

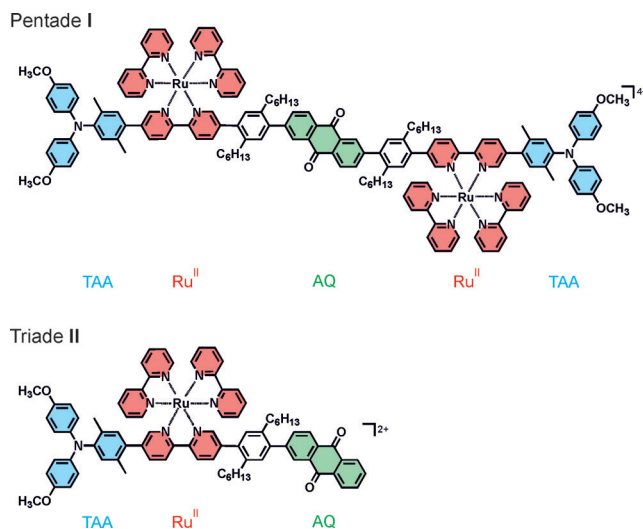
Lichtgetriebene Elektronenakkumulation in einer molekularen Pentade

Margherita Oraziotti⁺, Martin Kuss-Petermann⁺, Peter Hamm* und Oliver S. Wenger*

Abstract: Die Akkumulation und vorübergehende Speicherung von Redox-Äquivalenten mithilfe von sichtbarem Licht als Energiequelle ist von zentraler Bedeutung für die künstliche Photosynthese, da Schlüsselreaktionen wie die Reduktion von CO₂ oder die Oxidation von Wasser die Übertragung von mehreren Ladungen bedingen. Hier wird über das erste rein molekulare System berichtet, in dem nach Anregung mit sichtbarem Licht ein langlebiger ladungsgetrennter Zustand ($\tau \approx 870$ ns) mit zwei akkumulierten Elektronen auf einem geeigneten Akzeptor beobachtet werden kann. Von besonderer Bedeutung dabei ist, dass kein Opferreagens verwendet wurde.

Molekulare Katalysatoren für die Reduktion von CO₂ oder die Oxidation von Wasser werden üblicherweise mithilfe von Opferdonoren oder -akzeptoren untersucht, welche die erforderliche Mehr-Elektronen-Redoxchemie ermöglichen.^[1] Für eine nachhaltige Solarenergieumwandlung ist jedoch die lichtgetriebene Akkumulation und vorübergehende Speicherung von Redox-Äquivalenten ohne Verwendung von Opferreagentien höchst erstrebenswert.^[2] Lichtinduzierte Elektronenübertragungen in molekularen Systemen werden seit mehreren Jahrzehnten erforscht, aber in den allermeisten bisherigen Studien wurde lediglich über den Transfer von einzelnen Elektronen berichtet.^[3] Untersuchungen der lichtgetriebenen Ladungsakkumulation machten sich normalerweise Opfer-Hilfsreagentien zu Nutze,^[4] von einigen wenigen Ausnahmen abgesehen.^[5] Allerdings gelang es bis jetzt nicht, langlebige ladungsgetrennte Zustände ($\tau > 5$ ns) zu erhalten, in denen zwei Elektronen auf einem einzelnen molekularen Akzeptor akkumuliert wurden.

Mit diesem Ziel vor Augen entwickelten wir die in Schema 1 gezeigte molekulare Pentade **I**, mit der Idee, dass nach Anregung der beiden Ru(bpy)₃²⁺-Photosensibilisatoren (bpy = 2,2'-Bipyridin) zwei Elektronen auf der zentralen Anthrachinon(AQ)-Einheit akkumuliert werden können. Die beiden terminalen Triarylammin(TAA)-Einheiten sollten dabei als reversible (Nicht-Opfer-)Elektronendonoren fun-



Scheme 1. Molekülstrukturen der Pentade **I** und der Triade **II**.

gieren. Die molekulare Triade **II** fungierte als Referenzverbindung, in der AQ nach Lichtanregung nur einfach reduziert werden kann. Synthesebeschreibungen und Produktcharakterisierungen finden sich in den Hintergrundinformationen (SI). Sowohl UV/Vis-Spektren (SI, Seite S8) als auch Zyklovoltammetrie (SI, Seite S9) lassen auf eine schwache elektronische Kopplung zwischen den einzelnen molekularen Komponenten von **I** und **II** schließen. Transiente Absorptionsspektroskopie im UV/Vis-Spektralbereich nach gepulster Anregung bei $\lambda = 532$ nm deutet auf die Bildung von TAA⁺ und reduziertem AQ in CH₃CN hin (SI, Seite S10),^[6] aber auf der Grundlage dieser Daten ist es schwierig, zwischen AQ⁻ und AQ²⁻ zu unterscheiden. Infrarotspektroskopie ist dazu wesentlich besser geeignet.

Die transienten IR-Differenzspektren von Abbildung 1 wurden 0.5 ns nach Anregung von 1 mM Lösungen von **I** und **II** in wasserfreiem CD₃CN unter Inertgas gemessen. Anregung erfolgte selektiv in die ¹MLCT-Absorptionsbande der Ru^{II}-Photosensibilisatoren bei $\lambda = 415$ nm (SI, Seite S8) mit Pulsen von ca. 100 fs Dauer. Die meisten spektralen Veränderungen, die im Bereich $\tilde{\nu} = 1300$ – 1700 cm⁻¹ beobachtet werden, sind ähnlich bei **I** und **II**, z. B. eine ausgeprägte neue Absorption bei $\tilde{\nu} = 1575$ cm⁻¹ oder das Verschwinden einer Absorption bei $\tilde{\nu} = 1510$ cm⁻¹, die beide durch die Oxidation von TAA zu TAA⁺ hervorgerufen werden.^[7] Das Verschwinden von AQ wird durch das Ausbleichen von Absorptionsbanden bei $\tilde{\nu} = 1322$, 1600 und 1680 cm⁻¹ gemeinsam mit dem Erscheinen neuer Signale bei $\tilde{\nu} \approx 1450$ und 1485 cm⁻¹ angezeigt. Die Absorption bei ca. $\tilde{\nu} \approx 1485$ cm⁻¹ kann durch Vergleich mit IR-spektro-elektrochemischen Daten (Abbil-

[*] M. Oraziotti,^[+] Prof. Dr. P. Hamm
Departement für Chemie, Universität Zürich
Winterthurerstrasse 190, 8057 Zürich (Schweiz)
E-Mail: peter.hamm@chem.uzh.ch

Dr. M. Kuss-Petermann,^[+] Prof. Dr. O. S. Wenger
Departement für Chemie, Universität Basel
St. Johannis-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)
E-Mail: oliver.wenger@unibas.ch

[+] Diese Autoren haben zu gleichen Teilen zu der Arbeit beigetragen.

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201604030> zu finden.

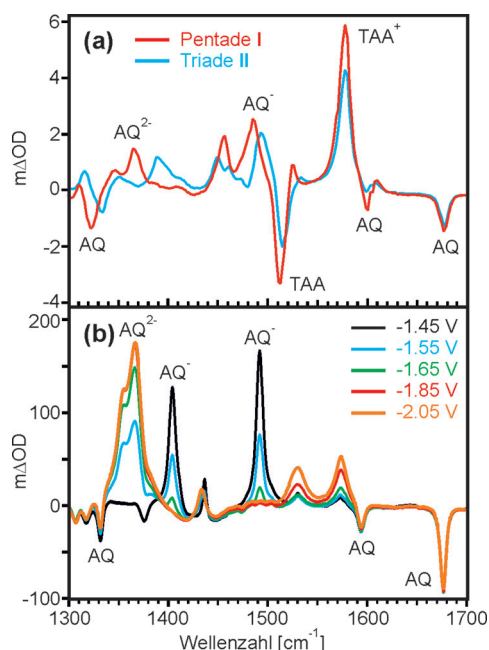


Abbildung 1. a) Transiente IR-Differenzspektren, gemessen nach Anregung von 1 mm Lösungen von Pentade **I** und Triade **II** in wasserfreiem CD₃CN unter Inertgas bei $\lambda = 415$ nm mit Laserpulsen von ca. 100 fs Dauer. Die Energie der Anregungspulse betrug 2 μ J, und die Spektren wurden 0.5 ns nach der Anregung gemessen. b) IR-Differenzspektren, die nach Anlegen verschiedener elektrochemischer Potentiale an eine 5 mm Lösung von 9,10-Anthrachinon in wasserfreiem CD₃CN erhalten wurden. Das IR-Spektrum, das vor Anlegen eines Potentials gemessen wurde, funktionierte als Basislinie. Potentiale wurden gegen Fc⁺/Fc gemessen.

dung 1b) eindeutig der Bildung von AQ^{•-} zugeordnet werden, während die Absorption bei $\tilde{\nu} \approx 1450$ cm⁻¹ zumindest teilweise auch durch die Bildung von TAA⁺ hervorgerufen werden könnte.^[7] Am wichtigsten in Abbildung 1a ist jedoch die Absorption bei $\tilde{\nu} = 1366$ cm⁻¹, die nur im Fall von Pentade **I**, nicht aber bei Triade **II** erscheint. Gemäß den IR-spektroelektrochemischen Daten in Abbildung 1b, die mit einer 5 mm Lösung von 9,10-Anthrachinon in wasserfreiem CD₃CN erhalten wurden, wird diese Bande durch AQ²⁻ hervorgerufen. Bei Potentialen bis zu -1.45 V gegen Fc⁺/Fc bilden sich Banden bei $\tilde{\nu} = 1404$ und 1492 cm⁻¹, die durch AQ^{•-} verursacht werden. Bei noch negativeren Potentialen verschwinden diese Absorptionen jedoch wieder, und es bildet sich eine neue Bande bei $\tilde{\nu} = 1366$ cm⁻¹, die AQ²⁻ zugeordnet werden kann.^[8] Daraus schließen wir, dass nach Lichtanregung der Pentade **I** ein ladungsgetrennter Zustand mit zwei TAA⁺-Einheiten und einer AQ²⁻-Einheit gebildet wird. Durch Vergleich des transienten IR-Spektrums mit einer gewichteten Überlagerung von spektro-elektrochemischen Differenzspektren für AQ^{•-} und AQ²⁻ können wir abschätzen, dass ca. 15 % der angeregten Pentaden in den doppelt reduzierten Zustand (LGZ2) versetzt werden, während ca. 85 % in einem einfach reduzierten Zustand (LGZ1) enden (SI, Seite S12). Im Unterschied dazu bildet sich in der Triade **II** lediglich ein gewöhnliches TAA⁺/AQ^{•-}-Paar, da nur ein einzelner TAA-Donor vorhanden ist. Es bleibt allerdings unklar, weshalb die zweite AQ^{•-}-Bande, die bei $\tilde{\nu} = 1404$ cm⁻¹ in den spektro-

elektrochemischen Differenzspektren auftritt, im transienten IR-Spektrum lediglich bei der Triade **II**, nicht jedoch bei der Pentade **I** beobachtet werden kann.

Das TAA⁺-Signal bei $\tilde{\nu} = 1575$ cm⁻¹, das nach Anregung der Pentade **I** auftritt, wächst mit einer instrumentell limitierten Zeitkonstante von ca. 10 ps an (blaue Kurve in Abbildung 2) und signalisiert die Bildung der ladungsgetrennten Zustände TAA⁺-Ru^I-AQ-Ru^{II}-TAA und TAA⁺-Ru^I-AQ-Ru^I-

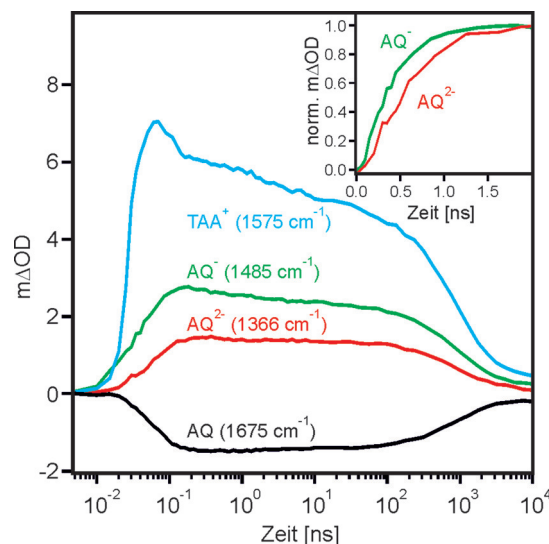
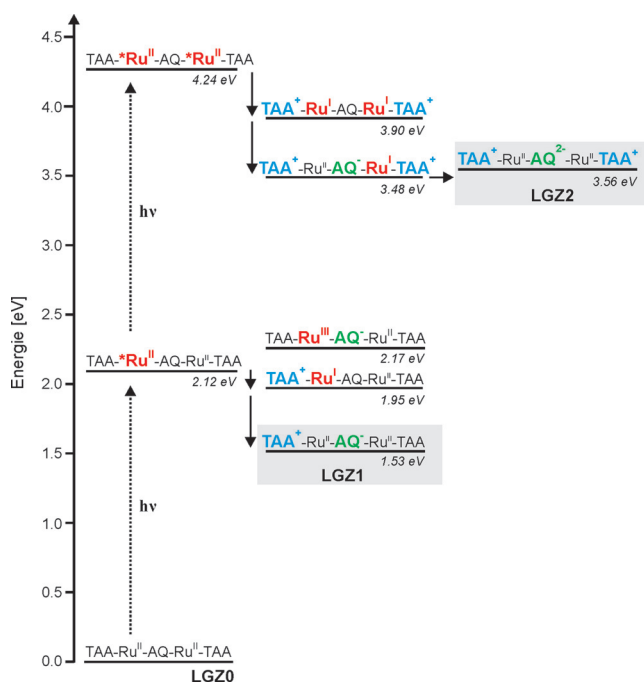


Abbildung 2. Zeitlicher Verlauf einiger ausgezeichnete transienter Absorptionssignale für die Pentade **I** aus Abbildung 1. Oben rechts werden die normierten Anstiege der Banden von AQ^{•-} und AQ²⁻ gezeigt.

TAA⁺. Der reduzierte Photosensibilisator trägt zur der Absorption bei $\tilde{\nu} = 1575$ cm⁻¹ in geringem Umfang bei, daher der anfängliche Zerfall eines Teils (ca. 15 %) des Signals mit einer Zeitkonstante von 40 ps, der durch Elektronentransfer von Ru^I zu AQ verursacht wird.^[6a] Die Reduktion von AQ äußert sich in einem Verschwinden des Signals bei $\tilde{\nu} = 1675$ cm⁻¹ mit $\tau = 40$ ps und einem Anstieg des Signals bei $\tilde{\nu} = 1485$ cm⁻¹ (AQ^{•-}) mit identischer Zeitkonstante (Abbildung 2). Die durch AQ²⁻ hervorgerufene Bande bei $\tilde{\nu} = 1366$ cm⁻¹ nimmt etwas langsamer ($\tau = 65$ ps) zu (Abbildung 2, oben rechts).

Die Abfolge von Elektronentransferschritten, die oben beobachtet wird, ist in Einklang mit dem Energieniveaudiaagramm von Schema 2, das auf der Grundlage von Redoxpotentialen aus Zyklovoltammetrie (SI, Seite S11) und UV/Vis-Daten erstellt wurde. Die Absorption eines einzelnen Photons führt zu dem TAA⁺-Ru^{II}-AQ^{•-}-Ru^{II}-TAA-Zustand (LGZ1) bei ca. 1.53 eV ($\tau = 40$ ps), dem mengenmäßig dominierenden Photoprodukt, das auch für die Triade **II** beobachtet wird (TAA⁺-Ru^{II}-AQ^{•-}). Die Absorption von zwei Photonen innerhalb eines einzelnen 100-fs-Pulses bevölkert den TAA⁺-Ru^{II}-AQ^{•-}-Ru^{II}-TAA-Zustand bei 4.24 eV. Reduktives Löschen des ³MLCT-Zustands beider Photosensibilisatoren führt zum TAA⁺-Ru^I-AQ-Ru^I-TAA⁺-Intermediat bei 3.90 eV, kann aber zeitlich mit unserer Messapparatur nicht aufgelöst werden. Daraufhin kommt es zu zwei Elektronentransfers, während derer die beiden Ru^I-Zentren je ein



Schema 2. Energieniveaudiagramm, erstellt auf der Grundlage von elektrochemischen und UV/Vis-Daten (SI, Seite S11). Die Energieabschätzungen sind mit Unsicherheiten von ca. ± 0.1 eV behaftet.

Elektron auf AQ übertragen, und zwar über den $\text{TAA}^+-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{AQ}^--\text{Ru}^{\text{I}}-\text{TAA}^+$ -Zustand bei 3.48 eV zu letztlich dem $\text{TAA}^+-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{AQ}^{2-}-\text{Ru}^{\text{I}}-\text{TAA}^+$ -Zustand (LGZ2) bei 3.56 eV. Die Vielzahl an gleichzeitig stattfindenden Prozessen verunmöglicht deren vollständige Entflechtung, aber es kann davon ausgegangen werden, dass der letzte (ladungsakkumulierende) Schritt, der mit einer Zeitkonstante von 65 ps erfolgt, geschwindigkeitsbestimmend ist, da er mit wesentlich geringerer Triebkraft erfolgt als die vorangehenden Elektronentransferreaktionen. Auf der Grundlage der Redoxpotentiale (SI, Seite S11) wäre der elektronenakkumulierende Schritt sogar leicht endergonisch ($\Delta G_{\text{ET}}^0 = 0.08$ eV), wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Energieabschätzungen in Schema 2 mit Unsicherheiten im Bereich von ± 0.1 eV behaftet sind.

Die $\text{TAA}^+-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{AQ}^--\text{Ru}^{\text{II}}-\text{TAA}^+$ - und $\text{TAA}^+-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{AQ}^{2-}-\text{Ru}^{\text{II}}-\text{TAA}^+$ -Photoprodukte (LGZ1 bzw. LGZ2) zerfallen dann mit Zeitkonstanten von 980 bzw. 870 ns. Die Lebensdauer von LGZ1 ist nicht weiter überraschend,^[6,9] diejenige von LGZ2 hingegen schon, besonders in Anbetracht der vielen Zerfallskanäle, die für einen Zustand, der ca. 3.56 eV über dem Grundzustand liegt, zugänglich sind. Wir stellen jedoch fest, dass die Relaxation von LGZ2 zu LGZ1 mit $\Delta G_{\text{ET}}^0 \approx -2.0$ eV erfolgen muss, und daher ist es möglich, dass diese Reaktion durch einen invertierten Triebkrafteffekt verlangsamt wird,^[10] ähnlich wie wir es für Ladungsrekombination aus LGZ1 in anderen, mit Triade II strukturverwandten Donor-Akzeptor-Verbindungen bereits beobachtet hatten.^[6b,9]

Da die Bildung von LGZ2 die Absorption von zwei Photonen bedingt, wird eine quadratische Abhängigkeit des Absorptionssignals bei $\tilde{\nu} = 1366$ cm^{-1} von der Anregungsleistung erwartet. Die Daten in Abbildung 3 zeigen, dass dies

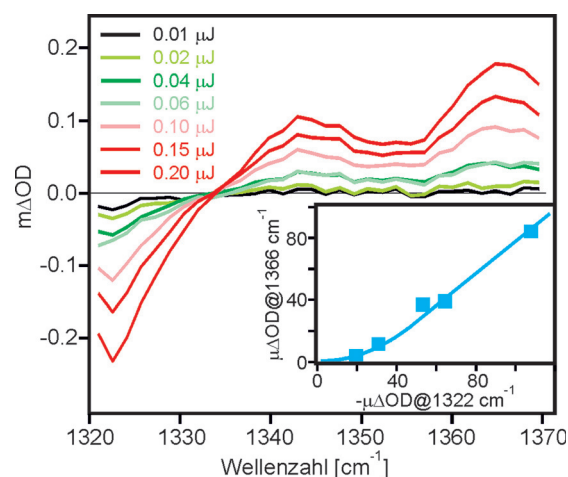


Abbildung 3. Abhängigkeit des Ausbleichsignals von AQ bei $\tilde{\nu} = 1322$ cm^{-1} und der AQ^{2-} -Absorption bei $\tilde{\nu} = 1366$ cm^{-1} von der Energie der Anregungspulse. Die Daten wurden über eine Reihe von Zeitpunkten zwischen 1 und 100 ns gemittelt, um ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Unten rechts ist die Veränderung der optischen Dichte (OD) bei $\tilde{\nu} = 1366$ cm^{-1} als Funktion der Veränderung der optischen Dichte bei $\tilde{\nu} = 1322$ cm^{-1} gezeigt. Letztere zeigt das Verschwinden von AQ an und wird als interner Standard verwendet, der frei von experimentellen Unsicherheiten wie der räumlichen Überlappung von Pump- und Probenstrahl ist. An die Daten wurde bis ca. 0.03 μJ mit einer quadratischen, anschließend mit einer linearen Funktion angeglichen.

tatsächlich zutrifft. Bei einer Anregungsenergie von 0.01 μJ verschwindet die AQ-Grundzustandsabsorption bei $\tilde{\nu} = 1322$ cm^{-1} bereits, aber die Bildung von AQ^{2-} ist noch nicht erkennbar. Somit wird bei der niedrigsten Pulsenergie (E_p) ausschließlich AQ^- (LGZ1) gebildet. Ab $E_p > 0.01$ μJ kann das AQ^{2-} -Signal bei $\tilde{\nu} = 1366$ cm^{-1} (LGZ2) detektiert werden, und für $E_p > 0.04$ μJ verlaufen das Ausbleichen bei $\tilde{\nu} = 1322$ cm^{-1} und die Zunahme des Signals bei $\tilde{\nu} = 1366$ cm^{-1} parallel und in linearer Art und Weise. Dies wird im unteren rechten Teil von Abbildung 3 illustriert; man sieht dort die erwartete quadratische Leistungsabhängigkeit bis ca. 0.03 μJ . Durch Vergleich der Amplituden in den transienten IR-Spektren mit den spektro-elektrochemischen Differenzspektren (SI, Abbildung S4) kann abgeschätzt werden, dass ca. 2 % der Pentadenmoleküle bei $E_p = 0.03$ μJ angeregt werden (gemittelt über das angeregte Probenvolumen). Die Anregungswahrscheinlichkeit kann unabhängig davon auch auf der Grundlage der maximalen Bestrahlungsstärke der Pumpimpulse und dem Extinktionskoeffizienten der Photosensibilisatoren abgeschätzt werden. Daraus ergibt sich eine Wahrscheinlichkeit von 3 % bei $E_p = 0.03$ μJ (SI, Seite S12). Dieser zweite Schätzwert ist leicht höher als der erste, da er sich auf die maximale (und nicht die durchschnittliche) Bestrahlungsstärke bezieht. Der Übergang zu einer linearen Leistungsabhängigkeit (Abbildung 3, rechts unten) bei derart geringen Anregungswahrscheinlichkeiten ist sehr überraschend. Vermutlich hat der frühe Übergang von quadratischer zu linearer Abhängigkeit denselben Ursprung wie die niedrige maximale Anregungswahrscheinlichkeit für LGZ2 (15 % relativ zu LGZ1), die selbst für die höchsten verwendeten Pulsenergien ($E_p = 2$ μJ) beobachtet wird. Gegenwärtig

ist unklar, welche photophysikalischen Prozesse diese beiden Beobachtungen verursachen. Doppelpuls-Experimente, ähnlich denjenigen in Lit. [2a], könnten zur Aufklärung beider Effekte sehr nützlich sein.

Zusammengefasst haben wir die langlebige ($\tau = 870$ ns) Elektronenakkumulation in einem rein molekularen System ohne Opferreagentien mit sichtbarem Licht als alleiniger Energiequelle erreicht. Diese Beobachtung ist wichtig für die Umwandlung von Solarenergie, weil die Erzeugung von so genannten solaren Kraftstoffen (z.B. H_2 , $HCOOH$ oder CH_3OH) aus kleinen inerten Molekülen wie H_2O und CO_2 auf Mehr-Elektronen-Redoxchemie basiert. Daher ist es wichtig, die Grundlagen der lichtgetriebenen Akkumulation und der Zwischenspeicherung von Redox-Äquivalenten ohne Opferreagentien aufzuklären. Unsere Ergebnisse stellen in diesem Zusammenhang einen wichtigen konzeptuellen Durchbruch dar.

Danksagung

Diese Forschung wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Beiträge Nr. 200021-146231/1 (O.S.W.) und Nr. CRSII2_160801/1 (P.H.)) sowie durch das URRP LightChEC Programm der Universität Zürich (P.H.) unterstützt.

Stichwörter: Donor-Akzeptor-Systeme · Elektronentransfer · Energieumwandlung · Photochemie · Zeitaufgelöste Spektroskopie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 9407–9410
Angew. Chem. **2016**, 128, 9553–9556

- [1] a) X. Sala, I. Romero, M. Rodriguez, L. Escriche, A. Llobet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 2842–2852; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2882–2893; b) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. T. Patrocinio, N. Y. M. Iha, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1954–1965; c) A. M. Appel, J. E. Bercaw, A. B. Bocarsly, H. Dobbek, D. L. DuBois, M. Dupuis, J. G. Ferry, E. Fujita, R. Hille, P. J. A. Kenis, C. A. Kerfeld, R. H. Morris, C. H. F. Peden, A. R. Portis, S. W. Ragsdale, T. B. Rauchfuss, J. N. H. Reek, L. C. Seefeldt, R. K. Thauer, G. L. Waldrop, *Chem. Rev.* **2013**, 113, 6621–6658.
- [2] a) L. Hammarström, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 840–850; b) Y. Pellegrin, F. Odobel, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2578–2593; c) G. F. Manbeck, K. J. Brewer, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1660–1675; d) S. Fukuzumi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 2283–2297; e) L. Favereau, A. Makhal, Y. Pellegrin, E. Blart, J. Petersson, E. Goransson, L. Hammarström, F. Odobel, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 3752–3760; f) L. Zedler, S. Kupfer, I. R. de Moraes, M. Wachtler, R. Beckert, M. Schmitt, J. Popp, S. Rau, B. Dietzek, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 3793–3799; g) A. G. Bonn, O. Yushchenko, E. Vauthey, O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 2894–2899.
- [3] a) V. Balzani, *Electron transfer in chemistry*, Bd. 3, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**; b) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435–461; c) D. M. Guldi, *Chem. Soc. Rev.* **2002**, 31, 22–36; d) M. Delor, T. Keane, P. A. Scattergood, I. V. Sazanovich, G. M. Greetham, M. Towrie, A. Meijer, J. A. Weinstein, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 689–695; e) C. Shih, A. K. Museth, M. Abrahamsson, A. M. Blanco-Rodriguez, A. J. Di Bilio, J. Sudhamsu, B. R. Crane, K. L. Ronayne, M. Towrie, A. Vlček, J. H. Richards, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Science* **2008**, 320, 1760–1762; f) M. B. Majewski, N. R. de Tacconi, F. M. MacDonnell, M. O. Wolf, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 8331–8341; g) J. H. Klein, D. Schmidt, U. E. Steiner, C. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 11011–11021.
- [4] a) R. Konduri, H. W. Ye, F. M. MacDonnell, S. Serroni, S. Campagna, K. Rajeshwar, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3185–3187; *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3317–3319; b) C. Chiorboli, S. Fracasso, F. Scandola, S. Campagna, S. Serroni, R. Konduri, F. M. MacDonnell, *Chem. Commun.* **2003**, 1658–1659; c) R. Konduri, N. R. de Tacconi, K. Rajeshwar, F. M. MacDonnell, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11621–11629; d) K. L. Wouters, N. R. de Tacconi, R. Konduri, R. O. Lezna, F. M. MacDonnell, *Photosynth. Res.* **2006**, 87, 41–55; e) D. Polyansky, D. Cabelli, J. T. Muckerman, E. Fujita, T. Koizumi, T. Fukushima, T. Wada, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4169–4172; *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4247–4250; f) D. E. Polyansky, D. Cabelli, J. T. Muckerman, T. Fukushima, K. Tanaka, E. Fujita, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3958–3968; g) B. Matt, J. Fize, J. Moussa, H. Amouri, A. Pereira, V. Artero, G. Izzet, A. Proust, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 1504–1508; h) A. G. Bonn, O. S. Wenger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 24001–24010.
- [5] a) S. Karlsson, J. Boixel, Y. Pellegrin, E. Blart, H. C. Becker, F. Odobel, L. Hammarström, *Faraday Discuss.* **2012**, 155, 233–252; b) S. Karlsson, J. Boixel, Y. Pellegrin, E. Blart, H. C. Becker, F. Odobel, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17977–17979; 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) H. Imahori, M. Hasegawa, S. Taniguchi, M. Aoki, T. Okada, Y. Sakata, *Chem. Lett.* **1998**, 721–722; e) A. G. Bonn, O. S. Wenger, *Chimia* **2015**, 69, 17–21.
- [6] a) J. Hankache, M. Niemi, H. Lemmetyinen, O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6333–6344; b) M. Kuss-Petermann, O. S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1349–1358.
- [7] F. Ritschl, *Spectrochim. Acta Part A* **1967**, 23, 655–675.
- [8] W. X. Cheng, B. K. Jin, P. Huang, L. J. Cheng, S. Y. Zhang, Y. P. Tian, *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 3940–3948.
- [9] M. Kuss-Petermann, O. S. Wenger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 815–819; *Angew. Chem.* **2016**, 128, 826–830.
- [10] a) R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, 811, 265–322; b) L. S. Fox, M. Kozik, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Science* **1990**, 247, 1069–1071.

Eingegangen am 26. April 2016
Online veröffentlicht am 23. Juni 2016