieses Forschungsgebiet würde wahrscheinlich vom intensiveren Austausch zwischen einerseits präparativ orientierten organischen Chemikern und andererseits Spektroskopikern und physikochemisch orientierten anorganischen Chemikern erheblich profitieren, was zur schnellen Bewältigung ungelöster synthetischer und mechanistischer Herausforderungen in der Photochemie führen könnte. Da wir nahe der Schnittstelle zwischen den einzelnen angesprochenen Teildisziplinen arbeiten, haben wir in diesem Sinne diesen Beitrag ausgearbeitet. Wir liefern einen Überblick über die verschiedenen relevanten Konzepte der Multiphotonen-Anregung und betrachten deren thermodynamischen und kinetischen Besonderheiten auf Grund von spektroskopischen Studien mit Laser-Techniken. Außerdem diskutieren wir synthetische Anwendungen und wichtige mechanistische Gesichtspunkte, die ausschlaggebend für die Ermöglichung weiterer rationaler Fortschritte auf diesem Gebiet erscheinen. Ausgeklügelte und einfachere Methoden für die Erlangung fundamentaler Einblicke werden umrissen, und abschließend betrachten wir mögliche zukünftige Forschungsrichtungen auf dem Gebiet der Photoredoxkatalyse, die auf Multiphotonen-Anregungen basieren. Wir hoffen, dass dieser Artikel als Orientierungshilfe zur Identifikation von Herausforderungen, Sackgassen und Möglichkeiten in diesem aufstrebenden Forschungsgebiet fungiert.

2. Konsekutive Lichtanregung im einfachsten Fall

Alle momentan bekannten präparativen Photoredox-Reaktionen, die auf Multiphotonen-Anregungen zurückgreifen, basieren auf der konsekutiven (anstatt der simultanen) Absorption von Photonen. Ein Überblick zu den erforderlichen Photonendichten für *konsekutive* (schrittweise) Zweiphotonen-Absorptionsprozesse wurde kürzlich im Kontext photochromer Reaktionen gegeben.^[5] Diese Betrachtungen der Lichtleistung gelten auch für die hier diskutierten Prozesse. Erheblich höhere Anregungsdichten als von labortauglichen LEDs und cw-Lasern zur Verfügung gestellt werden, wären allerdings für effiziente *simultane* Zweiphotonen-Absorptionen erforderlich.^[6] Die Abfolge von Grundzustands-Absorption und nachgelagerter Absorption eines angeregten Zustands (oberer und rechter Teil von Abb. 1) stellt den konzeptuell einfachsten Weg dar, um hochenergetische Spezies zugänglich zu machen. Solche Abläufe wurden auf dem Gebiet der Photonen-Aufwärtskonversion mit Lanthanoid-dotierten Oxiden oder Halogeniden ausgiebig erforscht.^[7] Dreiwertige Lanthanoide besitzen häufig äußerst langlebige f-f-Anregungszustände in diesen Materialien, weswegen sich selbst bei moderater Anregungsdichte beträchtliche Populationen angeregter Zustände aufbauen können. Dies kann für die Umwandlung von NIR-Strahlung in sichtbares Licht oder sogar UV-Strahlung ausgenutzt werden. Molekulare Verbindungen in flüssiger Phase weisen allerdings erheblich kürzere Lebenszeiten elektronisch angeregter Zustände auf, wodurch das augenscheinlich einfache Konzept von Abb. 1 für präparative chemische Umsetzungen schwierig zu realisieren ist.

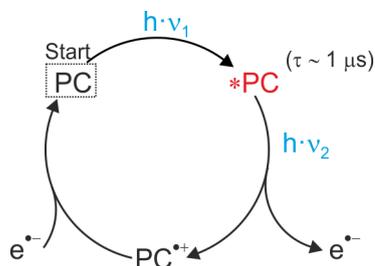


Abbildung 1. Vereinfachte Reaktion über höher angeregte (Triplet-)Zustände. PC = photoaktive Verbindung; das Sternchen kennzeichnet einen elektronisch angeregten Zustand.

Untersuchungen zur Photoionisierung mit gepulsten Lasern lieferten quantitative Einblicke in die in Abb. 1 angedeutete sequentielle Photonenabsorption. Mit Xanthon als photoaktive Verbindung (PC) erzeugt beispielsweise ein erstes UV-Photon fast quantitativ den niedrigsten Triplett-Zustand (T_1 , entspricht *PC in Abb. 1), der in Methanol/Wasser-Mischungen eine Lebenszeit (τ) von ca. 20 μ s aufweist. Dieser Zustand kann durch ein zweites UV-Photon weiter zu einem höher angeregten Triplett-Zustand (T_n) angeregt werden.^[8] Ausgehend vom T_n -Zustand tritt die Ionisierung mit einer Quantenausbeute (ϕ) von lediglich 0.008 ein, was auf die sehr schnelle Relaxation dieses T_n -Zustands zurückzuführen ist. Dennoch lässt sich die Bildung hydratisierter Elektronen (e_{aq}^-) und jene des oxidierten Xanthons (PC^{**}) eindeutig detektieren. Photoredoxkatalytische Reaktionen wurden mit diesem System nicht durchgeführt; die Notwendigkeit von UV-Strahlung und die geringe

Ionisierungsquantenausbeute würden erhebliche Nachteile darstellen.

Der vollständige Katalysezyklus von Abb. 1 wurde mit einem System bestehend aus 3-Aminoperylen (PerNH₂) als Photokatalysator und dem Ascorbat-Monoanion (HAsc⁻) als Opferdonor durchlaufen. Dieses System ermöglichte die grünlichtgetriebene Zersetzung von Chloracetat (Tabelle 1, Eintrag 1) mit Umsatzzahlen von ca. 170.^[9] Der Chloracetat-Abbau ist zu einer üblichen Testreaktion geworden, um die spektroskopische Detektion hydratisierter Elektronen zu untermauern, und sie nutzt die Superkraft von e_{aq}^- mit seinem Reduktionspotential von -2.9 V gegen NHE aus. Eine erfolgreiche Chloracetat-Zersetzung deutet darauf hin, dass andere umweltschädliche und persistente halogenierte organische Substanzen möglicherweise abgebaut werden können, was für die Aufbereitung von Abwässern relevant ist.^[10] Die Bildung mizellarer Nanoreaktoren mit SDS (Natriumdodecylsulfat) in Wasser war von entscheidender Bedeutung, da diese den Photokatalysator (PerNH₂ und seine oxidierte Form, PerNH₂⁺) im lipophilen Inneren von hydratisierten Elektronen und anderen aggressiven Radikalen außerhalb der Mizellen abschirmen; trotz der Mizell-Wasser-Grenzschicht bleibt die Katalysator-Regeneration mit HAsc⁻ effizient.^[11] Aufgrund der kurzen Lebenszeit (etwa 5 ns) des mit dem ersten Photon erzeugten Intermediats, des angeregten Singulett-Zustands, musste diese Reaktion mit einem gepulsten Nd:YAG-Laser durchgeführt werden, der sehr hohe Anregungsenergien in kurzen Zeiträumen erzeugen kann.

Tabelle 1. Reaktionen über den Mechanismus von Abb. 1, zusammen mit den verwendeten Photokatalysatoren.

Eintrag	Photokatalysator	Beispielreaktionen
1 ^a	 PerNH ₂	 H ₂ C(O ⁻)Cl $\xrightarrow[\text{HAsc}^- \text{ SDS}]{\text{PerNH}_2}$ H ₂ C(O ⁻) + Cl ⁻ 532 nm
2 ^b	 [Ir(sppy) ₃]	 [Ir(sppy) ₃] TEOA 447 nm
3 ^c	 [Ir(sppy) ₃]	 [Ir(sppy) ₃] TEOA 447 nm

^a Ref. [9], ^b Ref. [12], ^c Ref. [13].

Mit dem Ziel vor Augen den Mechanismus von Abb. 1 unter cw-Bestrahlungsbedingungen (nicht gepulst) anzuwenden, haben wir entdeckt, dass der Komplex [Ir(sppy)₃] (Tabelle 1, Eintrag 2) die Freisetzung hydratisierter Elektronen in Gegenwart von Triethanolamin (TEOA) oder Ascorbat katalysiert.^[12] Ein Diodenlaser (447 nm) reicht für die Photoreduktion von 4-(Trifluormethyl)-Benzoat zur zugehörigen Difluormethyl-Verbindung im 50 mg-Maßstab aus, sowie für die Zersetzung eines Benzylammonium-Kations. Trotz der Bedeutung für die Pharmaindustrie sind bislang offenbar nur wenige gute Methoden für die selektive Aktivierung von CF₃-Gruppen

bekannt.^[14] Das Strukturelement des Benzylammonium-Kations ist in vielen häufig verwendeten quartären Ammoniumverbindungen zugegen,^[15] welche in Abwässern abgebaut werden müssen. Zweipuls-Zweifarbigen-Laserblitzlichtphotolyse-Experimente lieferten eindeutige Evidenz für den Mechanismus von Abb. 1: Ein erster 430 nm-Puls führt zur Population des ³MLCT-Zustands von [Ir(sppy)₃], der eine Lebenszeit von 1.6 μ s hat und intensive Absorption zwischen 460 und 570 nm aufweist. In diesem Wellenlängenbereich absorbiert der Grundzustand nicht, weswegen ein zweiter 532 nm-Puls das ³MLCT-angeregte [Ir(sppy)₃] in einen höher angeregten Triplett-Zustand überführen kann, von dem die Ionisierung mit einer Quantenausbeute von 1.3% abläuft. In diesem System lebt das hydratisierte Elektron 1.4 μ s lang, was reichlich Zeit für bimolekulare Reaktionen lässt (siehe Abschnitt 9). In den oben beschriebenen cw-Bestrahlungsexperimenten im NMR-Maßstab, war der 447 nm-Diodenlaser in der Lage, sowohl den Grundzustand als auch den angeregten Zustand anzuregen.

Die Anregungsdichte ist ein Schlüsselparameter in allen Zweiphotonen-Reaktionen, und wir nutzten dies aus, um den Ausgang photochemischer Reaktionen durch die Lichtintensität zu steuern.^[13] Das einfache Einsetzen bzw. Weglassen einer optischen Linse im Strahlengang erlaubte das Umschalten zwischen Labormaßstab-Umsetzungen, die durch ein Photon oder durch zwei Photonen angetrieben werden. Die Hydrodehalogenierung eines Benzoat-Substrats und die Reduktion eines Zimtsäurederivats sind mögliche Zweiphotonen-Reaktionen (Tabelle 1, Eintrag 3). Dechlorierung und Olefin-Hydrierung sind ausschließlich in Gegenwart der Linse möglich, während in deren Abwesenheit keine e_{aq}^- gebildet werden und lediglich Benzoat-Debromierung und Triplett-Triplett-Energietransfer von [Ir(sppy)₃] auf die Zimtsäure beobachtbar sind.

Unter kontinuierlichen Bestrahlungsbedingungen bringen präparative chemische Umsetzungen über den Mechanismus von Abb. 1 unvermeidlich zahlreiche unproduktive Anregungen der photoaktiven Verbindung mit sich. Folglich ist die PC-Photostabilität ein Schlüsselfaktor, dem gebührende Beachtung zu schenken ist. [Ir(sppy)₃] ist selbst bei intensiven Langzeitbestrahlungen bemerkenswert robust,^[12] was zum Teil die Erklärung für das Abfließen der Reaktionen in Tabelle 1 (Einträge 2 und 3) liefert. Dies trifft jedoch nicht für alle PCs zu, wie nachfolgend ausführlich diskutiert wird (Abschnitte 3, 4 und 8).

Die einstweilige Energiespeicherung in *PC setzt auf möglichst lange Lebenszeiten der angeregten Zustände, weswegen sich Triplett-Zustände intrinsisch besser als kurzlebige angeregte Singulett-Zustände für den Mechanismus von Abb. 1 eignen. Allerdings sind angeregte Singulett-Zustände, die durch gepulste Laser weiter angeregt werden können,^[9] reizvoller vom thermodynamischen Gesichtspunkt, weil sie einen größeren Anteil der anfänglichen Photonenenergie als Triplett-Zustände speichern. Natürliche Lebenszeiten (τ_0) für T₁ von ca. 1 μ s oder länger sind vorteilhaft; die höher angeregten T_n-Zustände haben typischerweise Lebenszeiten im Pikosekundenbereich und können lediglich reagieren, wenn außerordentlich hohe Konzentrationen potentieller Reaktionspartner zugegen sind.^[16] Mizellare Umgebungen können dazu beitragen, ungewünschte Nebenreaktionen zu unterdrücken und die Stabilität des PC verbessern,^[17] wie im nächsten Abschnitt weiter diskutiert wird.

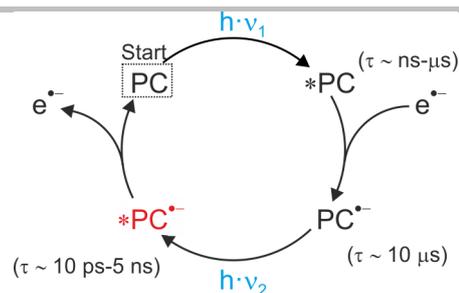


Abbildung 2. Reaktion über elektronisch angeregte einelektronenreduzierte Spezies. PC = photoaktive Verbindung.

3. Die nächste Ebene: Reduktives Löschen angeregter Zustände gefolgt von Anregung der einelektronenreduzierten Spezies

Im Mechanismus von Abb. 1 generiert die sekundäre Anregung PC^{••}, welches anschließend durch einen Opferdonor zurück zu PC reduziert wird. Wenn man die Abfolge von Sekundärangregung und Elektronentransfer vom Opferdonor vertauscht, folgt die Reaktionssequenz dem in Abb. 2 veranschaulichten Muster. Ein wichtiger Vorteil ist in diesem Fall, dass die angeregte Spezies *PC nicht mehr besonders langlebig sein muss. Sogar angeregte Singulett-Zustände mit Lebenszeiten im Nanosekundenbereich können geeignet sein. Die wichtige Voraussetzung ist nun, dass ausreichend starke Opferdonoren in hinreichend großen Konzentrationen vorhanden sind, um schnelles reduktives Löschen von *PC sowie effiziente Bildung von PC^{•-} sicherzustellen. Typischerweise sind für diesen Zweck stärkere Opferdonoren als für den Mechanismus in Abb. 1 nötig, weil *PC meist ein schwächeres Oxidationsmittel als PC^{••} ist. Ein weiterer entscheidender Vorteil des in Abb. 2 präsentierten Mechanismus ist die Langlebigkeit von PC^{•-} verglichen mit jener von *PC in Abb. 1: Die einelektronenreduzierte Spezies PC^{•-} kann problemlos Lebenszeiten im zwei- bis dreistelligen Mikrosekundenbereich aufweisen (oder sogar länger),^[18] wodurch der Vergleich mit der *PC-Lebenszeit von [Ir(sppy)₃] im vorangehenden Teil (1.6 μ s) sehr positiv ausfällt. Diese Lebenszeitverlängerung führt zu größeren stationären Konzentrationen der Spezies, die in einem Zweiphotonen-Prozess weiter angeregt werden kann.

Die Lebenszeit von *PC^{•-} wird wiederum zum ausschlaggebenden Faktor. Der Bereich typischer Lebenszeiten von elektronisch angeregten organischen Radikal anionen erstreckt sich von 10 ps bis 5 ns.^[31, 25] Das angeregte Radikal anion des 9,10-Dicyanoanthracens (DCA^{•-}) weist ein τ_0 von ca. 5 ns auf,^[25b] während angeregte Naphthalin- oder Perylendiimid-Radikal anionen (PDI^{•-}) lediglich Lebenszeiten um 100 ps zeigen.^[25a] Das kann die Wahrscheinlichkeit für bimolekulare Reaktionen erheblich limitieren, denn die Diffusion kann bei synthetisch relevanten Substratkonzentrationen kaum mit solch schnellen Deaktivierungsvorgängen konkurrieren (Abschnitt 9). Demnach ist die tatsächlich reduzierende Spezies in Abb. 2, *PC^{•-}, um Größenordnungen kurzlebiger als das Reduktionsmittel in Abb. 1, das hydratisierte Elektron (1.4 μ s, siehe oben). In vielen Studien wurde über die Photoionisierung von *PC^{•-} berichtet,^[26] die langlebige e_{aq}^- liefert. Dieser Fall wird später besprochen, da wir uns zunächst mit den Beispielen befassen, bei denen *PC^{•-} als reduzierende Spezies organischer Substrate im präparativen Maßstab angesehen wurde.

Tabelle 2. Reaktionen (zusammen mit Photokatalysatoren) bei denen einelektronenreduzierte Spezies gemäß dem Mechanismus von Abb. 2 als Intermediate fungieren.

Eintrag	Photokatalysator	Beispielreaktionen
1 ^a	Rh-6G	
2 ^b	PDI	
3 ^c	DCA	
4 ^d	Aq-OH	
5 ^e	[Ru(bpy)3]2+, [Ru(dmb)3]2+, [Ru(dcob)3]4+	
6 ^f	[Ir(ppy)2(dtbbpy)]+	

^a Ref. [19], ^b Ref. [20], ^c Ref. [21], ^d Ref. [22], ^e Ref. [23], ^f Ref. [24].

Unter Verwendung von Rhodamin 6G (Rh-6G) als Photokatalysator und blauem Licht zur Anregung sind Reaktionstypen wie in Tabelle 2 (Eintrag 1) im präparativen Maßstab möglich.^[19] Eine spektroskopische Studie unterstützt die Auffassung, dass der Mechanismus von Abb. 2 solche Reaktionen katalysieren kann – insbesondere unter Bedingungen, bei denen Katalysator und Substrat vororganisiert sind.^[27] In Gegenwart von überschüssigem DIPEA (*N,N*-Diisopropylethylamin) wird der fluoreszierende angeregte Zustand von Rh-6G reaktiv gelöst, wobei sich die einelektronenreduzierte Spezies (PC^{•-}) bildet. Es wird davon ausgegangen, dass die Sekundäranregung *PC^{•-} erzeugt, was mit einem Reduktionspotential von etwa -2.4 V gegen SCE^[19] hinreichend reaktiv für die reduktive Debromierung von Bromarylen ist. Die resultierenden kurzlebigen Arylradikale können anschließend durch *N*-Methylpyrrol abgefangen werden. Bei Bestrahlung mit blauem Licht sind C-H-Arylierungen für eine recht breite Substrat-Palette und ein paar verschiedene Radikalfänger möglich; sogar sequentielle Zweifachsubstitutionen können an einem Substrat mit guten Ausbeuten durchgeführt werden. Die Reduktion von 1,3,5-Tribrombenzol (Tabelle 2, Eintrag 1) erfordert ein Potential von -1.6 V gegen SCE.^[28] Mit einem Potential von E⁰ = -1.0 V gegen SCE ist PC^{•-} nicht hinreichend reduzierend,^[19] sodass eine weitere Anregung erforderlich ist. PC^{•-} absorbiert bei 455 nm wesentlich stärker als bei 530 nm und tatsächlich resultiert lediglich bei blauer

Anregung das zweifach Pyrrol-substituierte Produkt, wogegen mit grünem Licht nach 96 Stunden mit hoher Katalysatorbeladung ausschließlich Einfachsubstitution beobachtet werden kann (mit einer Umsatzzahl von 3).

Die zweite Reaktion im ersten Eintrag von Tabelle 2 ist farbselektiv: Das Substrat Ethyl-2-brom-2-(4-bromphenyl)acetat kann mit grünem Licht effizient zu Ethyl-2-(4-bromphenyl)acetat reduziert werden, weil diese Reaktion ein Potential von ca. -0.8 V gegen SCE^[29] erfordert und PC^{•-} bei -1.0 V gegen SCE oxidiert wird. Das Fortschreiten der Reaktion mit 1,1-Diphenylethylen ist an die Debromierung am Phenylring gekoppelt, die allerdings nur bei erheblich negativeren Potentialen stattfindet (-1.7 bis -2.0 V gegen SCE für ähnliche Verbindungen)^[28, 30] weswegen die weitere Anregung mit blauem Licht nötig ist.

Die lichtgetriebene Reduktion von Arylhalogeniden mit PDI (Perylendiimid) als Katalysator und TEA (Triethylamin) als Reduktionsmittel (Tabelle 2, Eintrag 2) wurde mit dem gleichen mechanistischen Modell (siehe Abb. 2) interpretiert,^[20, 31] jedoch werfen spektroskopische und photochemische Untersuchungen Zweifel an der anfänglichen mechanistischen Interpretation auf.^[32] Der niedrigste angeregte Zustand von PDI^{•+} besitzt eine Lebenszeit von lediglich 145 ps,^[25a] der Extinktionskoeffizient von PDI^{•+} bei der verwendeten Bestrahlungswellenlänge (455 nm) ist verhältnismäßig gering, und der C-Cl-Bindungsbruch ist typischerweise der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei einer reduktiven Dehalogenierung von Arylchloriden (Ar-Cl).^[33] Dies war Rückelektrotransfer von [Ar-Cl]^{•-} auf PDI sehr konkurrenzfähig machen dürfte. Bei der Reduktion von 4'-Bromacetophenon als Testreaktion berichtete eine mechanistische Studie, dass das Einsetzen der Acetophenon-Bildung mit der Zersetzung von PDI^{•+} korreliert – das Abflauen der Reaktion durch ein unbekanntes und reaktives PDI-Zersetzungsprodukt war die Schlussfolgerung.^[32] Mit dem weniger anspruchsvollen 4-Bromobenzaldehyd als Substrat wurde während der *in situ* Bestrahlung mit NMR- und UV-Vis-Analytik keine klare Korrelation zwischen PDI-Zersetzung und Produktbildung gefunden. In diesem Fall scheint der Mechanismus von Abb. 2 abzulaufen.^[34]

In einer Folgestudie zu photochemischen ATRA-Reaktionen zwischen Olefinen und Perfluoralkyliodiden wurden 0.05 Mol-% PDI zum Reaktionsgemisch gegeben und es wurde in Gegenwart von Ascorbat in Acetonitril/Wasser-Mischungen bestrahlt.^[35] Die Autoren spekulierten, dass das photochemisch erzeugte PDI^{•+} mit den Perfluoralkyliodid-Substraten Elektronendonator/-akzeptor(EDA)-Komplexe bildet, sowie dass die weitere Anregung dieser Komplexe die ATRA-Reaktion ermöglicht. Nach einer typischen Photoreaktion waren 28% des PDIs rückgewinnbar. Dies wurde als Evidenz für die Möglichkeit der katalytischen Aktivität von PDI angesehen, obwohl auch merkliche Photozersetzung beobachtet wurde.^[35] Bei einer weiteren verwandten Untersuchung wurde PDI kovalent an Nanosilica verankert und reduktive Dehalogenierungen wurden photochemisch studiert. Die Autoren merkten an, dass PDI „recht stabil unter den photokatalytischen Bedingungen“ ist.^[36] Ferner wurde eingeräumt, dass die Aufnahme von PDI in ein metallorganisches Polymer Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Substrat erleichtert,^[37] was im Einklang mit einer Vororganisation und deren Bedeutung für die Effizienz der Photoreaktionen kurzlebiger angeregter Radikalanionen ist.^[27]

Eine brandaktuelle Studie zur transienten Pikosekunden-Absorption lieferte direkte Belege für bimolekulare Elektronentransferreaktionen zwischen angeregtem PDI^{•+} und

einer Auswahl an Substraten mit Reduktionspotentialen, die positiver als -1.7 V gegen SCE sind.^[38] Für Substrate mit negativeren Potentialen (und das ist wahrscheinlich der Fall für einige der anfänglich untersuchten Arylchloride)^[20a, 30, 33] scheint hingegen ein anderer Mechanismus abzulaufen, möglicherweise ein thermisch aktivierter Reaktionsweg.^[38]

Das System im dritten Eintrag von Tabelle 2 leidet nicht an überaus kurzen *PC*-Lebenszeiten,^[21] denn *DCA* fluoresziert und weist mit ca. 5 - 10 ns (je nach Lösungsmittel) eine verhältnismäßig lange Lebenszeit auf.^[25b, 39] Die Elektrolyse einer DCA-Lösung bei konstanter Zellspannung erlaubt die praktisch vollständige Umwandlung zu DCA*,^[40] was die selektive Anregung von PC* problemlos möglich macht und den Gesamtprozess zu einem monophotonischen Mechanismus vereinfacht. Die Beobachtung elektrophotochemischer Umsetzungen einer Vielzahl von Substraten schafft den biphotonischen Reaktionen mit DCA über den Mechanismus von Abb. 2 zusätzliche Glaubwürdigkeit.^[40b] Mit einem abgeschätzten Potential von -3.2 V gegen SCE ist die Reduktionskraft von *DCA* ausgesprochen groß; wie bereits angesprochen wurde, liegt das zu erwartende Potential von *PC* im Fall von Rh-6G bei etwa -2.4 V gegen SCE.^[19] Da es fast keine Überlappung der Absorptionsspektren der neutralen und der reduzierten Form von DCA gibt, sind zwei verschiedene Wellenlängen oder Breitbandbestrahlungen zur Anregung beider Spezies erforderlich.

Frühe spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Lebenszeiten der angeregten Zustände einiger Chinon-basierten Radikalanionen im Nanosekundenbereich liegen,^[41] und anwendungsorientierte Studien berichteten kürzlich über die Verwendung von Chinonen als Photoredoxkatalysator.^[22, 42] Es wurde vermutet, dass die Reaktion im vierten Eintrag von Tabelle 2 (mindestens zum Teil) über den in Abb. 2 gezeigten Mechanismus abläuft,^[22] aber die Komplexität der gekoppelten Säure/Base- und Oxidations/Reduktions-Chemie von Chinonen macht eine gründliche mechanistische Analyse für diese Substanzklasse besonders schwierig. Für das angeregte Radikalanion des 9,10-Anthrachinons wurde eine Lebenszeit von 71 ps in 2-Methyl-THF bei 77 K gemessen.^[43] Bimolekulare Reaktionen mit dieser Spezies dürften wahrscheinlich auf eine Vororganisation zwischen Photokatalysator und Substrat angewiesen sein.

Wie bereits angedeutet, kann die weitere Anregung von PC* (Abb. 2) in ausgewählten Fällen zur Ionisierung führen, wodurch solvatisierte Elektronen entstehen, die erheblich längere Lebenszeiten als elektronisch angeregte Radikalanionen aufweisen können. Die Elektronen-Freisetzung in wässriger Lösung wurde mit sichtbarem Licht anhand von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (und abgeleiteter Derivate) als photoaktive Verbindung in einer Reihe von Studien erforscht (Tabelle 2, Eintrag 5). Mit dem Ascorbat-Dianion (Asc^{2-}) als Reduktionsmittel wird $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ (entspricht PC* in Abb. 2) mit einer Quanteneffizienz von 0.38 bis 0.48 nach 532 nm-Anregung gebildet.^[23a, 26a] In sauerstofffreiem Wasser löst die Sekundäranregung mit einem zweiten, zeitlich verzögerten 532 nm-Laserpuls die Ionisierung mit einer Quantenausbeute von 0.013 aus.^[26a] Die resultierenden hydratisierten Elektronen leben in diesem System 165 ns.^[23a] Bei sehr hohen Konzentrationen des reduktiven Lösers Asc^{2-} kann die vollständige Sequenz Absorption-Photoreduktion-Absorption (vergleiche Abb. 2) innerhalb eines einzelnen 5 ns-Laserpulses ablaufen. Mit diesem vereinfachten Versuchsaufbau bestehend aus lediglich einem frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser, der zehn 5 ns-Pulse in einer Sekunde abgibt, wurden pro Laserschuss (600 mJ/cm^2) e_{aq}^- -

Konzentrationen von etwa $10 \mu\text{M}$ freigesetzt. Das ist vergleichbar mit der e_{aq}^- -Konzentrationen bei einem typischen Pulsradiolyse-Experiments. Eine 30-minütige Laserbestrahlung ermöglicht Reaktionen im 10 mM -Maßstab, wobei beispielsweise die *tert*-Butylmethylketon-Reduktion (Tabelle 2, Eintrag 5) oder die Dechlorierung von Chloracetat möglich sind.^[23a]

Vergleichbare Umsatzzahlen (ca. 1400) für den Chloracetat-Abbau wurden später sogar mit LED-Bestrahlung (3.6 W/cm^2) möglich.^[44] Seit dieser Entdeckung waren keine gepulsten Laser (mit typischen Photonendichten von 100 MW/cm^2) mehr für die Erzeugung synthetisch relevanter e_{aq}^- -Konzentrationen mit sichtbarem Licht nötig. Dieser bedeutende Fortschritt erforderte zunächst die Verwendung von SDS-Mizellen, um die ungewünschte Rekombination von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ und dem Ascorbyl-Radikal $\text{Asc}^{\cdot-}$ zu verlangsamen. Letzteres hält sich nur außerhalb der Mizellen auf, wogegen sich $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ im Inneren der Mizelle nahe der Grenzfläche aufhalten. Ein unerwünschter Nebeneffekt dieser Abschottungs-Strategie ist die Verlangsamung der Geschwindigkeit der reduktiven $^3\text{MLCT}$ -Lösung durch Asc^{2-} . Diesem Effekt kann jedoch durch die Erhöhung der Ascorbat-Konzentrationen entgegengewirkt werden.

Die Mizellstrategie kann beispielsweise für die Hydrierung von Cinnamaten und Fumaraten (Tabelle 2, Eintrag 5) eingesetzt werden, oder für reduktive Dehalogenierungen von Benzoaten.^[23b] Mit dem Urat-Dianion (HU^{2-}) als Elektronenquelle anstelle von Asc^{2-} werden Kreuzkupplungen effizienter (Tabelle 2, Eintrag 5), weil HU^{2-} nicht als effizienter H-Atomdonor agieren kann, wodurch die Hydrodehalogenierung verlangsamt wird.^[23c] Wenn Asc^{2-} als Reduktionsmittel verwendet wird, ist immer auch eine merkliche Konzentration des Ascorbat-Monoanions $\text{HAsc}^{\cdot-}$ vorhanden, welches als ausgesprochen guter H-Atomdonor fungiert.^[45]

Ein weiterer konzeptueller Fortschritt wurde durch die Verwendung eines anionischen Ru^{II} -Katalysators mit sechs Carboxylat-Gruppen ($[\text{Ru}(\text{dcob})_3]^{4-}$) in Kombination mit dem Urat-Dianion als Elektronendonator erreicht (Tabelle 2, unterer Teil von Eintrag 5). Wenn HU^{2-} durch den angeregten Ru^{II} -Komplex oxidiert wird, gibt es ein Proton ab und bleibt dadurch dianionisch. Die starke Coulomb-Abstoßung schränkt den Rückelektronentransfer zwischen oxidiertem Donor und reduziertem Photokatalysator (beide anionisch) stark ein, wodurch das $[\text{Ru}(\text{dcob})_3]^{4-}/\text{HU}^{2-}$ -System erstmalig die mizellfreie Erzeugung synthetisch relevanter e_{aq}^- -Mengen mit einer LED ermöglicht.^[23d] Um die Anregung zu optimieren, wurde blaues (statt grünes) Licht verwendet.

Die Mizellstrategie wurde kürzlich weiterentwickelt, um wasserunlösliche Substrate wie lipophile Alkylchloride umzusetzen (Tabelle 2, Eintrag 6), die durch Bestrahlung eines Ir^{III} -Komplexes mit sichtbarem Licht zu kohlenstoffzentrierten Radikalen transformiert werden.^[24] Als Mizellbildner fungierte SLES (Natriumlaurylethersulfat), und 1-Pentanol unterstützte den Solubilisierungs-Vorgang der hydrophoben Substrate. Es wurde darüber spekuliert, dass eine vorteilhafte Vororganisation zu einer Orientierung führt, in der die Chloratome auf das Äußere der Mizelle zeigen, wodurch die photokatalytische Reaktion mit dem Ir -Komplex erleichtert wird. Die einelektronenreduzierte Form von $[\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{dtbpy})]^+$ wurde nach Bestrahlung in Gegenwart von Asc^{2-} UV-Vis-spektroskopisch beobachtet. Ferner wird davon ausgegangen, dass eine weitere Anregung dieser PC*-Spezies zur Bildung von *PC* führt, was ein Reduktionspotential von etwa -2.8 V gegen SCE zur Verfügung stellen kann. Weitere Informationen bezüglich *PC*,

z.B. zur zugehörigen Lebenszeit, sind nicht verfügbar. Diese Situation unterscheidet sich erheblich vom Fall des $[\text{Ir}(\text{sppy})_3]$ -Komplexes (Tabelle 1, Einträge 2 und 3), wo die *PC -Ionisierung, die zugehörige Freisetzung langlebiger hydratisierter Elektronen und sogar der direkte e_{aq}^- -induzierte Substrataktivierungsschritt unzweifelhaft nachgewiesen wurde.^[12-13] Die isolierte Beobachtung des Substrataktivierungsschritts erfordert allerdings bei Mechanismen wie in Abb. 2 ausgeklügelte Techniken wie die Zweipuls-Laserblitzlichtphotolyse – eine Methode die nicht standardmäßig verfügbar ist (Abschnitt 9).

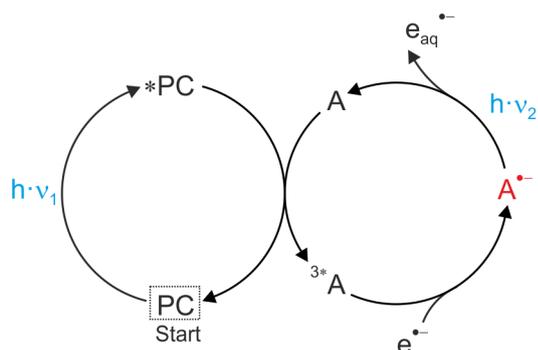


Abbildung 3. Photoionisierung von reduzierten Triplettenergie-Akzeptoren. PC = photoaktive Verbindung, A = Akzeptor, e_{aq}^- ist das hydratisierte Elektron.

4. Die dritte Ebene: Separation von primärem und sekundärem Absorber

Die Mechanismen von Abb. 1 und Abb. 2 greifen beide auf lediglich je eine photoaktive Verbindung zurück. Allerdings können Vorteile von einer Reaktionssequenz resultieren, in welcher das erste und das zweite Photon in einer biphotonischen Gesamtreaktion von verschiedenen Verbindungen absorbiert werden. Dieses Konzept ist in Abb. 3 veranschaulicht. Bei der Verwendung eines Metallkomplexes als photoaktive Verbindung können sich langlebige Triplett-Zustände durch schnelles „Intersystemcrossing“ effizient ausbilden. Ein Triplett-Triplett-Energietransfer (TTET) auf geeignete Akzeptoren (A) kann anschließend stattfinden. Viele polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) besitzen Triplett-Zustände mit Energien, die vergleichbar mit denen der niedrigsten $^3\text{MLCT}$ -Zuständen gängiger d^6 -Metallmitten (wie beispielsweise Ru^{II} -Polypyridine oder cyclometallierter Ir^{III} -Komplexe) sind. Ein TTET führt in solchen Zweikomponentensystemen häufig zur schnellen Bildung von äußerst langlebigem 3A .^[46] Wenn 3A durch einen Opferdonor reaktiv gelöscht wird, entsteht A^* , welches im Fall eines PAH ein stark reduzierendes Radikalanion ist. Dieses kann möglicherweise direkt für die Photoredox-Chemie genutzt werden,^[47] oder A^* kann weiter angeregt werden, um aggressive hydratisierte Elektronen freizusetzen (Abb. 3).^[48]

Das Konzept von Abb. 3 wurde erstmalig für die Photoredoxkatalyse mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und einem carboxylierten Pyren (Py) in miszellerer Umgebung realisiert (Tabelle 3, Eintrag 1).^[48] Sowohl der TTET zwischen dem $^3\text{MLCT}$ -angeregten Ru^{II} -Komplex und Py als auch die reduktive ^3Py -Löschung durch Asc^{2-} laufen mit hohen Geschwindigkeitskonstanten ab ($> 2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Die natürliche Lebenszeit der resultierenden Py^{*2-} -Spezies (entspricht A^* in Abb. 3) beträgt $67 \mu\text{s}$. Solch eine lange

Lebenszeit könnte sich grundsätzlich negativ auf die Gesamtstabilität des Katalysesystems auswirken, aber erfreulicherweise tritt bei weiterer Anregung mit 532 nm die Ionisierung von Py^{*2-} mit einer Quantenausbeute von 0.054 ein, was gegenüber der UVC-induzierten (254 nm) e_{aq}^- -Erzeugung über den sogenannten Sulfid-Prozess sehr attraktiv wirkt.^[10] Das Zusammenspiel dieser Eigenschaften ermöglichte die grünlichtgetriebene Zersetzung von Chloracetat (Tabelle 3), wie Zweipuls-Laserexperimente zeigten.^[48] Momentan sind lichtgetriebene Verfahren zum Abbau chlorierter oder fluoriertes organischer Schadstoffe weitestgehend auf UVC-Strahlung angewiesen, die typischerweise von Quecksilberlampen erzeugt wird.^[10-11, 49] Derartig kurzwellige Strahlung hat aber in Abwässern nur eine sehr begrenzte Eindringtiefe, da viele gelöste Verbindungen stark im UVC-Bereich absorbieren. Die Möglichkeit diese Reaktion (Tabelle 3, Eintrag 1) mit sichtbarem Licht durchzuführen stellt daher wegweisende Evidenz dar.

Tabelle 3. Sensibilisator/Akzeptor-Kombinationen und Photoreaktionen im Zusammenhang mit dem Mechanismus von Abb. 3 (für Details wird auf den Text verwiesen).

Eintrag	Sensibilisator	Akzeptor	Beispielreaktionen
1 ^a	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	Py	$\text{H}_2\text{C}(\text{Cl})\text{CO}_2^- \xrightarrow[\text{Asc}^{2-}, \text{SDS}]{[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}, \text{Py}}$ $\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{CO}_2^- + \text{Cl}^-$ 532 nm ^b
2 ^c	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	Py	$\text{Py}(\text{Br})(\text{CN}) + \text{P}(\text{OEt})_3 \xrightarrow[\text{DIPEA}]{[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}, \text{Py}}$ $\text{Py}(\text{P}(\text{OEt})_2)(\text{CN})$ 455 nm

^a Ref. ^[48], ^b Reaktion nicht im präparativen Maßstab durchgeführt, ^c Ref. ^[47a].

Folgestudien räumten ein, die Spezies A^* aus Abb. 3 direkt zu nutzen, d.h. ohne weitere Anregung, wobei z.B. Photo-Arbusov-Reaktionen mit Arylhalogeniden (Tabelle 3, Eintrag 2) zu benennen sind.^[47a] Allerdings scheint es, dass die anfängliche mechanistische Interpretation zu vereinfachend war. Alternative Prozesse wie die sensibilisierte Triplett-Triplett-Annihilation oder andere Mechanismen (siehe auch Abschnitt 5), die zwei Photonen verbrauchen, könnten ablaufen.^[47b, 47c] PAH-Radikalanionen haben offenkundig selbst in ihren elektronischen Grundzuständen eine außerordentliche Reduktionskraft, weswegen die Idee, sie direkt als Reduktionsmittel zu verwenden, sehr vielversprechend ist.^[50]

Ein Spezialfall der Kombination von Energie- und Elektronentransfer mit PAHs wurde für eine Trifluormethylierung mit einem Cobalt-Photokatalysator ausgenutzt (nicht gezeigt).^[51] Im Gegensatz zum obenstehenden Mechanismus, wo der langlebige Triplettzustand des Pyrens reaktiv gelöscht wird, produziert ein oxidativer Reaktionsweg (der zu A^* anstelle von A^* wie in Abb. 3 führt) Trifluormethyl-Radikale aus Trifluormethylsulfonylechlorid. In diesem Beispiel fungiert der Akzeptor gleichzeitig als Substrat, welches dann selektiv an der elektronenreichsten Stelle trifluormethyliert wird. Eine quadratische Abhängigkeit der Produktbildung von der Bestrahlungsintensität wurde beobachtet und bekräftigt den vorgeschlagenen Mechanismus.^[51]

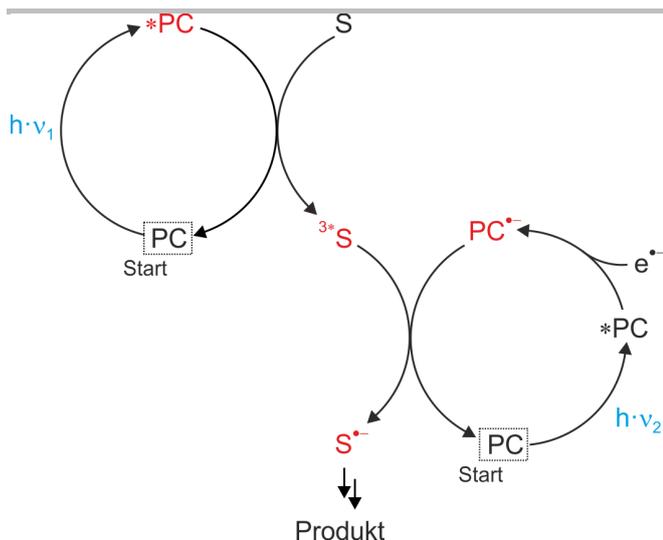


Abbildung 4. Photoreduktion Triplet-angeregter Substrate. PC = photoaktive Verbindung, S = Substrat.

5. Eine verborgene Ebene: Photoreduktion Triplet-angeregter Substrate

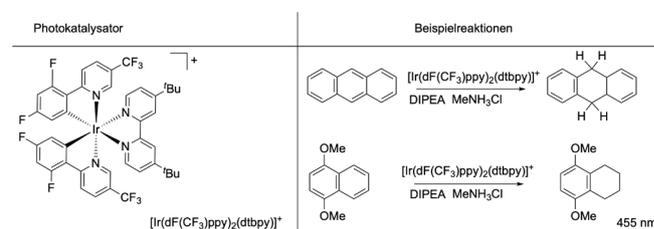
Wenn der Triplet-Akzeptor A im reduktiven Mechanismus von Abb. 3 nicht mehr die Rolle eines Co-Katalysators einnimmt, sondern als Substrat agiert, kann der Mechanismus von Abb. 4 ablaufen. Dieses Konzept beruht auf einer Aufteilung der Reaktivität der photoaktiven Verbindung: Ein Teil der angeregten Zustände vollzieht einen TTET nach der Anregung (Abb. 4, oben links), wogegen der andere Bruchteil des gleichen *PC durch einen Opferdonor unter Bildung von PC•⁻ reaktiv gelöscht wird (unten rechts); letzteres kann anschließend ein Elektron auf den Triplet-Zustand des Substrats transferieren. Dieses Konzept ermöglicht ungewöhnlich anspruchsvolle Reduktionen, weil die Substrat-Triplets gute Akzeptoren sind (zumindest verglichen mit den zugehörigen Grundzuständen) und PC•⁻ ein starker Donor ist. Sowohl ³S-Substrat als auch PC•⁻ können Lebenszeiten im Bereich von 10-100 μs haben,^[18] was eine recht hohe Wahrscheinlichkeit für deren bimolekulare Begegnung sicherstellt, ähnlich wie beim Mechanismus der sensibilisierten Triplet-Triplet-Annihilation (siehe nächster Abschnitt). Für ein optimales Reaktionsverhalten des in Abb. 4 gezeigten Mechanismus, müsste eine ausgewogene Aufspaltung zwischen TTET und reduktiver *PC-Löschung vorliegen, und es wird davon ausgegangen, dass die relativen Konzentrationen von Substrat und Opferreagenz entscheidend sind.

Das Konzept von Abb. 4 wurde für Birch-artige Reduktionen aromatischer Systeme vorgeschlagen (siehe Tabelle 4). Dazu wurde auf einen Ir^{III}-Photokatalysator und DIPEA als Opferdonor zurückgegriffen.^[52] Das Anwendungsspektrum dieser Photoreduktionen definiert sich über die Triplet-Energie und die aromatische Stabilisierungsenergie der Substrate. Demgemäß funktionieren Anthracene am besten; Benzole reagieren gar nicht, während Phenanthrene und Naphthaline gute Reaktivität zeigen. Letztere können sogar teilweise zu Tetrahydronaphthalinen umgesetzt werden (Tabelle 4). PCs mit erheblich höheren Triplet-Energien als momentan für d⁶-Metallkomplexe verfügbar sind,^[53] wären für die Aktivierung von Benzolen über diesen Mechanismus erforderlich.

Nach der Erzeugung der einelektronenreduzierten Substrate

über den Mechanismus von Abb. 4 geht man davon aus, dass DIPEA^{•+} als H-Atomdonor fungiert, wobei ein Carbanion entsteht, das anschließend durch MeNH₃Cl oder ein Iminium-Ion (aus der DIPEA-Zersetzung) protoniert wird. Eine photochemische E1cB-Reaktion lieferte den Nachweis für ein Carbanion-Intermediat.^[52] Erstaunlicherweise hatte eine Veränderung der DIPEA-Konzentration um einen Faktor von 10 praktisch keinen Einfluss auf die Produktausbeute. Dieser Befund ist wegen der angesprochenen Aufspaltung in Energie- und Elektronentransfer-Reaktivität höchst ungewöhnlich im Rahmen des Mechanismus von Abb. 4. Unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen mit einem sehr ähnlichen tertiären Amin als Reduktionsmittel wurde für einen ähnlichen Ir^{III}-Komplex über photochemische Ligandenreduktion berichtet, welche eine stark reduzierende neue Ir-Spezies erzeugt. Diese Spezies agierte als eigentlicher Photokatalysator bei thermodynamisch anspruchsvollen Reaktionen (Abschnitt 8).^[54]

Tabelle 4. Birch-artige Photoreduktionen aromatischer Substrate, die vermutlich über den in Abb. 4 gezeigten Mechanismus ablaufen.^[52]



6. Ein ganz anderes Spiel: Ausnutzung der sensibilisierten Triplet-Triplet-Annihilations-Aufwärtskonversion

Die Triplet-Triplet-Annihilations-Aufwärtskonversion (TTA UC) ist ein heranreifendes Forschungsgebiet,^[55] dem innerhalb der letzten 15 Jahre beachtliche Aufmerksamkeit von Photophysikern und physikochemisch orientierten anorganischen Chemikern gewidmet wurde.^[4, 56] Dennoch sind synthetische Anwendungen noch eher die Ausnahme. Ein frühes Beispiel in diesem Feld ist die Dimerisierung von Anthracen, mit sichtbarem Licht abläuft. Dabei reagiert das Singulett-angeregte (aufwärtskonvertierte) Anthracen mit einem weiteren Anthracen im GZ in einer [4+4]-Zykloaddition (Tabelle 5, Eintrag 1).^[57] Bei dieser Reaktion wird das aufwärtskonvertierte Produkt direkt (das heißt der Annihilator im angeregten Singulett-Zustand) für die lichtgetriebene Reaktion verwendet, während mehrere aktuelle Studien in diesem Feld für Photoredoxreaktionen einen weiteren Elektronentransferschritt brauchen.

In Abb. 5 ist eines der Kernkonzepte gezeigt, wobei PS einen Photosensibilisator und A einen Annihilator repräsentieren. Durch bimolekulare Reaktion zwischen zwei angeregten Triplet-Zuständen (³A) wird ein angeregter Singulett-Zustand (¹A) gebildet, welcher als Photoreduktionsmittel mit Substraten reagieren kann. Der oxidierte Annihilator A^{•+} kann daraufhin durch Opferdonoren oder Zwischenprodukte der Reaktion regeneriert werden. Im Vergleich zum Konzept aus Abb. 3 können in diesem Fall schwächere Opferdonoren verwendet werden (zum Beispiel DIPEA in Tabelle 5, Eintrag 5 im Vergleich zu Asc²⁻ in Tabelle 3, Eintrag 1), da der gebildete angeregte Singulett-Zustand des Annihilators im Vergleich zum jeweiligen

Triplet-Zustand bei höheren Energien liegt. Dieses generelle Konzept von TTA UC wurde für die reduktive Aktivierung von Bromarylen mit Butane-2,3-dione (BD) als Sensibilisator und 2,5-Diphenyloxazole (PPO) als Annihilator verwendet (Tabelle 5, Eintrag 2).^[58] Dabei wird BD mit blauem Licht angeregt und durch TTET wird ³PPO erzeugt, welches in N₂-gesättigtem DMF eine Lebenszeit von 2.3 μs aufweist, und durch Triplet-Triplett-Annihilation zu ¹PPO reagiert. In diesem angeregten Singulett-Zustand ist mit ca. 3.60 eV genug Energie gespeichert, um Arylhalogenide zu reduzieren. Nach dem reduktiven Dehalogenierungsschritt des Arylhalogenids abstrahiert das gebildete Arylradikal ein Wasserstoffatom von DMF wobei das hydrodehalogenierte Produkt entsteht.

Tabelle 5. Sensibilisator / Annihilator-Kombination und Beispielreaktionen die durch einen Triplet-Triplett-Annihilation- Aufwärtskonversionsmechanismus ablaufen.

Eintrag	Sensibilisator	Annihilator	Beispielreaktionen
1 ^a		An	
2 ^b	BD	PPO	
3 ^c	DBP	DPA	
4 ^d	[Ru(bpy)3]2+	APA	
5 ^e	PdPc	FDPP	
6 ^e	PTPTNP	TTBP	
7 ^f	PdPh ₄ TBP	Pery-RPIC	

^a Mit einem cw-Laser, Leistungsabgabe 13 mW, Ref. ^[57]; ^b mit einem gepulsten Laser (10 Hz, 15 mJ/Puls), Ref. ^[58]; ^c mit einem 2 W-Laser, Ref. ^[59]; ^d mit einem cw-Laser, optische Ausgangsleistung 500 mW, Ref. ^[60]; ^e mit Laserdioden und LEDs, Ref. ^[61]; ^f mit gepulstem Laser, Ref. ^[62].

Ein konzeptionell sehr ähnlicher Ansatz wurde für die C-C-Kupplung zwischen Arylhalogeniden und *N*-Methylpyrrol mit einem bororganischen Farbstoff (DBP) als Sensibilisator und 9,10-Diphenylanthracen (DPA) als Annihilator verfolgt (Tabelle 5,

Eintrag 3).^[59] In diesem Fall dient der Annihilator im (aufwärtskonvertierten) angeregten Singulett-Zustand direkt als Elektronendonator für die Substrat-Aktivierung. Dies ist möglich, da ¹DPA bei einem Potential von ca. -1.85 V gegen SCE oxidiert wird während 4-Bromacetophenon bei -1.81 V gegen SCE reduziert wird.^[59] Da DPA anschließend durch Elektronentransfer von radikalischen Zwischenprodukten der Abfangreaktion des Arylradikals mit *N*-Methylpyrrol regeneriert wird, ist kein Opferreagenz für diese Reaktion nötig. Für die Verwendung von DPA als Annihilator mit einem Pt^{II}-Octaethylporphyrin als Sensibilisator wurde außerdem eine Reduktion von Arylhalogeniden in organischen Gelmatrixen gezeigt (nicht aufgeführt).^[63] Nach Anregung mit blauem Licht regieren diese Substrate in einem analogen Reaktionsmechanismus wie im Fall von DBP/DPA, wobei DMF als H-Atomquelle dient.

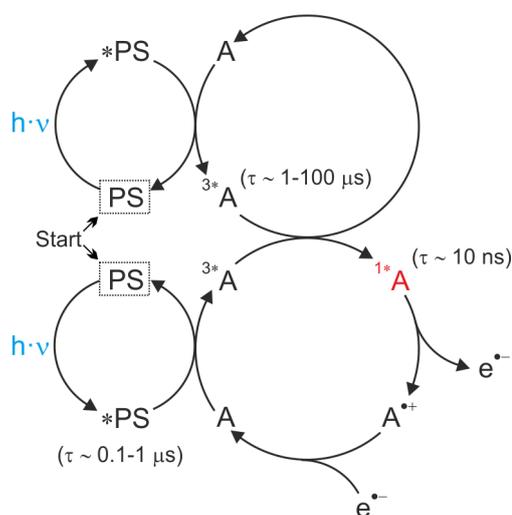


Abbildung 5. Photoredoxkatalyse durch Triplet-Triplett-Annihilation-Aufwärtskonversion. PS = Photosensibilisator, A = Annihilator.

TTA UC ist sehr verbreitet in organischen Lösungsmitteln, aber sehr selten in wässrigen Lösungen. In einer aktuellen Studie konnten wir die erste Photoreduktion basierend auf TAA UC in reinem Wasser zeigen.^[60] Durch Bestrahlung mit einem grünen cw-Laser ist die Zersetzung von Trichloroacetat unter aeroben Bedingungen mit [Ru(bpy)₃]²⁺ und Anthracen-9-propionat (APA) möglich (Tabelle 5, Eintrag 4). Der Anteil an Endoperoxidbildung des Anthracen-Annihilators mit photochemisch erzeugtem ¹O₂ ist in Wasser verhältnismäßig gering im Vergleich zu typischen organischen Lösungsmitteln, da die Sauerstofflöslichkeit in Wasser deutlich kleiner ist. ¹APA hat ein Reduktionspotential von ca. -2.0 V gegen NHE und reagiert 2.5-mal schneller mit Trichloroacetat als CO₂⁻.^[64] Mit diesem System können TON von 15 und 43% Umsatz erreicht werden.

Aufwärtskonversion von naher Infrarotstrahlung (NIR) zu sichtbarem Licht ist insbesondere wegen der viel größeren Eindringtiefe in viele Medien (unter anderem biologisches Gewebe) attraktiv. Die Auswahl an möglichen Sensibilisatoren ist sehr beschränkt, da energetisch tiefe und dennoch langlebige Triplet-Zustände benötigt werden. In Kombination mit einem Furanyldiketopyrrolopyrrol (FDPP) kann ein Pd^{II}-Octabutoxy-Phthalocyanin (PdPc) als Sensibilisator (Tabelle 5, Eintrag 5) rotes Licht bei 730 nm absorbieren und durch TTA UC in den grünen Spektralbereich bringen.^[61] In Anwesenheit von Eosin Y

als Photokatalysator können in diesem System mit rotem Licht verschiedene Arten von Photoredoxreaktionen durchgeführt werden, einschließlich einer Hydrodehalogenierung (Tabelle 5, Eintrag 5) und einer Aminoxidation. Eine tausendfach schwächere Leistung der roten Lichtquelle im Vergleich zu jener der blauen Lichtquelle war in diesem Fall ausreichend, um vergleichbare Ausbeuten für eine Hydrodebromierung zu erhalten. Dies wurde der erhöhten Eindringtiefe in das Reaktionsgefäß zugeschrieben, wodurch das effektiv beleuchtete Volumen mit rotem Licht größer ist.^[61]

Die Kombination eines Pt^{II}-Tetraphenyltetranaphthoporphyrins mit einem *tert*-butylierten Perylen (TTBP) ermöglicht Photoredoxreaktionen ohne zusätzlichen Katalysator. (Tabelle 5, Eintrag 6).^[61] In diesem Fall erfolgt durch den angeregten Singulett-Zustand des Annihilators direkt die Zyklisierung eines Dienylazides zu Pyrrol. Außerdem kann dieses System zum Auslösen einer Polymerisierungsreaktion von Methylmethacrylat durch Reduktion einer C-Br-Bindung verwendet werden.

Die Verwendung von TTA UC für Photoisomerisierungsreaktionen? ist ein ungewöhnlicher Ansatz für Reaktionen, welche im Normalfall UV- oder blaues Licht benötigen. Der PdPh₄TBP-Komplex (Tabelle 5, Eintrag 7) sensibilisiert die Triplett-Anregung des Perylen-Teils in Pery-RPIC, welcher in ein photochromes Phenoxy-Imidazolyl-Strukturelement eingebettet ist. Durch TTA UC mit rotem Licht kann die Bildung eines farbigen Diradikals ausgelöst werden. Dieses Konzept sollte im Prinzip auch für die Aktivierung von Photokatalysatoren verwendet werden können.

Pd^{II}- und Pt^{II}-Komplexe – wie beispielsweise jene in Tabelle 5 (Einträge 5-7) – sind typische Absorber für rotes Licht und werden häufig für TAA UC verwendet.^[4] Os^{II}-Polypyridine bieten eine attraktive Alternative für Systeme mit großen Anti-Stokes-Verschiebungen, da eine direkte Anregung in ³MLCT-Zustände möglich ist,^[65] und dadurch der Energieverlust bei der TAA UC minimiert werden kann. Vor allem für biologische Anwendungen sind diese Pd-, Pt- und Os-Sensibilisatoren in Hydrogelen interessant.^[65-66]

Eine weitere interessante Möglichkeit in diesem Themenfeld, welche die Anregung mit naher Infrarotstrahlung möglich macht, bieten Nanopartikel von Oxiden oder Fluoriden, die mit Lanthanoiden dotiert sind. Diese können zum Beispiel dafür verwendet werden, um maskierte Stoffe freizusetzen.^[67] oder Photoredoxkatalyse-Reaktion ohne sichtbares Licht zu betreiben.^[68]

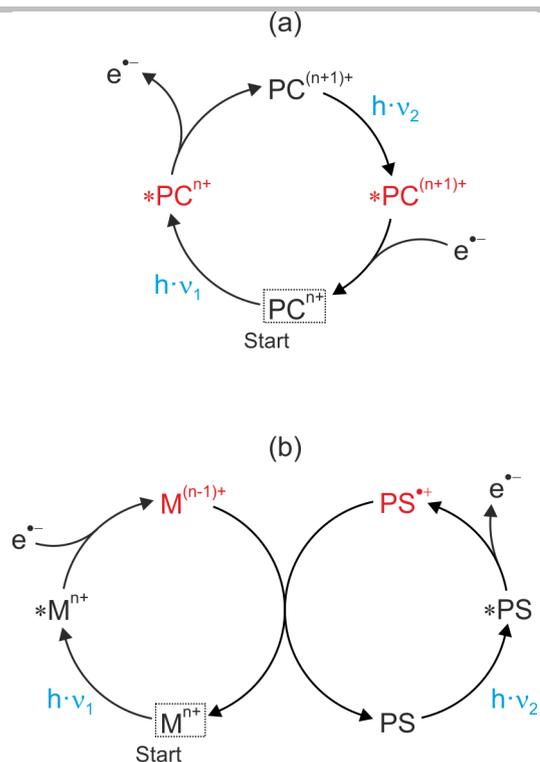


Abbildung 6. Regenerierung des Photokatalysators durch (a) erneute Anregung oder (b) Verwendung eines zusätzlichen Photosensibilisators. PC = photoaktive Verbindung, Mⁿ⁺ = metallbasierter Photokatalysator, PS = zusätzlicher Photosensibilisator.

7. Neustart: Regeneration des Photokatalysators durch zusätzliche Anregung

In den meisten photokatalytischen Prozessen wird der Ausgangspunkt des Katalysators nach der photochemischen Reaktion thermisch ohne weiteren Lichteinfluss erreicht. Im Mechanismus von Abb. 1 wird der PC⁺ zum Beispiel mit einem Opferdonor in einer spontanen Reaktion regeneriert, um den Photokatalysator zurückzuerhalten. Dies ist allerdings nicht immer möglich und es existieren Beispiele, bei denen der Photokatalysator nach der photochemischen Reaktion durch einen weiteren lichtgetriebenen Schritt aktiviert werden muss, um diesen zu regenerieren. Dieses konzeptionell andere Prinzip wird in Abb. 6a gezeigt. Dabei reagiert zuerst der angeregte Katalysator (*PCⁿ⁺) als Photoreduktionsmittel und die oxidierte Form PC⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ entsteht. Eine erneute Anregung dieser führt zu dem Photooxidationsmittel *PC⁽ⁿ⁺¹⁾⁺, welches nun zum ursprünglichen Photokatalysator reduziert werden kann. Solche Reaktivitäten sind vor allem für d- und f-Metallkomplexe mit verschiedenen stabilen Oxidationszuständen relevant, welche durch Innersphären-Elektronentransferprozesse mit einem gebundenen Substrat reagieren können. Diese Methode benötigt zwei verschiedene stabile Oxidationszustände des Metalls mit lichtaktiven angeregten Zuständen, daher ist dies die größte Limitierung dieser Methode. Im Vergleich zu dem in Abb. 2 vorgestellten Konzept, in welchem der Photokatalysator (PC) reaktiv gelöst und anschließend erneut angeregt wird, um ein starkes Photoreduktionsmittel zu erhalten, läuft im Fall des Mechanismus von Abb. 6a ein oxidativer Zyklus ab. Ein Katalysezyklus mit organischem Photokatalysator, der nach

diesem Prinzip reagiert, wurde mit anionischen SDS-Mizellen realisiert, welche dafür sorgen, dass das Radikalkation des Katalysators stabilisiert wird (nicht gezeigt).^[69] Interessanterweise dient SDS in diesem Beispiel zusätzlich auch als Opferdonor für die Reaktion.

Durch spektroskopische Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass der Mechanismus aus Abb. 6a bei der Photoionisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit gekoppelter Wasseroxidation abläuft.^[70] Weitere UV-Anregung des $^3\text{MLCT}$ -angeregten Zustand des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ bei 308 und 355 nm führt in Wasser zur Oxidation des Photokatalysators und Bildung eines solvatisierten Elektrons. Durch Zweipuls-Experimente konnte gezeigt werden, dass $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ unter Einfluss der UV-Strahlung zurück zum $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (im $^3\text{MLCT}$ -Zustand oder im Grundzustand) reagiert. Die Photoreduktion von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ erfolgt mit einer Quantenausbeute von 0.023 bei 355 nm und setzt Hydroxylradikale frei, welche durch Abfangexperimente nachgewiesen werden konnten.^[70b]

Tabelle 6. Photokatalysatoren und Reaktionen welche nach den Mechanismen in Abb. 6a (Einträge 1 & 2)^[71] und in Abb. 6b (Eintrag 3) reagieren.^[72]

Eintrag	Photokatalysator	zusätzlicher Photosensibilisator	Beispielreaktionen
1 ^a		N/A	
2 ^b		N/A	
3 ^c	$\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{Ce}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{R}$		

^a Ref. ^[71a], ^b Ref. ^[71b], ^c Ref. ^[72].

Für präparative photoredoxkatalysierte Anwendungen wurde in der Literatur eine Variante des in Abb. 6a gezeigten Mechanismus für eine Miyaura-Borylierung von Arylhalogeniden diskutiert, bei welchem $[\text{CeCl}_6]^{3-}$ mit UVA-Licht bestrahlt wird (Tabelle 6, Eintrag 1).^[71a] Im niedrigsten angeregten Zustand (4f-5d) hat das Hexachlorocerate(III)-Anion ein Oxidationspotential von ca. -3.0 V gegen SCE. Dies ist ausreichend für die Reaktion mit vielen chlorierten Aromaten, welche nach der reduktiven Dehalogenierung als Radikale mit Bis(pinacolato)diboran (B_2pin_2) reagieren.^[73] Die Quantenausbeute der Reaktion deutet auf einen radikalischen Kettenmechanismus hin, allerdings wurde keine Produktbildung während der Dunkelphasen eines Experiments bei unterbrochener Bestrahlung beobachtet und daraufhin ein lichtgetriebener Prozess für die Umwandlung von $[\text{CeCl}_6]^{3-}$ zu $[\text{CeCl}_6]^{3-}$ diskutiert. Eine LMCT-Anregung des Cer(IV)-Komplexes scheint möglich und durch Freisetzung eines Cl^\cdot und Koordination eines Cl^- , welches im Überschuss im Reaktionsgemisch vorliegt, wird $[\text{CeCl}_6]^{3-}$ regeneriert.^[71a]

Das Konzept aus Abb. 6a wurde auch als mechanistische Erklärung für die Photokatalyse von thermodynamisch anspruchsvollen Photoreduktionen, wie zum Beispiel die reduktive Spaltung von tosylierten Stickstoffgruppen, mit

Pyrylenen (Pyr) verwendet (Tabelle 6, Eintrag 2).^[71b] Pyrylene besitzen mehrere stabile Redoxzustände und in neutraler Form scheint es im angeregten Zustand als starkes Reduktionsmittel zu reagieren. Die einfach oxidierte radikalische Form, welche bei der Anregungswellenlänge einen ähnlichen Extinktionskoeffizienten wie das neutrale Pyr besitzt, wird im angeregten Zustand als Oxidationsmittel angesehen, um den Katalysator zu regenerieren. Thermodynamische Betrachtung zum in Ref. ^[71b] vorgeschlagenen Mechanismus bekräftigen die Machbarkeit des Prozesses, wobei für detaillierte mechanistische Studien auf spätere Untersuchungen verwiesen wird. Offenkundig muss die Thermodynamik immer berücksichtigt werden, bevor ein Mechanismus vorgeschlagen wird.^[47] Andererseits sollten beobachtete Potentiale für irreversible Redoxprozesse nur mit Bedacht verwendet werden. Außerdem sind gemessene Redoxpotentiale abhängig von den realen Bedingungen eines Experiments und diese können sich stark unterscheiden zwischen elektrochemischen Messungen und Photoredoxreaktionen.^[47c] Im Mechanismus von Abb. 6a existiert eine Verbindung in zwei photoaktiven Oxidationsstufen, was aber eher selten der Fall. Die Verwendung eines zusätzlichen Photosensibilisators für die Regenerierung eines Photokatalysators bietet einen alternativen lichtgetriebenen Weg, wenn eine spontane Regenerierung aus thermodynamischen Gründen nicht möglich ist. Im Konzept von Abb. 6b handelt es sich beim Photokatalysator um einen Metallkomplex, welcher nach der Anregung mit Licht als Oxidationsmittel reagiert. Parallel dazu reagiert ein Photosensibilisator (PS) als Reduktionsmittel im angeregten Zustand und durch thermischen Elektronentransfer zwischen dem reduzierten Metallkomplex ($\text{M}^{(n-1)+}$) und dem oxidierten Photokatalysator (PS^{2+}) erreicht das System wieder den Ausgangszustand. Dieses Konzept ähnelt dem Z-Schema der natürlichen Photosynthese stärker als die meisten der weiter oben vorgestellten Zwei-Photonen-Anregungsstrategien,^[32] da zwei verschiedene Chromophore und nicht nur ein Chromophor in verschiedenen Redoxzuständen verwendet werden.^[74]

In der organischen Photoredoxkatalyse wurde der Mechanismus aus Abb. 6b angegeben, um die Reaktion zwischen Cycloalkanolen und Alkenen zu verbrückten Laktone durch ein Katalysesystem bestehen aus Cer und DPA und DPA zu erklären (Tabelle 6, Eintrag 3).^[72] Hierbei wird CeCl_3 als Cer-Quelle verwendet und ein Überschuss an Chlorid zugegeben. Vermutlich begünstigt dies die Bildung von $[\text{CeCl}_6]^{3-}$ ($\text{M}^{(n-1)+}$ in Abb. 6b) anstatt von $[\text{Ce}_2\text{Cl}_9]^{3-}$.^[73] Durch die lichtgetriebene Oxidation von DPA entsteht während der Reaktion DPA^{2+} (entspricht PS^{2+} in Abb. 6b), welches Ce^{III} zu Ce^{IV} oxidieren kann. Dieses kann mit deprotonierten Cycloalkanolen einen Ce^{IV} -Alkoholat-Komplex ($\text{M}^{\text{n+}}$ in Abb. 6b) bilden, welcher eine LMCT-Absorptionsbande aufweist und bei Anregung dieser in Ce^{III} und ein Alkoxy-Radikal zerfällt. Das instabile Radikal reagiert durch β -Spaltung und anschließender radikalischer Kreuzkupplung mit elektronenarmen Alkenen zu verbrückten Laktone (Tabelle 6, Eintrag 3, unten). Von wesentlicher Bedeutung ist in diesem Prozess, dass DPA^{2+} thermodynamisch in der Lage ist Ce^{III} zu Ce^{IV} zu oxidieren. Für die Reaktion ist kein externes Oxidationsmittel nötig, da nach der photochemischen Anregung ein radikalisches Intermediat der Reaktion zu einem anionischen Molekül reduziert wird, welches daraufhin protoniert wird und das benötigte DPA^+ entsteht.

8. Unerwarteter Schub: Photochemische Umwandlung von Vorkatalysatoren zu Photokatalysatoren

Die Langzeitbestrahlung von Reaktionsgemischen kann in der Photoredoxchemie zur Zersetzung oder zur Umwandlung des Katalysators in eine neue Verbindung mit deutlich veränderten Eigenschaften führen. Ein Beispiel dafür ist die photochemische Zersetzung von molekularen Pd^{II}-Komplexen in kolloidales Platin, welches manchmal als photochemisch aktiv für die H₂-Produktion angesehen wird.^[75]

Die organische Photoredoxchemie ist mit vergleichbaren Herausforderungen konfrontiert und die Frage nach der Identität der katalytisch aktiven Spezies ist oft nicht einfach zu beantworten.^[76]

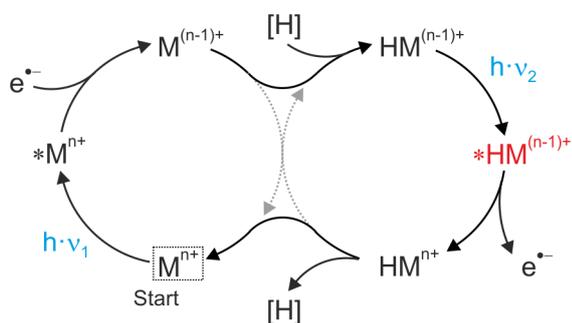
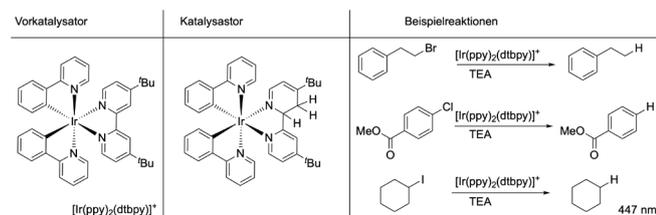


Abbildung 7. Photochemische Umwandlung eines Vorkatalysators zu einem Photokatalysator.

Das Konzept in Abb. 7 zeigt ein mögliches Szenario unter reduzierenden Bedingungen auf – vor allem in Anwesenheit von tertiären Aminen, welche als Reduktionsmittel und Wasserstoffatomdonoren fungieren können. In diesem Fall kann unter den reduktiven Bedingungen der angeregte Zustand des Photokatalysators reaktiv gelöst und in manchen Fällen ein spontaner Wasserstoffatomtransfer eines Aminradikalkations stattfinden. Bei Bestrahlung des zweifach reduzierten Intermediats entsteht ein stärkerer Elektronendonor im angeregten Zustand (*HM⁽ⁿ⁻¹⁾⁺) als bei der Bestrahlung des ursprünglichen vorhandenen Mⁿ⁺.

Tabelle 7. Ein Fall einer photochemischen Umwandlung eines Vorkatalysators zu einem Photokatalysator gemäß dem Mechanismus aus Abb. 7.^[54]



Der Mechanismus aus Abb. 7 ist für die Hydrodehalogenierung von Aryl- und Alkylhalogeniden (Tabelle 7) verwendet worden.^[54] Bei der Bestrahlung von [Ir(ppy)₂(dtbbpy)]⁺ (Tabelle 7, links) in Anwesenheit von TEA wird ein neuer, grün emittierender Ir-Komplex gebildet. Durch Massenspektroskopie und NMR-Experimente konnte die neue Verbindung als ein Komplex mit einer gesättigten C-C-Bindung in einem der Pyridinringe, und

dadurch mit einer teilweise dearomatisierten dtbbpy-Liganden-Struktur identifiziert werden (Mittlerer Teil von Tabelle 7). Das Oxidationspotential dieser reduzierten Spezies (-1.7 V gegen SCE), entspricht HM⁽ⁿ⁻¹⁾⁺ in Abb. 7, ist deutlich negativer als das des zuvor vorliegenden (angeregten) [Ir(ppy)₂(dtbbpy)]⁺-Komplexes (-1.15 V gegen SCE). In der Anwesenheit eines reduktiven Lösers, der auch als Wasserstoffdonor reagieren kann,^[77] wurde der teilweise dearomatisierte Komplex für die Erklärung der Reaktionen von thermodynamisch anspruchsvollen Substrataktivierungen verwendet. Ein ähnliches Konzept wurde früher schon einmal für photochemische Reduktionen von CO₂ mit Ir-basierten Katalysatoren diskutiert.^[78]

9. Kinetische Aspekte und relevante Methoden für Multiphotonen-Anregungen

Die Photoredoxkatalyse basiert üblicherweise auf kurzlebigen angeregten Zuständen und radikalischen Intermediaten, aber im speziellen Fall der Anregung mit mehreren Photonen kann die Kinetik besonders anspruchsvoll werden. Der Mechanismus aus Abb. 2 beinhaltet zum Beispiel die einelektronenreduzierte Spezies (PC^{*}), welche im elektronischen Grundzustand für einige Minuten stabil sein kann.^[79] Bei weiterer Lichtanregung bildet sich *PC^{*} und die Situation ändert sich erheblich, sofern es sich beispielsweise um Radikalanionen handelt, für welche nur sehr kurze Lebenszeiten der angeregten Zustände zu erwarten sind.^[25] Analog dürften für *PC⁽ⁿ⁺¹⁾⁺ in Abb. 6a ähnlich kurze Lebenszeiten erwartet werden. Außerdem gibt es Mechanismen wie in Abb. 4 und Abb. 5, die auf dem Zusammentreffen von zwei instabilen Intermediaten basieren, und im ersten Fall sogar ein empfindliches Gleichgewicht zwischen den Reaktivitäten von Energie- und Elektronentransfer des *PC beinhaltet ist. Aus diesen Gründen spielen kinetische Aspekte eine Schlüsselrolle in Multiphotonen-Anregungsprozessen und diese sind natürlich abhängig von den individuellen Eigenschaften des jeweiligen photochemischen Systems. Trotzdem können einige allgemeine Überlegungen gemacht werden.

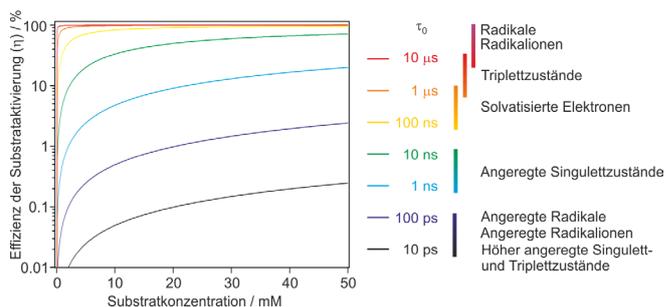


Abbildung 8. Konkurrenz zwischen einer diffusionskontrollierten photochemischen Reaktion und der eigenen Deaktivierung für Spezies mit unterschiedlichen natürlichen Lebenszeiten gemäß Gl. 1.

Für jede elektronisch angeregte Spezies (sowie für Radikale) steht die Deaktivierung durch strahlende oder strahlungslose Relaxationsprozesse (oder radikalische Rekombination) in Konkurrenz mit möglichen Substrat-Aktivierungsreaktionen. Im einfachsten bimolekularen Fall ist die Geschwindigkeit dieser Aktivierung das Multiplikationsprodukt aus der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (k_Q in M⁻¹ s⁻¹) und der

Substratkonzentration $[Q]$. Die Geschwindigkeit des intrinsischen Abklingens angeregter Zustände durch Lumineszenz und strahlungslose Prozesse entspricht einfach dem Kehrwert der natürlichen Lebenszeit ($k_0 = \tau_0^{-1}$).^[18] Der Quotient η aus der natürlichen Lebenszeit (unter der angenäherten Annahme einer Kinetik erster Ordnung) und der gesamten Abklinggeschwindigkeit in Anwesenheit eines Substrates als Löscher (Gl. 1) dient als Messgröße für die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Reaktion von reaktiven Spezies.

$$\eta = \frac{k_Q \cdot [Q]}{k_0 + k_Q \cdot [Q]} = \frac{\tau_0 - \tau}{\tau_0} \quad (\text{Gl. 1})$$

Experimentell kann die Effizienz η durch Vergleich der Lebenszeit τ einer reagierenden Spezies in Anwesenheit einer gegebenen Substratkonzentration mit ihrer natürlichen Lebenszeit τ_0 ermittelt werden. In Abb. 8 wird der Zusammenhang von η und der Substratkonzentrationen (halblogarithmische Auftragung) für angeregte Zustände beziehungsweise Radikale mit Lebenszeiten zwischen 10 ps und 10 μ s bei diffusionskontrollierter Reaktionsgeschwindigkeit ($k_Q = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) gezeigt. Wie aus der violetten Linie ersichtlich wird, hat eine Spezies im angeregten Zustand mit einer natürlichen Lebenszeit von 100 ps selbst im günstigsten Fall einer diffusionskontrollierten Reaktionsgeschwindigkeit in einem üblichen organischen Lösungsmittel lediglich eine zweiprozentige Wahrscheinlichkeit für eine photochemische Reaktion bei einer Substratkonzentration von 50 mM. Dies deutet auf lange Reaktionszeiten hin, selbst wenn optimistisch sowohl eine hohe Quantenausbeute für die Bildung des Vorläufers des angeregten Zustands (z.B. ein T_1 -Zustand oder ein Radikalanion wie in den Abschnitten 2 und 3) und eine sehr lange Lebenszeit für diesen Vorläufer angenommen werden. Natürliche Lebenszeiten im Bereich von mindestens 1 ns sind nötig für respektable Effizienzen der Substrataktivierung und nur mit Lebenszeiten im Bereich von mindestens 0.1 μ s ist die Verwendung von kleinen Substratkonzentrationen bei gleichzeitig hohen Effizienzen der Reaktion möglich. Wie weiter oben schon erwähnt wurde, gilt diese Diskussion nur für diffusionskontrollierte Prozesse. Bei Beispielen mit vorheriger Zusammenlagerung zwischen dem Photokatalysator und dem Substrat kann die photochemische Reaktion gegebenenfalls trotz sehr kurzer Lebenszeiten des angeregten Zustandes sehr effektiv sein.^[27, 35]

Es ist natürlich verlockend einzuwenden, dass Photonen günstig sind und daher kleinen Werten für η durch eine Erhöhung der Lichtintensität und/oder der Bestrahlungsdauer begegnet werden kann, dies ist allerdings kritisch im Anbetracht eines möglichen lichtgetriebenen Zerfalls des Katalysators. Wie in den Abschnitten zuvor schon angedeutet wurde, gibt es ausgewählte Fälle in welchen eindeutig nachgewiesen wurde, dass der Katalysator in eine andere katalytisch aktive Spezies umgewandelt wurde.^[32, 54, 75a, 78] Dieses Phänomen könnte öfter auftreten, als üblicherweise angenommen wird.

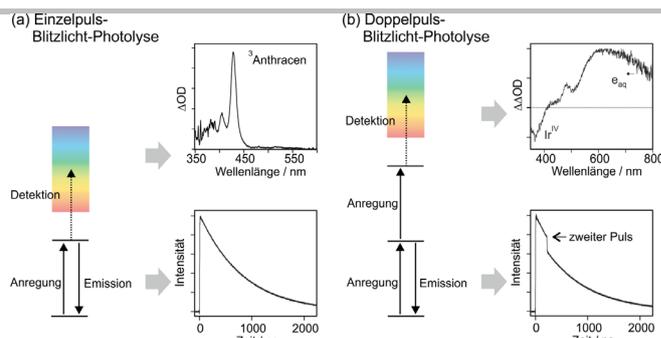


Abbildung 9. Ein- und Zweipuls-Laserblitzlichtphotolyse zur direkten Beobachtung von Reaktionsintermediaten.

Allgemeine Methoden für mechanistische Studien bei photokatalytische Experimenten wurden vor kurzem in der Literatur besprochen,^[80] daher fokussieren wir uns hier ausschließlich auf Techniken, welche insbesondere für katalytische Photoredoxreaktionen mit Multiphotonen-Anregungen relevant sind. Der informativste Weg zur Aufklärung eines photochemischen Mechanismus ist durch die Verfolgung von Reaktionsintermediaten mit zeitaufgelösten Methoden, wie zum Beispiel der transienten Absorptionsspektroskopie. Zur Identifizierung der Spezies, welche für die beobachteten spektroskopischen Signale verantwortlich ist, können ergänzende Methoden wie die Spektroelektrochemie verwendet werden. Herkömmliche Einzelpuls-Laserblitzlichtphotolyse (Abb. 9a) eignet sich gut zur Untersuchung von photophysikalischen und photochemischen Prozessen, welche nach der Absorption eines Photons ablaufen. Die Hauptobservablen sind die spektralen Änderungen im UV-Vis-Bereich, die nach der Anregung auftreten. Dieses sogenannte transiente Absorptionsspektrum entsteht durch die Subtraktion des Absorptionsspektrums vor und nach der Anregung durch den Laserpuls (Differenzspektrum rechts oben in Abb. 9a). Die zeitliche Entwicklung der transienten Signale des Spektrums oder der Lumineszenz der angeregten Spezies beinhalten direkte kinetische und mechanistische Informationen. Für Zweiphotonenprozesse mit aufeinanderfolgender Absorption von zwei Photonen stellt die Zweipuls-Laserblitzlichtphotolyse die aufschlussreichste Methode dar (Abb. 9b). In diesem Fall erhält man ein so genanntes Doppeldifferenzspektrum (rechts oben in Abb. 9b), welcher den Einfluss des zweiten Laserpulses auf das transiente Spektrum isoliert zeigt. Hierzu misst das Instrument ein UV-Vis-Spektrum vor dem ersten Puls, nach dem ersten Puls und nach dem zweiten Puls. Der zeitliche Abstand zwischen dem ersten und zweiten Puls ist hierbei ein wichtiger experimenteller Parameter. Dieser muss an die Lebenszeit des ursprünglich angeregten Zustandes sowie an der Kinetik von möglichen photochemischen Folgereaktionen, welche abgeschlossen sein müssen vor der zweiten Anregung, abgestimmt werden. Um einzelne Spezies selektiv anzuregen, können unterschiedliche Anregungswellenlängen nötig sein. Es ist beispielsweise vorteilhaft, wenn der zweite Laserpuls nur das Photoprodukt des ersten Laserpulses anregt.^[12] Die Beobachtung der quasi sofortigen Verringerung der Lumineszenz durch einen zweiten Anregungspuls (rechts unten in Abb. 9b) kann nützlich sein, um ein quantitatives Verständnis der Effizienz des zweiten Anregungsprozesses zu erhalten. Dennoch bleibt der Hauptpunkt in diesem Teil die Identifizierung

der spektroskopischen Signatur der Spezies, welche nur mit beiden Anregungspulsen entstehen.

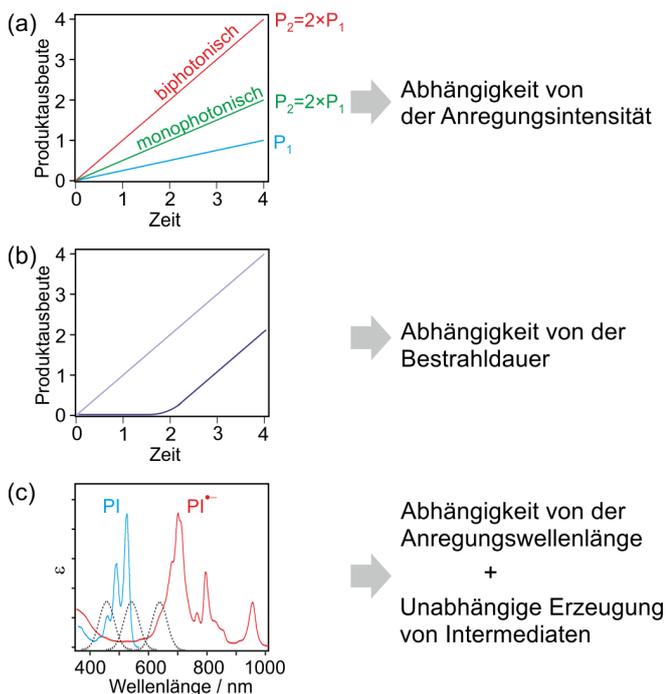


Abbildung 10. Einfachere Methoden für mechanistische Untersuchung ohne spektroskopische Ausrüstung mit hoher zeitlicher Auflösung. Die gestrichelten Linien in (c) geben repräsentative Emissionen von blauen, grünen und roten LEDs an.

Soweit wir wissen, sind momentan keine Instrumente für Zweipuls-Blitzlichtphotolyse-Experimente kommerziell verfügbar. Wir verwenden ein kommerziell erhältliches transientes Absorptionsspektrometer, welches mit optischen Elementen zur Strahlerweiterung ausgerüstet ist, um eine optimale Überlappung zwischen Anregung und Detektion zu erhalten, sowie zwei Nanosekundenlaser und einem Pulsgenerator, der für die zeitliche Abstimmung zwischen Laser- und Detektionssystem verantwortlich ist.^[12-13, 60] Dieser Aufbau erlaubt quantitative Zweifarben-Zweipulsexperimente (ein Nd:YAG Laser ist frequenz-verdoppelt, der andere ist mit einem OPO ausgestattet).^[81] Sofern Radikationen und die zugehörigen elektronisch angeregten Zustände beobachtet werden sollen, könnte der erste Laserpuls durch die Pulsradiolyse ersetzt werden.^[3h, 82]

In manchen Fällen kann sich die transiente Infrarotspektroskopie deutlich besser eignen als die UV-Vis-Detektion, da die IR-Signale charakteristischer für einzelne Photoprodukte sein können und diese dadurch besser unterschieden werden können.^[83]

Es existieren allerdings auch einfachere Methoden, um Photoredoxreaktionen zu untersuchen, die auf Mehrphotonen-Anregungen zurückgreifen. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Produktausbeute von der Anregungsintensität (P) ist beispielsweise eine sehr einfache Methode (Abb. 10a), bei welcher zu Beginn der Reaktion ein quadratischer Zusammenhang erwartet wird.^[12, 51-52, 84] Daher wird eine Verdoppelung der Anregungsintensität von P_1 zu $P_2 = 2 \cdot P_1$ nicht die doppelte Ausbeute wie bei einer monophotonischen

Reaktion (grüne Linie in Abb. 10a) liefern, sondern es wird stattdessen eine vierfache Zunahme erwartet (rote Linie in Abb. 10a). Des Weiteren kann die Bestimmung der Produktbildung in Abhängigkeit von der kontinuierlichen Bestrahlungszeit (über Sekunden oder Minuten) Informationen über sogenannte Induktionsphasen geben. In dieser Phase zu Beginn der Reaktion wird noch kein Produkt gebildet (untere Kurve in Abb. 10b) und es kann beispielsweise zu einer lichtgetriebenen Umwandlung eines Vorkatalysators in die richtigen Katalysatoren erfolgen.^[32, 75a] Abschließend ist auch noch die Wellenlängenabhängigkeit der lichtgetriebenen Produktbildung zu beachten (Abb. 10c).^[85] Ein Photoaktionsspektrum, welches die Produktbildung in Abhängigkeit der Bestrahlungswellenlänge betrachtet, sollte die Absorptionsspektren der einzelnen absorbierenden Stoffe des katalytischen Zyklus widerspiegeln. Im Mechanismus von Abb. 2 sollte das Photoaktionsspektrum beispielsweise im Wesentlichen das Multiplikationsprodukt der Absorptionsspektren von PC und PC* sein. Allerdings ist das erste absorbierte Photon in aller Regel deutlich produktiver als das zweite und eine entsprechende Gewichtung anhand der relativen Quantenausbeuten wird benötigt. In Ref. ^[26a] ist die Quantenausbeute für die Bildung von PC* beispielsweise 40 mal größer als für die Ionisierung von PC* durch das zweite Photon. Daher ist eine Überlappung zwischen den Wellenlängen des Anregungslichts (gestrichelte Linien in Abb. 10c) und der Spezies, die das zweite Photon absorbiert, für konsekutive Mechanismen von größerer Bedeutung. Das Messen eines Photoaktionsspektrums ist zeitaufwendig, allerdings könnte dies in Zukunft durch LEDs mit verstellbarer Wellenlänge und Methoden zur direkten Photoprodukt-detektion einfacher werden.^[34]

Die elektrochemische Erzeugung von Radikalanionen oder Radikalkationen mit anschließender Lichtenregung bietet die Möglichkeit, aus einem Zweiphotonenprozess einen Einphotonenprozess zu machen, da der erste lichtgetriebene Schritt dadurch ersetzt wird und somit wegfällt.^[25c, 86] Unter geeigneten Bedingungen können durch Elektrolyse hohe Konzentrationen der Radikationen erzeugt werden und eine direkte Untersuchung der photophysikalischen und photochemischen Prozesse nach der Anregung kann möglich sein. Solche Experimente können nützliche ergänzende Informationen zu Studien mit Mehrphotonenanregungen liefern. Die Elektrophotokatalyse durch die Kombination eines elektrochemischen Potentials und sichtbarem Licht erhält momentan erhöhte Aufmerksamkeit für Reaktionen im präparativen Maßstab.^[40b, 87]

Während für die Techniken aus Abb. 9 im Normalfall stark verdünnte Lösungen mit kurzen Beobachtungszeiträumen und hohen Intensitäten gepulster Laser verwendet werden müssen, können die „Laborbank“-Methoden von Abb. 10 unter den Bedingungen der tatsächlichen Photoredoxkatalyse-Reaktionen durchgeführt werden. Der Beobachtungszeitraum der kontinuierlichen Bestrahlungsmessungen in Abb. 10 ist normalerweise bis zu 10 Größenordnungen länger als die Zeiträume der Laserexperimente in Abb. 9. Daher können Laserexperimente oft keine Information bezüglich der Veränderung eines Systems bei langen Bestrahlungszeiten liefern.^[23c] Dies gilt es zu beachten, wenn beispielsweise Opferreagenzien weitere chemische Reaktionen nach der ursprünglichen Photoreaktion eingehen, oder wenn Photokatalysatoren zerfallen bzw. sich in andere katalytisch aktive Spezies umwandeln. Wie vor kurzem berichtet wurde, sollten spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen

von komplexen photochemischen Reaktionen mit Vorsicht analysiert werden, da sich die Bedingungen häufig stark von den synthetischen Bedingungen unterscheiden.^[47c]

10. Abschließende Bemerkungen und Ausblick

Mehrphotonen-Anregungsprozesse wurde vor ca. 5 Jahren zum erstmalig für die Photoredoxkatalyse im präparativen Maßstab verwendet und unser Aufsatz zeigt auf, wie viel Fortschritt seither auf diesem Forschungsgebiet erfolgt ist. Viele Weiterentwicklungen sind durch empirische Studien möglich geworden, allerdings bleiben wichtige mechanistische Fragestellungen offen. Die Instrumente für die Untersuchung von Mechanismen sind vorhanden (Abschnitt 9), aber diese müssen noch systematischer angewendet werden, um weiter vernünftige Fortschritte in dem Forschungsgebiet zu erzielen.

Eine Vielzahl an mechanistischen Konzepten wurde bereits entwickelt, und einige davon sind sehr viel besser verstanden als andere. So ist zum Beispiel die sensibilisierte Triplet-Triplet-Annihulations-Auswärtskonversion (Abschnitt 6) durch frühere spektroskopische Untersuchungen recht gut verstanden und eine rasche Anwendung in synthetischer Chemie sollte möglich sein. Auf der anderen Seite sind beispielsweise Konzepte mit parallelem Energie- und Elektronentransfer eines Photokatalysators in der gleichen Reaktion sehr wenig untersucht, obwohl diese wahrscheinlich größeres synthetisches Potential besitzen. Wieder andere Konzepte, wie z.B. die eher klassischen aufeinanderfolgenden Zweiphotonen-Absorptionsprozesse in den Abschnitten 2 & 3, wurden sorgfältig von physikalischen Chemikern untersucht, allerdings scheint es eine Entkopplung zwischen diesen frühen spektroskopischen Studien und neuen photochemischen Studien für präparative Maßstäbe zu geben. Dies hat schon zu mehreren Kontroversen geführt und das Forschungsgebiet würde vermutlich von mehr Zusammenarbeit profitieren. Synergien können durch die engere Zusammenarbeit von Forschern, welche lichtgetriebene Mehrelektronentransfer-Reaktionen und Ladungsakkumulations-Prozesse untersuchen,^[83a, 83b, 88] und Forschern, die Mehrphotonen-Anregungen für photoredoxkatalytische Anwendungen untersuchen, erzielt werden, da beide Forschungsgebiete auf gemeinsamen Grundlagen basieren. Letztendlich wird die Entwicklung von nachhaltigen Prozessen sowohl von der Kreativität von screening-artiger Forschung als auch von dem sorgfältigen Verständnis von allen elementaren Schritten der Reaktion, welche vom angeregten Zustand zum stabilen Reaktionsprodukt führen, abhängen.^[89] Dabei kann das Forschungsgebiet über protonengekoppelte Elektronentransfer(PCET)-Reaktionen als Vorbild dienen. In diesem Gebiet wurde verdeutlicht, wie befruchtend grundlegende Erkenntnisse und die Entwicklung von generell anwendbaren Konzepten^[90] synthetische Fortschritte^[91] in der organischen Photoredoxchemie möglich machen.

Viele der bisherigen Anwendungen von Multiphotonen-Anregungen für photoredoxkatalytische Reaktionen wurden für reduktive Umwandlungen entwickelt, während es verhältnismäßig wenige Arbeiten zu Oxidationen gibt.^[92] Die meisten der hier vorgestellten Konzepte können problemlos für oxidative Umwandlungen angepasst werden. Eine Studie mit einer oxidativen Variante des Konzepts aus Abschnitt 3 ist beispielsweise kürzlich erschienen.^[93] Mögliche Probleme durch Zerfallsprozesse von Radikalanionen und deren Lebenszeiten

im angeregten Zustand (Abschnitte 3 & 9) oder auch die Stabilität von Photokatalysatoren (Abschnitt 8) müssen auch unter oxidierenden Bedingungen gründlich analysiert und berücksichtigt werden.

Durch Mehrphotonen-Anregungen können thermodynamisch sehr anspruchsvolle Photoredoxreaktionen mit Photonen von geringer Energie bewerkstelligt werden, obwohl dafür größere Photonendichten (Abschnitt 9) und vergleichsweise langlebige Intermediate für die zwischenzeitliche Energiespeicherung nötig sind. Trotz der Weiterentwicklung in der LED-Technologie ist es heutzutage immer noch schwierig LEDs für den Wellenlängenbereich unter 300 nm herzustellen.^[94] Des Weiteren sind UV-A-LEDs nur sehr schwach im Vergleich zu denen im sichtbaren Spektralbereich, welche zudem deutlich weniger Sicherheits- und Gesundheitsrisiken mit sich bringen. Zusammen mit weiteren Nachteilen von UV-Licht wie zum Beispiel die zuvor schon erwähnten Filtereffekte und Selektivitätsprobleme werden Multiphotonenprozesse wahrscheinlich trotz zukünftiger UV-LED-Verbesserungen attraktiv bleiben.

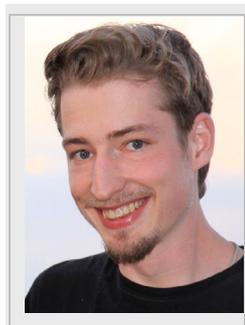
Die Grenzen im Bezug auf die erreichbaren Redoxpotentiale und die minimal möglichen Photonenenergien sind noch nicht erreicht. In Lösungsmitteln, welche nicht direkt reduziert werden können, sind solvatisierte Elektronen attraktive Reagenzien mit Lebenszeiten von 100 ns bis zu hin zu Mikrosekunden. Diese wurden lange Zeit mit Pulsradiolyse und später mit gepulsten Lasern erforscht und haben erst kürzlich den wichtigen Schritt in die Reaktionsgefäße für die Photoredoxkatalyse im Labormaßstab bei kontinuierlicher Bestrahlung geschafft.^[12, 44] Ergänzend zu den bekannten Pd^{II}-, Pt^{II}- und Os^{II}-Komplexfamilien könnte das Forschungsgebiet von der Entwicklung von neuen Absorbieren im nahen IR-Bereich mit langlebigen angeregten (Triplet-)Zuständen profitieren, um die Energie der verwendeten Photonen zum minimieren.^[95]

Die Photoredoxkatalyse mit mehreren Photonen ist nicht nur auf homogene Lösungen beschränkt, sondern kann auch in suspendierten Nanopartikeln auftreten, wie zum Beispiel für die photokatalytische Reduktion von Nitrobenzol zu Aniline durch aufeinanderfolgende PCET-Reaktionen in CdS-Quantenpunkten gezeigt.^[96] Die Idee für die Verwendung von Lanthanoid-basierten Materialien für die Auswärtskonversion mit Er³⁺ und Yb³⁺ co-dotiertem NaYF₄ schient attraktiv zu sein,^[68] da dies die Verwendung von nahem Infrarotlicht zur Anregung erlauben würde, und mehrere angeregte Zustände mit langen Lebenszeiten können erwartet werden.^[97]

Ein wachsendes Forschungsfeld mit mehreren Photonen ist die Verwendung eines Katalysators an verschiedenen Stellen einer chemischen Umwandlung, um Kaskadenreaktion mit zwei Photonen zu betreiben. Substrate und Intermediate werden durch Triplet-Energie-Transfer-Sequenzen,^[98] zwei lichtinduzierten Elektronentransferschritten,^[99] oder einer Kombination der beiden elementaren lichtinduzierten Schritte umgewandelt.^[100] Die aufeinanderfolgende Zweiphotonenanregung ist potentiell nützlich für die Selektivitätskontrolle der Reaktion,^[98b, 100-101] welche beispielsweise durch die Anregungsintensität^[13] oder die Anregungswellenlänge^[19] beeinflusst werden kann. Des Weiteren kann die Kombination von Konzepten aus den Abschnitten 2 – 6 möglicherweise sogar Dreiphotonen-Prozesse möglich machen, wobei dies ein besonders genaues Design des photochemischen Systems erfordert. Multiphotonen-Anregung ist ein intellektuell belebendes Terrain für photoredoxkatalytische Reaktionen an der Schnittstelle

zwischen anorganisch-physikalischer Chemie, Spektroskopie und organischer Chemie. Es bestehen gute Chancen, dass bedeutende zukünftige Entwicklungen in der Photoredoxkatalyse dem momentanen Trend folgen und auf Mehrphotonenanregungen zurückgreifen werden.

Felix Glaser studierte Chemie an der Universität in Basel (Schweiz) und schloss dort seinen Master im Jahr 2018 unter der Betreuung von Oliver S. Wenger ab. Im gleichen Jahr begann er sein Doktorat in der gleichen Gruppe, bei welchem er sich vor allem auf die Untersuchung von lichtgetriebenen Reaktionen mit anspruchsvollen Reduktionsschritten sowie dualer Photokatalyse beschäftigt.



Christoph Kerzig (Jahrgang 1987) studierte Chemie an der MLU Halle-Wittenberg, wo er 2017 seinen Dokortitel unter der Betreuung von Martin Goez erhielt. Anschließend wechselte er mit einem Leopoldina-Postdoc-Stipendium in die Gruppe von Oliver S. Wenger an die Universität Basel (Schweiz). Während seines Forschungsaufenthalts in Basel war er auch Gastwissenschaftler in Göteborg (Schweden), wo er mit Karl Börjesson an „Upconversion“-Systemen arbeitete. Im Fokus seiner Forschungsarbeiten stehen Mehrphotonenprozesse, optische Spektroskopie und Fragestellungen zur mechanistischen Photochemie.



Oliver S. Wenger erhielt nach Arbeiten mit Hans U. Güdel seinen Dokortitel von der Universität Bern im Jahre 2002. Nach Postdoc-Forschungsaufenthalten am Caltech mit Harry B. Gray (2002-2004) und an der Universität Straßburg mit Jean-Pierre Sauvage (2004-2006) begann er seine unabhängige Karriere als Assistenzprofessor an der Universität Genf. 2009 zog die Wenger-Gruppe an die Georg-August-Universität Göttingen um, und 2012 kehrte sie in die Schweiz zurück, nachdem der Ruf an die Universität Basel angenommen wurde.



Danksagung

Finanzielle Unterstützung erfolgte durch den Schweizerischen Nationalfonds (Beitrag-Nr. 200021_178760). C. K. dankt dem Forschungsfonds der Universität Basel für ein "Novartis University of Basel Excellence Scholarship for Life Sciences".

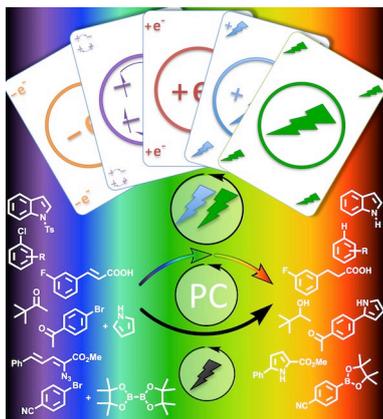
Stichwörter: Photochemie • Photokatalyse • Elektronentransfer • Energietransfer • Redoxchemie

- [1] a) C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322-5363; b) K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10035-10074; c) N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075-10166; d) J. M. R. Narayanan, C. R. J. Stephenson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 102-113; e) M. Majek, A. Jacobi von Wangelin, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2316-2327.
- [2] L. A. Büldt, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 5676-5682.
- [3] a) J. T. Banks, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6409-6413; b) M. A. Miranda, J. Pérez-Prieto, E. Font-Sanchis, J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 717-726; c) M. P. O'Neil, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, D. Gosztola, G. L. Gaines, M. R. Wasielewski, *Science* **1992**, *257*, 63-65; d) M. Sakamoto, X. C. Cai, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8147-8150; e) J. L. Faria, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1277-1279; f) M. Hara, S. Samori, X. Cai, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 9831-9835; g) L. J. Johnston, R. W. Redmond, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4660-4665; h) P. Natarajan, R. W. Fessenden, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6095-6100; i) J.-C. Gully, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8575-8580.
- [4] T. N. Singh-Rachford, F. N. Castellano, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2560-2573.
- [5] Y. Kobayashi, K. Mutoh, J. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C* **2018**, *34*, 2-28.
- [6] R. Medishetty, J. K. Zareba, D. Mayer, M. Samoc, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4976-5004.
- [7] F. Auzel, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 139-173.
- [8] M. Goez, B. H. M. Hussein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5490-5497.
- [9] T. Kohlmann, R. Naumann, C. Kerzig, M. Goez, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 1613-1622.
- [10] X. C. Li, J. Ma, G. F. Liu, J. Y. Fang, S. Y. Yue, Y. H. Guan, L. W. Chen, X. W. Liu, *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 7342-7349.
- [11] T. Kohlmann, R. Naumann, C. Kerzig, M. Goez, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2017**, *16*, 185-192.
- [12] C. Kerzig, X. Guo, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2122-2127.
- [13] C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 11023-11029.
- [14] a) F. Jaroschik, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 14572-14582; b) K. Chen, N. Berg, R. Gschwind, B. König, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18444-18447; c) D. B. Vogt, C. P. Seath, H. Wang, N. T. Jui, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13203-13211.
- [15] U. Tezel, S. G. Pavlostathis, *Curr. Opin. Biotechnol.* **2015**, *33*, 296-304.
- [16] X. C. Cai, M. Sakamoto, M. Fujitsuka, T. Majima, *Chem.-Eur. J.* **2005**, *11*, 6471-6477.
- [17] T. Kohlmann, C. Kerzig, M. Goez, *Chem.-Eur. J.* **2019**, *25*, 9991-9996.
- [18] Um die kinetischen Betrachtungen zu vereinfachen, nutzen wir auch den Begriff „Lebenszeit“ für Spezies, die in Abwesenheit geeigneter Löscher mit einer Kinetik zweiter Ordnung oder sogar mit komplexerer Kinetik abklingen.
- [19] I. Ghosh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7676-7679.
- [20] a) I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Science* **2014**, *346*, 725-728; b) I. Ghosh, L. Marzo, A. Das, R. Shaikh, B. König, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1566-1577.
- [21] M. Neumeier, D. Sampedro, M. Májek, V. A. de la Peña O'Shea, A. Jacobi von Wangelin, R. Pérez-Ruiz, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 105-108.
- [22] J. I. Bardagi, I. Ghosh, M. Schmalzbauer, T. Ghosh, B. König, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 34-40.
- [23] a) R. Naumann, C. Kerzig, M. Goez, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 7510-7520; b) R. Naumann, F. Lehmann, M. Goez, *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 13259-13269; c) R. Naumann, M. Goez, *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 9833-9840; d) R. Naumann, M. Goez, *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24*, 17557-17567.
- [24] M. Giedyk, R. Narobe, S. Weiß, D. Touraud, W. Kunz, B. König, *Nat. Catal.* **2019**, doi: 10.1038/s41929-41019-40369-41925.
- [25] a) D. Gosztola, M. P. Niemczyk, W. Svec, A. S. Lukas, M. R. Wasielewski, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 6545-6551; b) M. Fujita, A. Ishida, T. Majima, S. Takamuku, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5382-5387; c) N. T. La Porte, J. F. Martinez, S. Chaudhuri, S. Hedström, V. S. Batista, M. R. Wasielewski, *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *361*, 98-119.
- [26] a) M. Goez, C. Kerzig, R. Naumann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9914-9916; b) M. Goez, C. Kerzig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12606-12608.

- [27] J. Haimerl, I. Ghosh, B. König, J. Vogelsang, J. M. Lupton, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 681-687.
- [28] S. Nishimoto, T. Izukawa, T. Kagiya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 1147-1152.
- [29] J. C. Theriot, C. H. Lim, H. Yang, M. D. Ryan, C. B. Musgrave, G. M. Miyake, *Science* **2016**, *352*, 1082-1086.
- [30] C. Costentin, M. Robert, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16051-16057.
- [31] I. Ghosh, *Phys. Sci. Rev.* **2019**, *4*, doi: 10.1515/psr-2017-0185.
- [32] M. Marchini, A. Gualandi, L. Mengozzi, P. Franchi, M. Lucarini, P. G. Cozzi, V. Balzani, P. Ceroni, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 8071-8076.
- [33] L. Pause, M. Robert, J. M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7158-7159.
- [34] A. Seegerer, P. Nitschke, R. M. Gschwind, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7493-7497.
- [35] C. Rosso, G. Filippini, P. G. Cozzi, A. Gualandi, M. Prato, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 193-197.
- [36] J. T. Shang, H. Y. Tang, H. W. Ji, W. H. Ma, C. C. Chen, J. C. Zhao, *Chin. J. Catal.* **2017**, *38*, 2094-2101.
- [37] L. Zeng, T. Liu, C. He, D. Shi, F. Zhang, C. Duan, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3958-3961.
- [38] C. J. Zeman, S. Kim, F. Zhang, K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, doi: 10.1021/jacs.9b13027.
- [39] J. Eriksen, H. Lund, A. I. Nyvad, *Acta Chem. Scand. B* **1983**, *37*, 459-466.
- [40] a) S. S. Shukla, J. F. Rusling, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3353-3358; b) H. Kim, H. Kim, T. Lambert, S. Lin, **2019**, doi: 10.26434/chemrxiv.9936623.v9936622.
- [41] A. R. Cook, L. A. Curtiss, J. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5729-5734.
- [42] S. Lerch, L. N. Unkel, P. Wienefeld, M. Brasholz, *Synlett* **2014**, *25*, 2673-2680.
- [43] P. Brodard, A. Sarbach, J. C. Gumy, T. Bally, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6594-6601.
- [44] R. Naumann, F. Lehmann, M. Goez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 1078-1081.
- [45] X. Guo, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2469-2473.
- [46] a) A. I. Baba, J. R. Shaw, J. A. Simon, R. P. Thummel, R. H. Schmehl, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 43-59; b) F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190-7202.
- [47] a) I. Ghosh, R. S. Shaikh, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8544-8549; b) M. Marchini, G. Bergamini, P. G. Cozzi, P. Ceroni, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12820-12821; c) I. Ghosh, J. I. Bardagi, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 12822-12824.
- [48] C. Kerzig, M. Goez, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 3862-3868.
- [49] a) Y. Gu, W. Dong, C. Luo, T. Liu, *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 10554-10561; b) Z. Song, H. Q. Tang, N. Wang, L. H. Zhu, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *262*, 332-338.
- [50] M. Brasholz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 10280-10281.
- [51] A. K. Pal, C. F. Li, G. S. Hanan, E. Zysman-Colman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8027-8031.
- [52] A. Chatterjee, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14289-14294.
- [53] F. Strieth-Kalthoff, C. Henkel, M. Teders, A. Kahnt, W. Knolle, A. Gomez-Suarez, K. Dirian, W. Alex, K. Bergander, C. G. Daniliuc, B. Abel, D. M. Guldi, F. Glorius, *Chem* **2019**, *5*, 2183-2194.
- [54] T. U. Connell, C. L. Fraser, M. L. Czyn, Z. M. Smith, D. J. Hayne, E. H. Doeven, J. Agugiaro, D. J. D. Wilson, J. L. Adcock, A. D. Scully, D. E. Gomez, N. W. Barnett, A. Polyzos, P. S. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17646-17658.
- [55] C. A. Parker, C. G. Hatchard, *Proc. Chem. Soc., London* **1962**, 386.
- [56] a) V. Gray, D. Dzebo, M. Abrahamsson, B. Albinsson, K. Moth-Poulsen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 10345-10352; b) N. Yanai, N. Kimizuka, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5354-5370; c) J. Z. Zhao, S. M. Ji, H. M. Guo, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 937-950.
- [57] R. R. Islangulov, F. N. Castellano, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5957-5959.
- [58] M. Majek, U. Faltermeier, B. Dick, R. Pérez-Ruiz, A. Jacobi von Wangelin, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 15496-15501.
- [59] C. G. López-Calixto, M. Liras, V. A. D. O'Shea, R. Pérez-Ruiz, *Appl. Catal. B* **2018**, *237*, 18-23.
- [60] C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6670-6678.
- [61] B. D. Ravetz, A. B. Pun, E. M. Churchill, D. N. Congreve, T. Rovis, L. M. Campos, *Nature* **2019**, *565*, 343-346.
- [62] A. Tokunaga, L. M. Uriarte, K. Mutoh, E. Fron, J. Hofkens, M. Sliwa, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17744-17753.
- [63] M. Haring, R. Pérez-Ruiz, A. Jacobi von Wangelin, D. D. Diaz, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16848-16851.
- [64] X. W. Liu, J. E. Zhong, L. Fang, L. L. Wang, M. M. Ye, Y. Shao, J. Li, T. Q. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2016**, *303*, 56-63.
- [65] Y. Sasaki, M. Oshikawa, P. Bharmoria, H. Kouno, A. Hayashi-Takagi, M. Sato, I. Ajioka, N. Yanai, N. Kimizuka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, doi: 10.1002/anie.201911025.
- [66] C. Y. Fan, L. L. Wei, T. Niu, M. Rao, G. Cheng, J. J. Chruma, W. H. Wu, C. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15070-15077.
- [67] C. J. Carling, F. Nourmohammadian, J. C. Boyer, N. R. Branda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3782-3785.
- [68] M. Freitag, N. Möller, A. Rühling, C. A. Strassert, B. J. Ravoo, F. Glorius, *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 24-27.
- [69] M. Goez, B. H. M. Hussein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1659-1661.
- [70] a) M. Goez, M. Schiewek, M. H. O. Musa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1535-1538; b) M. Goez, D. von Ramin-Marro, M. H. O. Musa, M. Schiewek, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1090-1100.
- [71] a) Y. Qiao, Q. Yang, E. J. Schelter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10999-11003; b) P. W. Antoni, M. M. Hansmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 14823-14835.
- [72] A. H. Hu, Y. L. Chen, J. J. Guo, N. Yu, Q. An, Z. W. Zuo, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13580-13585.
- [73] H. L. Yin, Y. Jin, J. E. Hertzog, K. C. Mullane, P. J. Carroll, B. C. Manor, J. M. Anna, E. J. Schelter, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 16266-16273.
- [74] L. Favereau, A. Makhal, Y. Pellegrin, E. Blart, J. Petersson, E. Goransson, L. Hammarström, F. Odobel, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3752-3760.
- [75] a) P. Lei, M. Hedlund, R. Lomoth, H. Rensmo, O. Johansson, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 26-27; b) M. G. Pfeffer, B. Schäfer, G. Smolentsev, J. Uhlig, E. Nazarenko, J. Guthmüller, C. Kuhnt, M. Wächtler, B. Dietzek, V. Sundström, S. Rau, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 5044-5048.
- [76] C. Fischer, C. Kerzig, B. Zilate, O. S. Wenger, *ACS Catal.* **2019**, *10*, 210-215.
- [77] Y. Pellegrin, F. Odobel, *C. R. Chimie* **2017**, *20*, 283-295.
- [78] S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 988-992.
- [79] A. Aguirre-Soto, K. Kaastrup, S. Kim, K. Ugo-Beke, H. D. Sikes, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6394-6400.
- [80] a) L. Buzzetti, G. E. M. Crisenza, P. Melchiorre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3730-3747; b) S. P. Pitre, C. D. McTiernan, J. C. Scaiano, *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1320-1330; c) D. M. Arias-Rotondo, J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 5803-5820.
- [81] S. Neumann, C. Kerzig, O. S. Wenger, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 5624-5633.
- [82] a) X. Cai, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9319-9324; b) T. Majima, M. Fukui, A. Ishida, S. Takamuku, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8913-8919.
- [83] a) M. Oraziotti, M. Kuss-Petermann, P. Hamm, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 9407-9410; b) M. Kuss-Petermann, M. Oraziotti, M. Neuburger, P. Hamm, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5225-5232; c) M. Delor, P. A. Scattergood, I. V. Sazanovich, A. W. Parker, G. M. Greetham, A. Meijer, M. Towrie, J. A. Weinstein, *Science* **2014**, *346*, 1492-1495.
- [84] a) A. Haeefe, J. Blumhoff, R. S. Khnayzer, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 299-303; b) M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Lüthi, H. U. Güdel, M. P. Hehlen, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 3337-3346; c) U. Lachish, A. Shafferman, G. Stein, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4205-4211.
- [85] S. Protti, D. Ravelli, M. Fagnoni, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 2094-2101.
- [86] J. A. Christensen, B. T. Phelan, S. Chaudhuri, A. Acharya, V. S. Batista, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5290-5299.

-
- [87] a) W. Zhang, K. L. Carpenter, S. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 409-417; b) J. P. Barham, B. König, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, doi: 10.1002/anie.201913767.
- [88] a) L. Hammarström, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 840-850; b) S. M. Marinho, M. H. Ha-Thi, V. T. Pham, A. Quaranta, T. Pino, C. Lefumeux, T. Chamaille, W. Leibl, A. Aukauloo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15936-15940; c) J. F. Lefebvre, J. Schindler, P. Traber, Y. Zhang, S. Kupfer, S. Gräfe, I. Baussanne, M. Demeunynck, J. M. Mousesca, S. Gambarelli, V. Artero, B. Dietzek, M. Chavarot-Kerlidou, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 4152-4159; d) J. Nomrowski, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 5343-5346; e) A. Pannwitz, O. S. Wenger, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 4004-4014.
- [89] A. Studer, D. P. Curran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 58-102.
- [90] J. J. Warren, T. A. Tronic, J. M. Mayer, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6961-7001.
- [91] G. Q. Qiu, R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 2721-2730.
- [92] a) 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; b) S. M. Stevenson, R. F. Higgins, M. P. Shores, E. M. Ferreira, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 654-660.
- [93] D. Rombach, H.-A. Wagenknecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *59*, 300-303.
- [94] S. Horikoshi, D. Yamamoto, K. Hagiwara, A. Tsuchida, I. Matsumoto, Y. Nishiura, Y. Kiyoshima, N. Serpone, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 328-335.
- [95] a) 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**, doi: 10.1002/anie.201909325; b) O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 13522-13533.
- [96] S. C. Jensen, S. B. Homan, E. A. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1591-1600.
- [97] S. Heer, K. Kompe, H. U. Güdel, M. Haase, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2102-2105.
- [98] a) T. Neveselý, C. G. Daniliuc, R. Gilmour, *Org. Lett.* **2019**; b) M. J. James, J. L. Schwarz, F. Strieth-Kalthoff, B. Wibbeling, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 8624-8628.
- [99] a) R. C. Betori, K. A. Scheidt, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 10350-10357; b) T. Shao, Y. Yin, R. Lee, X. Zhao, G. Chai, Z. Jiang, *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 1754-1760.
- [100] J. B. Metternich, R. Gilmour, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1040-1045.
- [101] a) S. K. Pagire, S. Paria, O. Reiser, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2106-2109; b) A. Singh, C. J. Fennell, J. D. Weaver, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6796-6802; c) Q. Y. Lin, X. H. Xu, F. L. Qing, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 10434-10446.

Entry for the Table of Contents



Zwei sind besser als eins: Durch die Kombination zweier energiearmer Photonen können thermodynamisch anspruchsvolle Reaktionen angetrieben werden. Das Zusammenspiel von empirischen Fortschritten und mechanistischen Einblicken aus der Spektroskopie machte Multiphotonen-Anregungsprozesse zugänglich für die präparative Photoredox-Chemie. Ein kritischer Blick auf bereits entwickelte Konzepte und Reaktionen identifiziert Herausforderungen, Sackgassen und zukünftige Möglichkeiten für diesen aufstrebenden Forschungszeit, der sich an der Schnittstelle von physikochemisch orientierten Anorganikern, Spektroskopikern und synthetischen Organikern einordnet.

Institute and/or researcher Twitter usernames: @ckerzig @WengerOliver @UniBasel