



Photokatalyse Hot Paper

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 15061–15068

Internationale Ausgabe: doi.org/10.1002/anie.202004747

Deutsche Ausgabe: doi.org/10.1002/ange.202004747

# Kalium-Polyheptazinimid: Ein Übergangsmetallfreier Festkörper-Triplett-Sensibilisator in Kaskadenenergietransfer und [3+2]-Cycloadditionen

Aleksandr Savateev,\* Nadezda V. Tarakina, Volker Strauss, Tanveer Hussain, Katharina ten Brummelhuis, José Manuel Sánchez Vadillo, Yevheniia Markushyna, Stefano Mazzanti, Alexander P. Tyutyunnik, Ralf Walczak, Martin Oschatz, Dirk M. Guldi, Amir Karton und Markus Antonietti\*

**Abstract:** Polymere Kohlenstoffnitridmaterialien wurden erfolgreich in zahlreichen Anwendungen zur Umwandlung von Licht in Energie, die von der Photokatalyse bis zur Optoelektronik reichen, eingesetzt. Für eine neue Anwendung und Modellierung verfeinerten wir zunächst die Kristallstruktur von Kalium-Polyheptazinimid (K-PHI) – einem Referenz-Kohlenstoffnitridmaterial in der Photokatalyse – mithilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie. Unter Verwendung der Kristallstruktur von K-PHI wurden periodische DFT-Berechnungen durchgeführt, um die Zustandsdichte zu berechnen und Intra-Banden-Zustände (IBS) zu lokalisieren. Es wurde festgestellt, dass IBS für die erhöhte Absorption von K-PHI im nahen IR-Bereich verantwortlich sind, als Elektronenfallen dienen und bei Energietransferreaktionen nützlich sind. Einmal mit sichtbarem Licht angeregt, können Kohlenstoffnitride neben der direkten Rekombination auch Intersystem Crossing vom Singulett- in den Triplett-Zustand durchlaufen. Wir nutzen die angeregten zentrierten Triplett-Zustände im K-PHI, um eine Kaskade von Energieübertragungsreaktionen auszulösen und im Gegenzug z. B. Singulett-Sauerstoff ( $^1O_2$ ), als Ausgangspunkt für die Synthese von bis zu 25 verschiedenen N-reichen Heterozyklen, zu sensibilisieren.

## Einleitung

Die künstliche Photosynthese ist seit vielen Jahren das Hauptanwendungsgebiet anorganischer Halbleiter in der

Chemie.<sup>[1–3]</sup> In ähnlicher Weise werden Kohlenstoffnitride traditionell mit Wasserspaltung und CO<sub>2</sub>-Umwandlung in Verbindung gebracht.<sup>[4–6]</sup> Tatsächlich beeinflusste die Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser, mithilfe von polymerem Kohlenstoffnitrid, die Arbeit in verwandten Bereichen, wie photoelektrochemischen Zellen,<sup>[7]</sup> metallfreien Elektroden<sup>[8,9]</sup> und Elektrolumineszenzvorrichtungen.<sup>[10]</sup> Darüber hinausgehend sind es autonome Aktuatoren,<sup>[11]</sup> Photodetektoren, die auf photonengetriebenen Ionentransport in asymmetrischen Kohlenstoffnitridmembranen basieren,<sup>[12]</sup> und lichtgesteuerte Ionenpumpen.<sup>[13]</sup> Polymere Kohlenstoffnitridmaterialien sind auch vielseitige und zuverlässige heterogene Photokatalysatoren für die Herstellung von wertvollen organischen Verbindungen.<sup>[14,15]</sup> Ghosh, König et al. zeigten beispielsweise, dass mesoporöses graphitisches Kohlenstoffnitrid (mpg-CN) verschiedene Arten von Reaktionen ermöglicht und auch die „One-Pot“-C-H-Bifunktionalisierung organischer Moleküle ermöglicht.<sup>[16]</sup> In Erweiterung dieser ersten Generation von Katalysatoren ermöglicht Kalium-Polyheptazinimid (K-PHI), ein kristallines Kohlenstoffnitridmaterial, eine bemerkenswerte Anzahl einzigartiger Reaktionen. Führende Beispiele sind die oxidative Thiolierung von Toluol bei Raumtemperatur<sup>[17]</sup> und multiple Tandemreaktionen.<sup>[18,19]</sup> Es ist auch in der Lage, Elektronen zu speichern.<sup>[20,21]</sup>

Im Zusammenhang mit Kohlenstoffnitrid-Photokatalysatoren basiert die überwiegende Mehrheit der Reaktionen auf dem Elektronentransfer. Die Energieübertragung hingegen erzeugt eher Moleküle im angeregten Zustand und nicht

[\*] Dr. A. Savateev, Dr. N. V. Tarakina, Dr. V. Strauss, K. ten Brummelhuis, Y. Markushyna, S. Mazzanti, Dr. R. Walczak, Dr. M. Oschatz, Prof. M. Antonietti  
Abteilung der Kolloidchemie  
Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung  
Am Mühlenberg 1, 14476 Potsdam (Deutschland)  
E-Mail: oleksandr.savatieiev@mpikg.mpg.de  
markus.antonietti@mpikg.mpg.de

Dr. T. Hussain, Prof. A. Karton  
School of Molecular Sciences, The University of Western Australia  
35 Stirling Highway, 6009, Perth, Western Australia (Australien)

J. M. Sánchez Vadillo  
Institute of Secondary Education Maimónides  
Calle Alfonso XIII, 4, 14001 Córdoba (Spanien)

Dr. A. P. Tyutyunnik  
Institute of Solid State Chemistry  
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences  
91 Pervomayskaya str., 620990, Ekaterinburg (Russland)  
Prof. D. M. Guldi

Department Chemie und Pharmazie, Interdisciplinary Center for Molecular Materials (ICMM), Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 3, 91058 Erlangen (Deutschland)

Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter:  
<https://doi.org/10.1002/ange.202004747> zu finden.

© 2020 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution License, die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

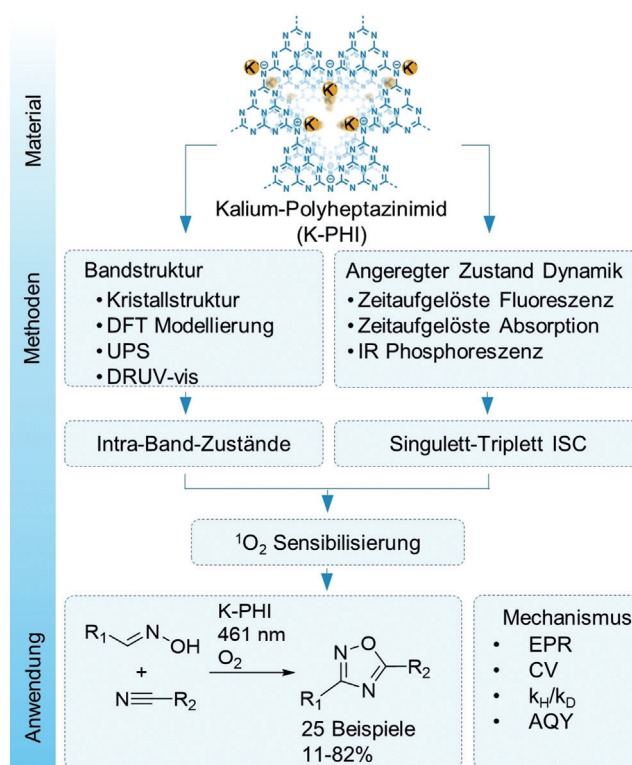
geladene Radikale. Daher können neue Reaktionswege entworfen werden.<sup>[22]</sup> In Bezug auf Disauerstoff, eines der „grünsten“ Oxidationsmittel in der organischen Synthese und einfachster bimodaler Reaktant, führt eine Elektronenreduktion zum Superoxid-Radikal ( $O_2^{\cdot-}$ ), während der Energietransfer von einem Sensibilisator im Triplett-angeregten Zustand Singulett-Sauerstoff ( $^1O_2$ ) liefert. Die Chemie von  $O_2^{\cdot-}$  und  $^1O_2$  könnte unterschiedlicher nicht sein.<sup>[23]</sup>  $O_2^{\cdot-}$  ist an Protonenabstraktion, Disproportionierung oder nukleophilen Substitutionsreaktionen beteiligt,<sup>[24]</sup> während die bekanntesten Reaktionen von  $^1O_2$  die Diels-Alder-Cycloaddition und die Bildung von Dioxetanen sind.<sup>[25–27]</sup>

Es wurde berichtet, dass zahlreiche kleine organische Verbindungen  $^1O_2$  sensibilisieren: Ir(ppy)<sub>3</sub>,<sup>[28]</sup> Ru(bpy)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>,<sup>[29]</sup> [Mes-Acr]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>,<sup>[23]</sup> Riboflavinetraacetat (RFT),<sup>[30]</sup> um nur einige zu nennen. Leichte Trennbarkeit, höhere thermochemische Stabilität und mögliche Anwendung im großen Maßstab machen Festkörpersensibilisatoren attraktiver als homogene Analoga.  $\pi$ -konjugierte Triplett-Sensibilisatoren waren in den vergangenen Jahrzehnten Gegenstand der Forschung und wurden recht erfolgreich bei der Lichtenergieumwandlung eingesetzt, beispielsweise bei der Herstellung von LEDs,<sup>[31,32]</sup> zur Umwandlung von Photonen bei der Hochkonversion,<sup>[33–35]</sup> der Bildgebung von Zellen<sup>[36]</sup> usw. Es sind jedoch nur wenige Beispiele für den Einsatz solcher Materialien in der Photokatalyse bekannt.<sup>[37]</sup> Bemerkenswert ist, dass ihre Verwendung auf „Modell“-Reaktionen beschränkt wurde.<sup>[38]</sup> Die meisten dieser Festkörpersensibilisatoren bestehen aus weichen Polymermatrices mit eingekapselten Platinmetall-Komplexen.<sup>[39]</sup>

Bis heute wird die Wirkungsweise von Kohlenstoffnitriden immer mit Elektronentransferreaktionen in Verbindung gebracht, während Energietransferreaktionen in den meisten Fällen nicht einmal in Betracht gezogen werden. Der Ersatz gefährlicher und toxischer Oxidationsmittel durch einfachere und nachhaltigere Chemikalien, wie z. B.  $^1O_2$ , ist ein zentrales Thema der heutigen Forschung. Aufgrund von  $^1O_2$ -vermittelten Reaktionen, die überraschenderweise nur auf die Synthese von Modellverbindungen beschränkt sind, ergeben sich viele Fragen und Herausforderungen rund um die Funktion von Kohlenstoffnitriden. Schließlich stellten wir uns die bimodale Photokatalyse, bei der einerseits ein Redox-Mediator und andererseits ein Photosensibilisator in dasselbe Material integriert sind, als Werkzeug zur Intensivierung der Forschung zur Synthese organischer Moleküle vor.

Hier sprechen wir eine Reihe von Fragen mit K-PHI an (Abbildung 1). Wir haben die Kristallstruktur von nanokristallinem K-PHI verfeinert, wobei wir besonderes Augenmerk auf das Verständnis der Defektstruktur dieser Verbindung legen und eindeutige Beweise dafür liefern, dass lichtangeregtes K-PHI tatsächlich eine Singulett-Triplett-Intersystem-Kreuzung (ISC) eingeht.

Als solches verwenden wir eine Kaskade von Energietransferreaktionen, beginnend mit den angeregten K-PHI-Triplettzuständen zu  $O_2$ , gefolgt von einem Löschen mit Aldoximen. Die Wechselwirkung von  $^1O_2$  mit Aldoximen ergibt Nitriloxide, was unser Interesse an der Erforschung der Synthese verschiedener Oxadiazole-1,2,4 und Isoxazole durch dipolare [3+2]-Cycloaddition weckte.

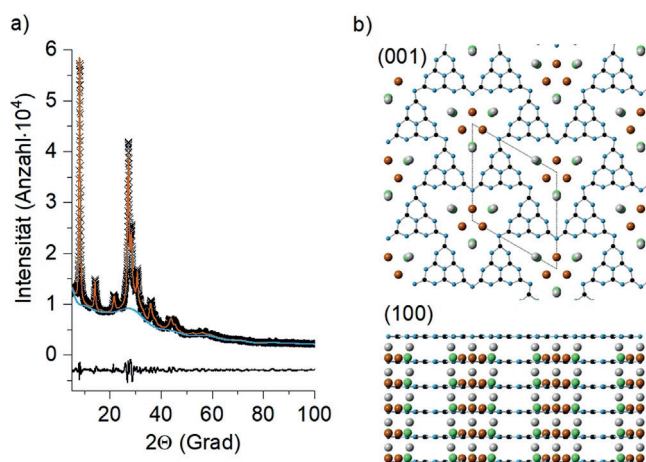


**Abbildung 1.** In der laufenden Arbeit behandelte Themen und deren Verbindung untereinander. Abkürzungen werden im Text erläutert.

## Ergebnisse und Diskussion

K-PHI wurde aus 5-Aminotetrazol in einem LiCl/KCl-Eutektikum, unter Verwendung einer mechanochemischen Vorbehandlung der jeweiligen Vorläufer, hergestellt.<sup>[40]</sup> Einzelheiten zu seiner Charakterisierung sind in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen dargestellt. Auf den ersten Blick zeigten die gesammelten Röntgenpulverbeugungsmuster von K-PHI sowohl eine Anisotropie in Form der Bragg-Peaks (im  $2\theta$ -Bereich  $20\text{--}42^\circ$ ) als auch einen deutlich ausgeprägten diffusen Lichthof, was auf das Vorhandensein von Defekten/Störungen in dieser Verbindung hinweist (Abbildung 2 a). Ein besseres Verständnis der realen Struktur von K-PHI und des Grades der strukturellen Störung wird als wesentlich für die Erklärung und Abstimmung der K-PHI-Eigenschaften angesehen.

Um mit dem Aufbau eines Strukturmodells zu beginnen, wurde eine hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM)-Studie durchgeführt. K-PHI-Pulver besteht aus lamellaren Nanokristalliten, die große Agglomerate bilden (Abbildung 3 a). Schnelle Fourier-Transformationen (FFTs), die aus den HRTEM-Bildern gewonnen werden, können in einem hexagonalen Gitter mit Elementarzellenparametern  $a = 11.4(8)$  Å und  $c = 3.7(2)$  Å indiziert werden. HRTEM-Bilder zeigen eine Schichtstruktur mit nanometergroßen Domänen, die Elementarzellverzerrungen, Fehler in der Abfolge der Stapelung von CN-Schichten, Kanten- und Schraubenversetzungen sowie Riffelung von CN-Schichten aufweisen (Abbildung 3).



**Abbildung 2.** a) Experimentelle (Kreuze), berechnete (durchgezogene Linie) und Differenz-XRD-Muster (untere Linie) von K-PHI. b) Kristallstruktur von K-PHI nach Verfeinerung der XRD-Daten. Blaue und schwarze Kugeln zeigen N- bzw. C-Stellen an; braune, graue und grüne zeigen Positionen von K(1), K(2) bzw. K(3).

Das XRD-Muster von K-PHI kann in einem hexagonalen Gitter mit Elementarzellenparametern entsprechend indiziert werden:  $a = 12.637(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 3.2998(3) \text{ \AA}$ , Raumgruppe  $P31m$  (157), was in guter Übereinstimmung mit den TEM-Daten steht. Basierend auf HRTEM, XRD-Daten und allgemeinen Annahmen über die Struktur aus früheren Arbeiten<sup>[41]</sup> wurde vorgeschlagen, dass das Ausgangsmodell für die Verfeinerung aus Heptazin-Einheiten, die in einer sogenannten AAA-Stapelung übereinander angeordnet sind und kontinuierliche Kanäle entlang der  $c$ -Richtung bilden, besteht.

Modelle mit verschiedenen CN-Schichtstapelungen, insbesondere *ccp* (ABCABC), *hcp* (ABAB) und gemischte Stapelung (AABB usw.), erlaubten es, die Positionen und die Verbreiterung der Peaks teilweise zu beschreiben, lieferten jedoch keine bessere Beschreibung des XRD-Musters, was eher auf das Vorhandensein von Stapelfehlern als auf eine zweite strukturelle Modifikation in der Probe hindeutet. Die Kaliumatome befanden sich näher an der Mitte der Kanäle und zwischen den Schichten; ihre Positionen wurden während der Verfeinerung auf der Grundlage von Differenz-Fourier-Karten weiter korrigiert. Die Einzelheiten der Verfeinerung,

die verfeinerten Atomkoordinaten und die Temperaturfaktoren sind in den Tabellen S1 und S2 zu finden.

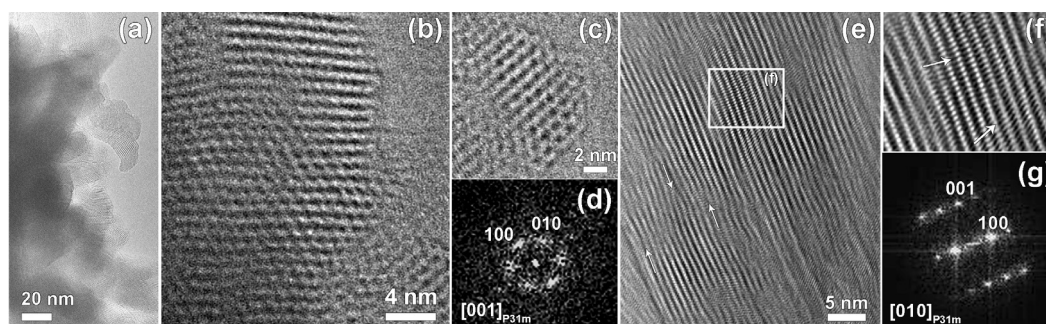
Unsere Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem von Lotsch et al. vorgestellten Modell.<sup>[42]</sup> Wir glauben jedoch, dass die Beschreibung der nanokristallinen Probe, auf der Grundlage des für größere Kristalle erhaltenen Modells,<sup>[42]</sup> in unserem Fall nicht ganz korrekt wäre. Wir denken, dass eine Beschreibung der hohen Symmetrie mit eingeschlossenen Defekten und Störungen näher an der realen Struktur der nanokristallinen Probe liegt und dazu beiträgt, die hohe katalytische Aktivität von K-PHI zu erklären.

Aus Tabelle S2 leiten wir ab, dass die höchste Wahrscheinlichkeit, K-Atome zu finden, den K(1)-Positionen entspricht (braune Kugeln in Abbildung 2), was darauf hindeutet, dass K-Atome dazu neigen, näher am Zentrum der Kanäle zu sitzen, so dass sie Bindungen mit verbrückenden Stickstoffatomen N(1) bilden können.

Es ist wichtig zu erwähnen, dass das erhaltene Strukturmodell immer noch idealisiert ist; in der realen Verbindung gibt es einen hohen Grad an Unordnung, der mit (1) der Stapelung von PHI-Schichten und (2) einer ungeordneten Verteilung von K-Atomen verbunden ist (die geringe Wahrscheinlichkeit K(2) und K(3) an einer bestimmten Position zu finden, lässt vermuten, dass Atome zufällig zwischen den Schichten verteilt werden können). Unter Berücksichtigung früherer Berichte existiert eine optimale Größe von K-PHI-Kristalliten im Hinblick auf die leistungsfähigste Photokatalyse, die auf Elektronentransfer, wie z. B. die Dehydrierung von Alkoholen, basiert.<sup>[40]</sup>

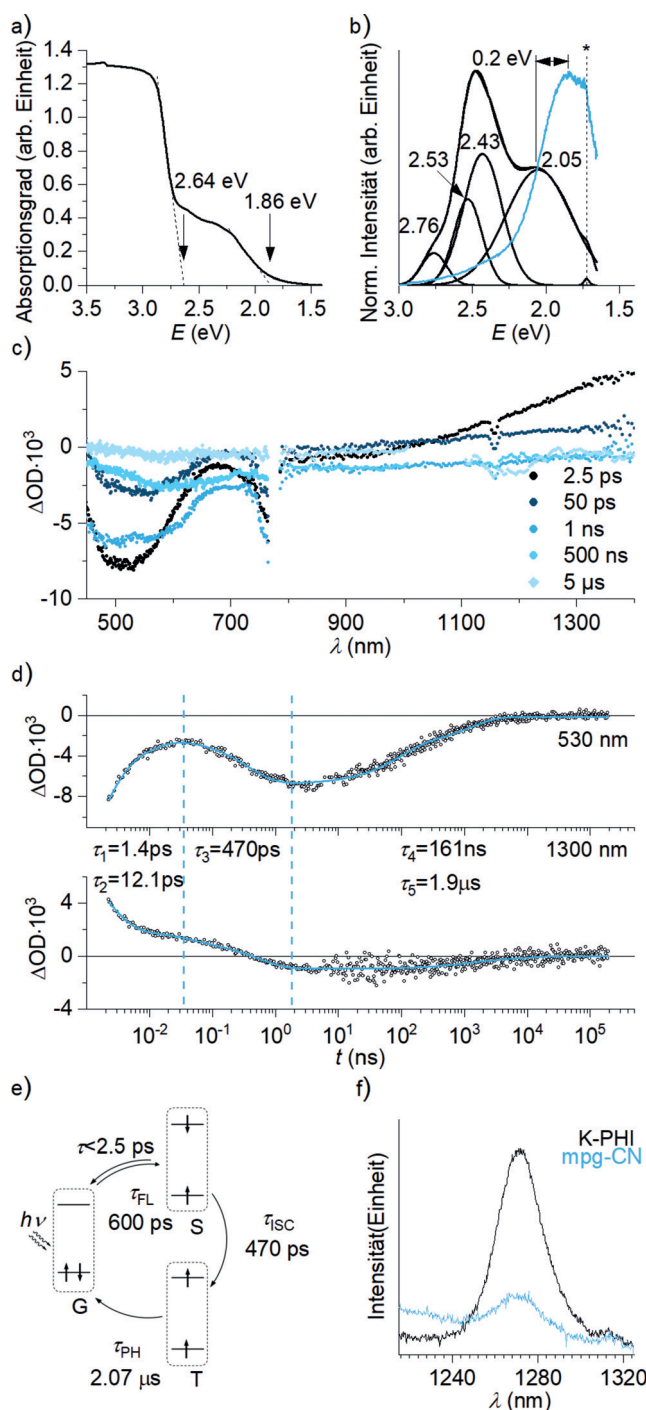
Das diffus reflektierende UV-vis-Spektrum (DRUV-vis) deutet darauf hin, dass in der K-PHI-Struktur mindestens zwei Bandlücken existieren (Abbildung 4a). Von großer Bedeutung ist der Beginn der Absorption mit einer Energie von 2.64 eV; er bezieht sich auf die intrinsische optische Bandlücke, wie sie typischerweise bei graphitischen Kohlenstoffnitriden auftritt.<sup>[4]</sup> Ein glatter Beginn bei etwa 1.86 eV steht für niederenergetische Übergänge, die Intra-Band-Zustände (IBS) beinhalten.<sup>[43]</sup>

Das stationäre PL-Spektrum von K-PHI bei Raumtemperatur ist komplexer als beispielsweise das von  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ <sup>[43]</sup> und beinhaltet mindestens 4 Hauptübergänge. Einerseits entsprechen die Peaks bei 2.76 eV, 2.53 eV, 2.43 eV den Übergängen von CBM zu VBM, und andererseits wird der Peak bei



**Abbildung 3.** HRTEM-Bilder von K-PHI: a) Agglomerate von lamellaren Kristalliten. b, c) Ansicht entlang der (001)-Richtung und d) entsprechende FFT. e, f) Ansicht entlang der (010) Richtung und g) entsprechende FFT. Weiße Pfeile zeigen Versetzungen und Riffelung der CN-Schichten an.





**Abbildung 4.** Spektroskopische Charakterisierung von K-PHI. a) Festkörper-DRUV-vis-Spektrum von K-PHI. b) Festkörper-Fluoreszenzspektrum bei Raumtemperatur (schwarze Kurve,  $\lambda_{\text{ex}} = 360$  nm) und entfaltetes Fluoreszenzspektrum. Phosphoreszenzspektrum (hellblau,  $\lambda_{\text{ex}} = 360$  nm, Verzögerung 10 ms). Das Sternchen bei 1.72 eV bezeichnet die Beugung des Anregungslichts 2. Ordnung. c) Transiente Absorptionsspektren der K-PHI-Suspension in MeCN ( $1.7 \text{ mg mL}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{ex}} = 387$  nm). d) Zeit-Absorptionsprofile der bei 530 nm und 1300 nm überwachten TAS. Die durch Anpassen der Daten mit Exponentialfunktionen erhaltenen Lebensdauerkomponenten werden dargestellt. e) Zusammenfassung der Dynamik des angeregten Zustands in K-PHI. G: Grundzustand, S: angeregter Singulett-Zustand, T: angeregter Triplett-Zustand. f)  $^1\text{O}_2$ -Fluoreszenz ( $\lambda_{\text{ex}} = 320$  nm, OD 320 nm = 0.35). Suspension von Kohlenstoffnitrid in mit  $\text{O}_2$  gespültem MeCN.

2.05 eV Übergängen von CBM zu IBS zugeordnet (Abbildung 4b).

Um die 600 ps  $\tau_{\text{FL}}$ ,<sup>[17]</sup> die signifikant kürzer sind als typischerweise für Kohlenstoffnitridmaterialien beobachtet,  $> 1$  ns, mit der photokatalytischen Aktivität von K-PHI (siehe unten) zu korrelieren, führten wir eine weitere spektroskopische Charakterisierung durch. Die Fluoreszenzquanteneffizienz (IQE) von K-PHI beträgt 0.072%. Relativ niedrige IQE-Werte sprechen für strahlungsfreie Deaktivierungen in Kohlenstoffnitrid, sobald es sich im angeregten Singulett-Zustand befindet. Unter Berücksichtigung der extrem kurzen Fluoreszenzlebensdauer von 600 ps kommen wir zu dem Schluss, dass nur 1 von 1000 Exzitonen-Trennungseignissen zur Rekombination führt und dass die überwiegende Mehrheit der Exzitonen strahlungsfreie Fallenzustände in einem Zeitrahmen im Sub-Nanosekundenbereich erreicht. Es ist jedoch immer noch unklar, was der Quantenzustand dieser Exzitonen ist.

Durch Anwenden einer Verzögerung von 10 ms wurde ein Phosphoreszenzspektrum aufgenommen (Abbildung 4b). Die Phosphoreszenzmerkmale sind im Vergleich zur Fluoreszenz rotverschoben. Da das Fluoreszenzspektrum von K-PHI mindestens vier Übergänge umfasst, wobei 47.7% des Peaks bei 2.05 eV zur Gesamtfluoreszenz beitragen (Tabelle S3), ist die ISC günstiger, wenn zusätzliche Zustände mit diesem Übergang verbunden sind. In Anbetracht dessen wurde die Singulett-Triplett-Energielücke in K-PHI mit 0.2 eV berechnet (Abbildung 4b). Frühere Berichte über Singulett-Triplett-Energielücken für graphitisches Kohlenstoffnitrid liegen zwischen 0.156 und 0.248 eV.<sup>[38]</sup>

Um die Frage nach dem Quantenzustand von Exzitonen in nicht strahlenden Fallen zu beantworten und Einblicke in die Dynamik des angeregten Zustands in K-PHI zu erhalten, führten wir transiente Absorptionsmessungen durch (Abbildung 4c und S6). Bei einer Anregung bei 387 nm entwickelt sich ein breites Minimum bei 525 nm und ein Maximum bei  $\lambda > 1100$  nm. Ersteres wird dem Grundzustandsbleichen des angeregten Singulett-Zustands zugeordnet, während letzteres den Absorptionen im angeregten Zustand zugeordnet ist. Innerhalb weniger hundert Pikosekunden wandeln sich alle oben genannten Merkmale in einen breiten negativen Transienten um, der sich über das gesamte Spektrum erstreckt und bei  $\approx 600$  nm minimiert. Dieses Signal klingt nach  $10 \mu\text{s}$  auf Null ab. Die stetige Deaktivierung der kurzlebigen Transienten zusammen mit der Entwicklung der langlebigen Transienten deutet auf eine Population eines Triplett-Zustands aus dem früheren angeregten Singulett-Zustand hin.

Die Multi-Wellenlängenanalyse der Zeitabsorptionsprofile ergibt fünf Lebensdauern (Abbildung 4d). Die Grundzustandserholung aus dem angeregten Singulett-Zustand erfolgt mit zwei Lebensdauerkomponenten von  $\tau_1 = 1.4$  ps und  $\tau_2 = 12.1$  ps. Ein angeregter Triplett-Zustand wird via Intersystem-Crossing innerhalb einer Lebensdauer von  $\tau_3 = 470$  ps besetzt. Das Triplett deaktiviert sich schließlich mit zwei Lebensdauerkomponenten  $\tau_4 = 161$  ns und  $\tau_5 = 1.9 \mu\text{s}$ . Die Existenz von zwei Lebensdauerkomponenten zeigt das Vorhandensein von IBS an.

Eine derart komplexe Dynamik des angeregten Zustands von K-PHI unterscheidet sich stark von dem von Wu et al.

und Durrant et al. berichteten Kohlenstoffnitrid, die die Deaktivierung des angeregten Zustands durch eine einzelne exponentielle Anpassungsfunktion beschrieben.<sup>[44,43]</sup>

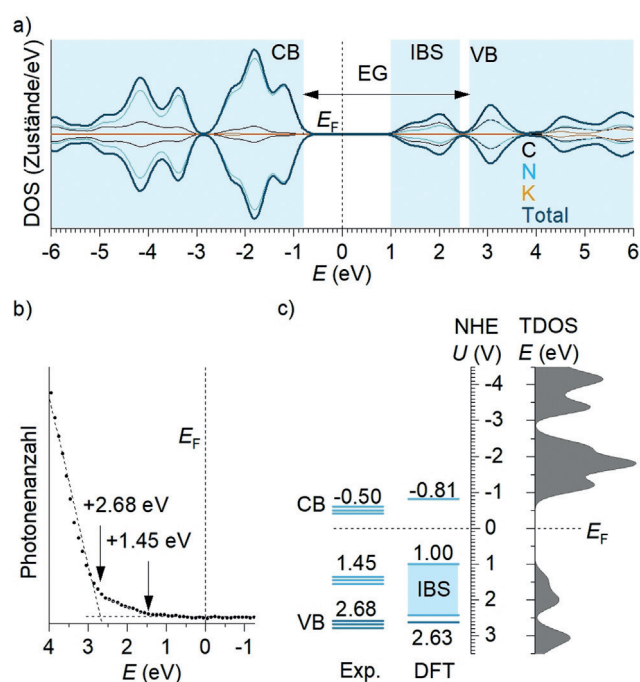
Andererseits beobachten Xie et al. auch durch TAS-Bildung Triplett-Zustände in Kohlenstoffnitriden, obwohl die Kreuzung zwischen den Systemen innerhalb weniger Pikosekunden erfolgt.<sup>[45]</sup> Abbildung 4e fasst die Dynamik des angeregten Zustands in K-PHI zusammen.

Um das Potenzial der nicht strahlenden angeregten Triplett-Zustände in K-PHI zur Sensibilisierung von beispielsweise  $^1\text{O}_2$  zu untersuchen, beobachteten wir die Emission der K-PHI-Suspension in mit  $\text{O}_2$  gesättigtem MeCN bei 1271 nm. Tatsächlich haben wir das ausgeprägte  $^1\text{O}_2$ -Fluoreszenzmuster aufgezeichnet (Abbildung 4f). mpg-CN ist ebenfalls in der Lage,  $^1\text{O}_2$  zu produzieren, wenn auch mit deutlich geringerer Effizienz. Die Sensibilisierung von  $^1\text{O}_2$  zeigt damit, dass Triplett-Zustände in Kohlenstoffnitridmaterialien für die Energieübertragung in photokatalytischen Reaktionen genutzt werden können, was im Folgenden gezeigt wird.

Zur Charakterisierung der strahlungsfreien Fallenzustände beriefen wir uns auf die theoretische Modellierung der K-PHI-Struktur. Bis heute wurde die DFT-Modellierung für verschiedene Kohlenstoffnitride durchgeführt.<sup>[43,46]</sup> Angesichts der einzigartigen chemischen Struktur von K-PHI wollen wir jedoch ein kohärentes Bild seiner elektronischen Struktur erhalten.

Unter Verwendung der verfeinerten Kristallstruktur führten wir periodische DFT-Berechnungen durch, um die Gesamt- und partielle Zustandsdichte (DOS) von K-PHI zu erhalten. Für unsere Berechnungen wählten wir die K-PHI-Struktur mit drei K(1)-Kaliumatomen (solche mit einem Anteil von 0.7032 in Tabelle S2, braune Kugeln in Abbildung 2b). Das DOS-Profil (Abbildung 5a) zeigt, dass das Leitungsband von K-PHI durch s- und p-Orbitale von Stickstoff (55 %) und Kohlenstoff (26 %) gebildet wird, gefolgt von s-, p- und d-Orbitalen von Kalium (19 %), wobei der Rand bei  $-0.81$  eV liegt. Das experimentell ermittelte Flachbandpotential beträgt ca.  $-0.50$  V gegen NHE.<sup>[47]</sup>

Mittels Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (UPS) wird das Valenzbandmaximum bei  $+2.68$  eV bestimmt (Abbildung 5b). Die Signalentwicklung beginnt jedoch erst bei etwa  $+1.45$  eV. Dies ist ein Hinweis auf die Existenz von IBS. Unter Berücksichtigung von UPS- und DRUV-vis-Daten, sowie der theoretischen DOS-Modellierung von K-PHI (Abbildung 5a) kommen wir zu dem Schluss, dass die IBS bei ca.  $+1.45$  eV liegen. Im DOS von K-PHI wird IBS als eine „Insel“ beobachtet, die bei  $+1.00$  eV entsteht und sich bis zu  $+2.42$  eV ausdehnt (Abbildung 5a,c). Das Vorhandensein eines „Tals“ zwischen  $+2.42$  eV und  $+2.63$  eV unterstreicht, dass die Zustände gut von der VB getrennt sind. Die IBS werden nicht durch die Einführung von Kalium selbst verursacht, da ihre entsprechenden Beiträge im Energiebereich von  $+0.93$  V bis  $+2.5$  V vernachlässigbar klein sind (0.48 %). Stattdessen schreiben wir sie den  $n-\pi^*$ -Übergängen zu.<sup>[48]</sup> In K-PHI sind die Heptazineinheiten in großen Makrozyklen angeordnet und jede von ihnen wird von 6 Heptazineinheiten gebildet (Abbildung 2b). Daher ist die K-PHI-Struktur flexibler als das herkömmliche graphitische Kohlenstoffnitrid, bei dem Heptazineinheiten entweder eine starre



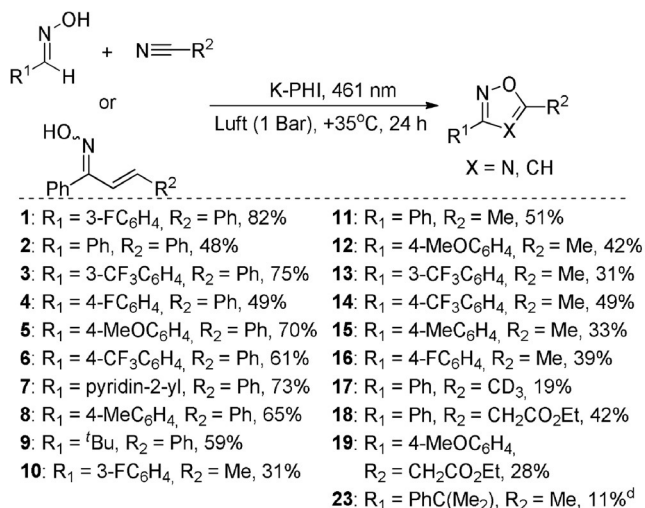
**Abbildung 5.** Bandstruktur von K-PHI. a) Partielles (C, N, K) und gesamtes DOS im Grundzustand des K-PHI. Die Fermi-Energie liegt bei 0 eV. b) UPS von K-PHI. c) Experimentelle und die aus DFT-Berechnungen abgeleitete Bandstruktur von K-PHI. TDOS auf der rechten Seite wird als Richtlinie für CBM, IBS und VBM angegeben. Experimenteller Datensatz: CB-Potential bestimmt durch Mott-Schottky-Analyse.<sup>[47]</sup> Die Unsicherheit des IBS-Beginns und der VBM-Bestimmung, aufgrund des glatten Signaleintritts in der UPS und des Vorhandenseins mehrerer Emissionszustände in der Nähe von CBM (Abbildung 4b), wird durch eng liegende Pegel angezeigt.

konjugierte 2D-Struktur bilden oder am besten durch Ketten von Heptazineinheiten, die durch Wasserstoffbrücken gebunden sind, beschrieben werden.<sup>[49]</sup> Daher können Ensembles von Heptazineinheiten in K-PHI außerhalb der Ebene liegende Konformationen annehmen, was wiederum die ansonsten beschränkten  $n-\pi^*$ -Übergänge erleichtert.<sup>[50]</sup>

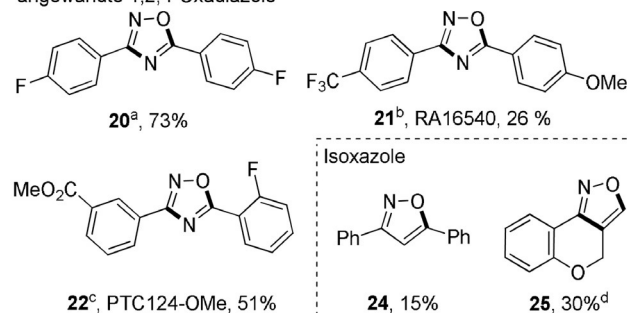
Abbildung 5c fasst das experimentell bestimmte CBM und VBM in K-PHI mit dem aus der DFT-Modellierung erhaltenen zusammen. Die Differenz zwischen CBM (ca.  $-0.50$  eV, berechnet unter Berücksichtigung von Mott-Schottky-Plots) und VBM ( $+2.68$  eV, ermittelt aus UPS) beträgt  $3.18$  eV – die Energie- oder Transportlücke ist größer als das optische Band von  $2.64$  eV.<sup>[51]</sup>

Die vorläufigen Ergebnisse der Zugabe von  $^1\text{O}_2$  zu 9,10-Diphenylanthracen zur Endoperoxidbildung deuten auf eine höhere Selektivität der heterogenen Photokatalyse gegenüber dem homogenen System hin (Tabelle S4). Um die K-PHI-unterstützte  $^1\text{O}_2$ -Sensibilisierung bei der Synthese von N-reichen Heterocyclen zu testen, werden wir die Synthese von Oxadiazolen-1,2,4 aufgrund der Bedeutung dieser Klasse organischer Verbindungen für die medizinische Chemie und die Materialwissenschaften genauer untersuchen.<sup>[52,53]</sup> Wir erwarten die Bildung von Nitroxiden aus den entsprechenden Aldoximen als Reaktion auf das Löschen mit  $^1\text{O}_2$ , gefolgt von der [3+2]-Cycloaddition an die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe eines Nitrils.

Ein eingehendes Screening der Reaktionsbedingungen ist in den Tabellen S5–S12 angegeben. Eine Reihe von Oxadiazolen-1,2,4 (**1–23**, Abbildung 6) wurde durch Kupplung verschiedener Oxime mit Nitrilen hergestellt. Im Allgemeinen waren die Ausbeuten an Oxadiazolen bei Kupplung aromatischer Nitrile mit elektronenarmen Oximen höher (Abbildung S10). Bei Ethylcyanoacetat konkurriert die Zyklisierung zu den Oxadiazolen **18** und **19** mit der Knoevenagel-Kondensation. Mit der entwickelten Methode haben wir mehrere Oxadiazolderivate hergestellt.<sup>[53,54]</sup> Ein Versuch, das Oxim von 3-Formylbenzoesäure mit 2-Fluorbenzonitril zu kuppeln, um PTC124 – ein Medikament zur Behandlung genetischer Störungen – herzustellen, war nicht erfolgreich.<sup>[55]</sup> Stattdessen gelang es uns, den entsprechenden Methylester **22** zu synthetisieren. Die Estergruppe des Oxadiazols unterliegt der Hydrolyse unter alkalischen Bedingungen.<sup>[56]</sup> Darüber hinaus fanden wir heraus, dass die intramolekulare Zyklisierung in Chalconoximen durch K-PHI unter Bestrahlung mit blauem Licht ausgelöst wird. Dabei wird das vorläufige Zwischenprodukt, nämlich 4,5-Dihydroisoxasol, weiter zu Isoxazol **24** oxidiert.

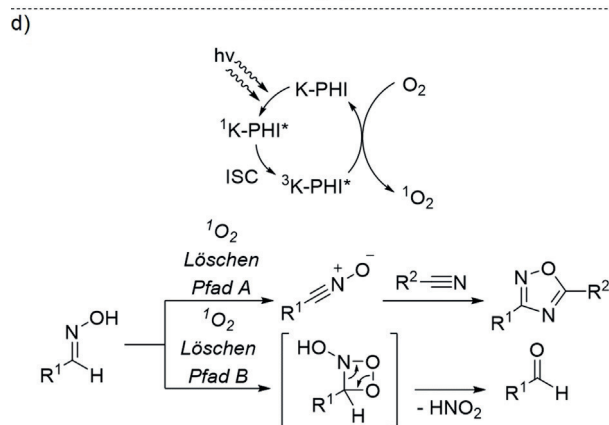
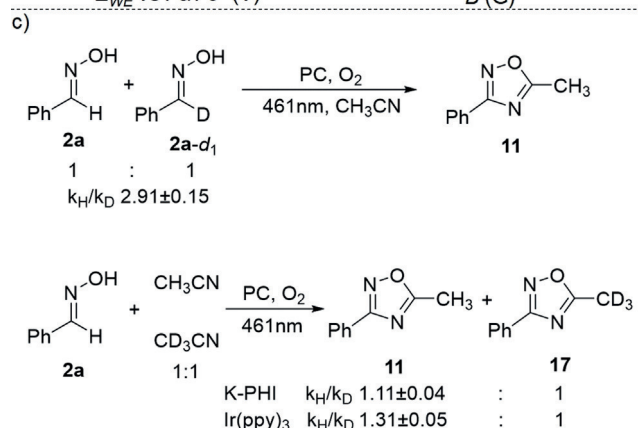
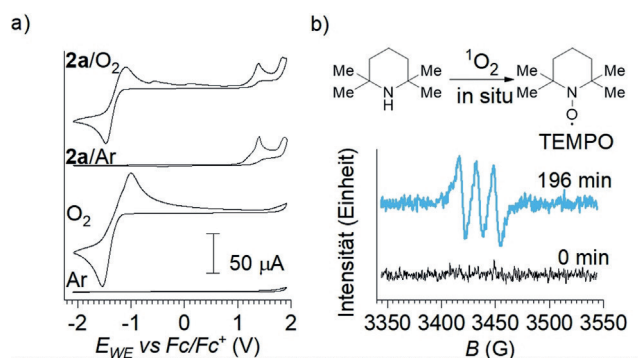


## angewandte 1,2,4-Oxadiazole



**Abbildung 6.** Photokatalytische Synthese von Oxadiazolen-1,2,4 und Isoxazolen. Bedingungen: Oxim 50 μmol, K-PHI 5 mg, Nitril 3 mL (Acetonitril 3 mL wurde bei der Isoxazolsynthese verwendet), Luftballon 1 bar, 461 nm (88 mWcm<sup>-2</sup>), T = 35 °C, 24 h. [a] blauer phosphoreszierender OLED-Vorläufer.<sup>[53]</sup> [b] Ein potenzielles Medikament zur Behandlung der Alzheimer-Krankheit.<sup>[54]</sup> [c] Ein Vorläufer eines pharmazeutischen Wirkstoffs (PTC124) zur Behandlung genetischer Störungen.<sup>[55]</sup> [d] NMR-Ausbeute.

Die Reaktion zwischen Benzaldehydoxim und Acetonitril wurde ausgewählt, um den Mechanismus zu untersuchen. Die scheinbare Quantenausbeute (AQY) von Oxadiazol **11** erreichte nach 6 h Bestrahlung  $(5.8 \pm 0.4) \times 10^{-5} \%$  (Abbildung S11). Die Redoxpotentiale der Reagenzien wurden in MeCN durch Cyclovoltammetrie (CV) bestimmt (Abbildung 7a). Acetonitril ist stabil gegen Oxidation und Reduktion im Bereich von -2.1 V bis +1.9 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>. Relativ zu



**Abbildung 7.** Untersuchung des Mechanismus. a) Untersuchung der zyklischen Voltammetrie. Von unten nach oben: Mit Argon gespülter Elektrolyt; mit O<sub>2</sub> gesättigter Elektrolyt; eine Lösung von Benzaldehydoxim **2a** (2 mM) in mit Ar gespültem Elektrolyten; eine Lösung von Benzaldehydoxim **2a** (2 mM) in mit O<sub>2</sub> gesättigtem Elektrolyten. b) EPR-Spektrum von in situ erzeugtem TEMPO. c) Primärer und sekundärer KIE (Mittelwert ± SD, n = 3) der Oxadiazol-1,2,4-Synthese. d) Vorgeschlagener Mechanismus des Kaskadenenergietransfers und des <sup>1</sup>O<sub>2</sub>-Löschens über die Pfade A und B.



dem oben Genannten liegt das Standard-Redoxpotential des  $O_2/O_2^{\cdot-}$  Paares bei  $-1.27$  V zentriert.

Vorausgesetzt, das Potential des Leitungsbandes von K-PHI liegt bei  $-0.9$  V vs.  $Fc/Fc^+$  ( $-0.5$  V vs. NHE), macht dies die Reduktion von  $O_2$  zu  $O_2^{\cdot-}$  zu einer thermodynamischen Herausforderung. Daher deuten elektrochemische Messungen auch darauf hin, dass die  $^1O_2$ -Sensibilisierung der bevorzugte Weg der  $O_2$ -Aktivierung ist. Abhängig von der Oximstruktur tritt die irreversible Oxidation im Bereich von  $+0.51$  V, für Pyrrol-2-carbaldehydoxim **28a**, bis  $+1.67$  V vs.  $Fc/Fc^+$ , für Pivalaldehydoxim **9a**, auf (Abbildung S12). Die Reaktion in Gegenwart von Elektronenfängern, wie Nitrobenzol und  $S_8$ ,<sup>[17]</sup> schloss eine Beteiligung der photogenerierten Löcher an der Synthese von Oxadiazolen-1,2,4 aus (Tabelle S6). Die Zugabe von DMPO zum Reaktionsgemisch führte, wie durch EPR-Spektroskopie nachgewiesen wurde, nicht zur Bildung des DMPO- $O_2^{\cdot-}$ -Addukts (Abbildung S7). Im Gegensatz dazu bestätigten die Synthese von 9,10-Diphenylantracen-Endoperoxid (Tabelle S4), der  $^1O_2$ -Fluoreszenznachweis (Abbildung 4 f) und der Nachweis von TEMPO-Radikalen (Abbildung 7 b), die in situ aus 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin gebildet wurden, eindeutig die Teilnahme von  $^1O_2$  an der Reaktion.<sup>[57]</sup>

Bei gleicher Menge wird Benzaldehydoxim **2a** schneller als **2a-d1** in Oxadiazol **11** umgewandelt ( $2.91 \pm 0.15$ ) (primärer kinetischer Isotopeneffekt, KIE, Abbildung 7 c). Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Aufbrechen der C-D-Bindung der geschwindigkeitsbegrenzende Schritt ist. Wenn Benzaldehydoxim **2a** mit  $CH_3CN$  und  $CD_3CN$  im Verhältnis 1:1 unter den photokatalytischen Bedingungen und der Verwendung von K-PHI gemischt wurde, wird  $CH_3$ -substituiertes Oxadiazol **11**  $1.11 \pm 0.04$ -mal schneller gebildet (sekundäres KIE) als  $CD_3$ -substituiertes Oxadiazol **17**. Im Fall von  $Ir(ppy)_3$  beträgt die sekundäre KIE  $1.31 \pm 0.05$ . Im Vergleich zur homogenen Katalyse reduziert K-PHI den Isotopeneffekt aufgrund der Polarisation der C-D-Bindungen, die durch das elektrostatische Feld auf der K-PHI-Oberfläche induziert wird. Zetapotentialmessungen ergaben einen Wert von  $-40$  mV für K-PHI.<sup>[58]</sup>

Obwohl die überwiegende Mehrheit der Oxime  $^1O_2$  durch Dehydrierung löscht, kommt es bei einigen elektronenreichen Oximen, einschließlich **26a–31a**, nicht zu einer Klick-Heterocyclisierung (Abbildung S13). Stattdessen werden Aldehyde als Produkte der C=N-Bindungsspaltung gebildet. Eine wahrscheinliche Begründung basiert auf der Bildung eines intermediären Ladungstransferkomplexes zwischen dem elektronenreichen  $\pi$ -konjugierten System (**27a–30a**) und  $^1O_2$ .<sup>[59,60]</sup> Einmal gebildet, erleichtert die angereicherte Elektronendichte am Dioxygen die nukleophile Addition an die C=N-Bindung, gefolgt von der Rückgewinnung des Aldehyds. Insbesondere Carboxyl- oder Phenolprotonen als Teil der Oxime **26a** und **31a** hemmen den Pfad A.<sup>[61]</sup>

Unter Berücksichtigung der experimentellen Daten erfassen wir einen vorläufigen Mechanismus des  $^1O_2$ -Löschens durch Oxime, der in Abbildung 7 d zusammengefasst ist. Abhängig von der chemischen Struktur des Oxims wird seine Wechselwirkung mit  $^1O_2$  wahrscheinlich zwei verschiedenen Wegen folgen, nämlich der Oxidation zum Nitriloxid (Pfad A) oder der Addition an die C=N-Bindung (Pfad B).

Pfad A ist in den meisten untersuchten Fällen wirksam. Pfad B erfordert elektronenreiche Oxime oder Oxime mit sauren Protonen. Unabhängige Unterstützung für unsere mechanistischen Schlussfolgerungen erhielten wir durch Lösungsmittel-Screenings (Tabelle S10). In Abwesenheit von z. B. klickcyclisierbaren Nitrilen wird ausschließlich der Pfad B für Benzaldehydoxim **2a** aktiviert. Im Gegensatz dazu hemmen Lösungsmittel, die  $^1O_2$  effektiv löschen können, wie 1,4-Dioxan, Anisol, DMSO, DMF, beide Wege. Im Fall von 1,4-Dioxan beträgt die Umwandlung von Oxim **2a** 46% neben 19% 3,5-Diphenyl-1,2,4-oxadiazol, das als Produkt der Nitriloxid-Dimerisierung entsteht.

## Schlussfolgerungen

Unsere Untersuchungen begannen mit der Bestimmung der Kristallstruktur von K-PHI. Wir zeigten, dass es in einem hexagonalen Gitter mit Elementarzellenparametern kristallisiert:  $a = 12.637(3)$  Å,  $c = 3.2998(3)$  Å, Raumgruppe  $P31m$ . Wir beschrieben die Stapelfehlordnung in den PHI-Schichten und die ungleichmäßige Verteilung der  $K^+$ -Ionen in der Struktur. Dennoch finden sich mit höchster Wahrscheinlichkeit K-Atome in der Mitte der Kanäle, so dass sie Bindungen mit verbrückenden Stickstoffatomen N(1) eingehen können. Mit der Kristallstruktur von K-PHI führten wir eine periodische DFT-Modellierung durch, um einerseits die elektronische Bandstruktur und andererseits die Zustandsdichte zu berechnen. Wir erzielten eine gute Übereinstimmung mit den Experimenten in Bezug auf die elektronischen Intra-Band-Zustände bei etwa  $+1.45$  V als Ursprung einer beträchtlichen Absorption im nahen IR, die Energietransferreaktionen ermöglicht. Einmal mit sichtbarem Licht angeregt, stellt sich ein breites Spektrum photochemischer Reaktionen ein. Am interessantesten ist die Tatsache, dass K-PHI eine signifikante Singulett-Triplett-Intersystemkreuzung über eine Energielücke von  $0.20$  eV durchläuft, was einen einigermaßen langlebigen angeregten Triplett-Zustand ergibt. In Bezug auf die Dynamik ermöglichte die Kombination von TAS und TCSPC die Ableitung von  $600$  ps für den Strahlungsabfall des angeregten Singulett-Zustands,  $470$  ps für die nicht strahlende Intersystemkreuzung und  $2.07$   $\mu$ s für den strahlungslosen Abfall des angeregten Triplett-Zustands.

Agerundet wurde unsere Arbeit durch die Verwendung der angeregten Triplett-Zustände in K-PHI zur Sensibilisierung von  $^1O_2$  und, im Gegenzug, zur Verwendung von  $^1O_2$  in seiner Reaktion mit einem breiten Spektrum von Oximen. Hierbei gibt es zwei Wege des  $^1O_2$ -Löschens: Erstens (Pfad A) die Oxim-Dehydrierung, die Nitriloxid liefert, und zweitens (Pfad B) die Addition an die Oxim-C=N-Bindung, die zur Aldehydbildung führt. Wenn das  $^1O_2$ -Löschen über den Pfad A durchgeführt wird, z. B. bei Vorhandensein reaktiver Mehrfachbindungen (C $\equiv$ N, C=C), gehen die Nitriloxide eine [3+2]-Cycloaddition ein. Insgesamt wurden 25 Beispiele für Oxadiazole-1,2,4 und Isoxazole in 11–82% Ausbeute synthetisiert.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die entwickelte photokatalytische [3+2]-Cycloadditionsreaktion für die Funktionalisierung von Polymeren, z. B. solchen mit anhängenden Mehr-

fachbindungen, anwendbar. Gleichzeitig können andere Moleküle als O<sub>2</sub> als Energieakzeptoren verwendet werden, um die Klassen organischer Verbindungen zu erweitern, die via Photokatalyse von Kohlenstoffnitrid zugänglich sind. Dies sind laufende Projekte in unserem Labor.

### Danksagung

A.S. und M.A. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG-An 156 13-1) und der Max-Planck-Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung. Dr. Bogdan Kurpil (Entwicklung der Bedingungen für die chromatographische Reinigung von Oxadiazolen-1,2,4), Prof. Burkhard König (Bereitstellung von [Mes-Acr]<sup>+</sup>ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), Olaf Niemeyer (Leiter der NMR-Einrichtung des MPICI), Michael Born und Klaus Bienert (Elektrowerkstatt des MPICI) danken wir für ihre Beiträge zu diesem Projekt. Diese Arbeit wurde durch Ressourcen unterstützt, die vom Pawsey Supercomputing Center mit finanzieller Unterstützung der australischen Regierung und der Regierung von Westaustralien bereitgestellt wurden. A.K. dankt für ein Zukunftsstipendium des Australian Research Council (ARC) (FT170100373). A.T. dankt dem Institut für Festkörperchemie der UB RAS (Thema Nr. 0397-2019-0003).

### Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

**Stichwörter:** Festkörpersensibilisatoren · Kalium-Polyheptazinimid · Kohlenstoffnitrid · Organische Photokatalyse · Singulett-Sauerstoff

- [1] N. Roy, N. Suzuki, C. Terashima, A. Fujishima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 178–192.
- [2] Z. Wang, C. Li, K. Domen, *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 2109–2125.
- [3] K. Maeda, T. E. Mallouk, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 38–54.
- [4] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76–80.
- [5] K. S. Lakhi, D.-H. Park, K. Al-Bahily, W. Cha, B. Viswanathan, J.-H. Choy, A. Vinu, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 72–101.
- [6] S. N. Talapaneni, G. Singh, I. Y. Kim, K. AlBahily, A. a. H. Al-Muhtaseb, A. S. Karakoti, E. Tavakkoli, A. Vinu, *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1904635.
- [7] M. Volokh, G. Peng, J. Barrio, M. Shalom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 6138–6151; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6198–6211.
- [8] J. Duan, S. Chen, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *ACS Nano* **2015**, *9*, 931–940.
- [9] Y. Zheng, Y. Jiao, Y. Zhu, L. H. Li, Y. Han, Y. Chen, A. Du, M. Jaroniec, S. Z. Qiao, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3783.
- [10] J. Xu, M. Shalom, F. Piersimoni, M. Antonietti, D. Neher, T. J. K. Brenner, *Adv. Opt. Mater.* **2015**, *3*, 913–917.
- [11] H. Arazoe, D. Miyajima, K. Akaike, F. Araoka, E. Sato, T. Hikima, M. Kawamoto, T. Aida, *Nat. Mater.* **2016**, *15*, 1084.
- [12] K. Xiao, B. Tu, L. Chen, T. Heil, L. Wen, L. Jiang, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 12574–12579; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 12704–12709.
- [13] K. Xiao, L. Chen, R. Chen, T. Heil, S. D. C. Lemus, F. Fan, L. Wen, L. Jiang, M. Antonietti, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 74.
- [14] A. Savateev, I. Ghosh, B. König, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15936–15947; *Angew. Chem.* **2018**, *130*, 16164–16176.
- [15] A. Savateev, M. Antonietti, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 9790–9808.
- [16] I. Ghosh, J. Khamarai, A. Savateev, N. Shlapakov, M. Antonietti, B. König, *Science* **2019**, *365*, 360–366.
- [17] A. Savateev, B. Kurpil, A. Mishchenko, G. Zhang, M. Antonietti, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3584–3591.
- [18] B. Kurpil, K. Otte, A. Mishchenko, P. Lamagni, W. Lipiński, N. Lock, M. Antonietti, A. Savateev, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 945.
- [19] B. Kurpil, Y. Markushyna, A. Savateev, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1531–1538.
- [20] Y. Markushyna, P. Lamagni, C. Teutloff, J. Catalano, N. Lock, G. Zhang, M. Antonietti, A. Savateev, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 24771–24775.
- [21] V. W. h. Lau, D. Klose, H. Kasap, F. Podjaski, M. C. Pignié, E. Reisner, G. Jeschke, B. V. Lotsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 510–514; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 525–529.
- [22] F. Strieth-Kalthoff, M. J. James, M. Teders, L. Pitzer, F. Glorius, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 7190–7202.
- [23] A. G. Griesbeck, M. Cho, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 611–613.
- [24] M. Hayyan, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 3029–3085.
- [25] A. A. Ghogare, A. Greer, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9994–10034.
- [26] A. Baran, G. Aydin, T. Savran, E. Sahin, M. Balci, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4350–4353.
- [27] J. A. Celaje, D. Zhang, A. M. Guerrero, M. Selke, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4846–4849.
- [28] S.-y. Takizawa, R. Aboshi, S. Murata, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2011**, *10*, 895–903.
- [29] A. A. Abdel-Shafi, M. D. Ward, R. Schmidt, *Dalton Trans.* **2007**, 2517–2527.
- [30] C. K. Remucal, K. McNeill, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 5230–5237.
- [31] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- [32] A. Dey, D. Kabra, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 4858–4862.
- [33] S. Raišys, S. Juršėnas, Y. C. Simon, C. Weder, K. Kazlauskas, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6796–6802.
- [34] X. Jiang, X. Guo, J. Peng, D. Zhao, Y. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 11441–11449.
- [35] X. Yu, X. Cao, X. Chen, N. Ayres, P. Zhang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 588–591.
- [36] G. Zhang, G. M. Palmer, M. W. Dewhurst, C. L. Fraser, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 747.
- [37] L. Pastor-Pérez, C. Lloret-Fernández, H. Anane, M. L. El Idrissi Moubtassim, M. Julve, S.-E. Stiriba, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 25652–25656.
- [38] H. Wang, S. Jiang, S. Chen, D. Li, X. Zhang, W. Shao, X. Sun, J. Xie, Z. Zhao, Q. Zhang, Y. Tian, Y. Xie, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6940–6945.
- [39] J. Zhao, W. Wu, J. Sun, S. Guo, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5323–5351.
- [40] A. Savateev, D. Dontsova, B. Kurpil, M. Antonietti, *J. Catal.* **2017**, *350*, 203–211.
- [41] Z. Chen, A. Savateev, S. Pronkin, V. Papaefthimiou, C. Wolff, M. G. Willinger, E. Willinger, D. Neher, M. Antonietti, D. Dontsova, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700555.
- [42] H. Schlömer, J. Kröger, G. Savasci, M. W. Terban, S. Bette, I. Moudrakovski, V. Duppel, F. Podjaski, R. Siegel, J. Senker, R. E. Dinnebier, C. Ochsenfeld, B. V. Lotsch, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 7478–7486.
- [43] R. Godin, Y. Wang, M. A. Zwijnenburg, J. Tang, J. R. Durrant, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5216–5224.



- [44] C. Ye, J.-X. Li, Z.-J. Li, X.-B. Li, X.-B. Fan, L.-P. Zhang, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6973–6979.
- [45] H. Wang, S. Jiang, S. Chen, X. Zhang, W. Shao, X. Sun, Z. Zhao, Q. Zhang, Y. Luo, Y. Xie, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 4087–4092.
- [46] Q. Liu, J. Shen, X. Yu, X. Yang, W. Liu, J. Yang, H. Tang, H. Xu, H. Li, Y. Li, J. Xu, *Appl. Catal. B* **2019**, *248*, 84–94.
- [47] D. Dontsova, S. Pronkin, M. Wehle, Z. Chen, C. Fettkenhauer, G. Clavel, M. Antonietti, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 5170–5179.
- [48] A. B. Jorge, D. J. Martin, M. T. S. Dhanoa, A. S. Rahman, N. Makwana, J. Tang, A. Sella, F. Corà, S. Firth, J. A. Darr, P. F. McMillan, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7178–7185.
- [49] H. Yu, R. Shi, Y. Zhao, T. Bian, Y. Zhao, C. Zhou, G. I. N. Waterhouse, L.-Z. Wu, C.-H. Tung, T. Zhang, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605148.
- [50] G. Zhang, A. Savateev, Y. Zhao, L. Li, M. Antonietti, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 12723–12728.
- [51] A. Kahn, *Mater. Horiz.* **2016**, *3*, 7–10.
- [52] J. Boström, A. Hogner, A. Llinàs, E. Wellner, A. T. Plowright, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 1817–1830.
- [53] Q. Li, L.-S. Cui, C. Zhong, X.-D. Yuan, S.-C. Dong, Z.-Q. Jiang, L.-S. Liao, *Dyes Pigm.* **2014**, *101*, 142–149.
- [54] M. R. Mangione, A. Palumbo Piccionello, C. Marino, M. G. Ortore, P. Picone, S. Vilasi, M. Di Carlo, S. Buscemi, D. Bulone, P. L. San Biagio, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 16540–16548.
- [55] E. M. Welch, E. R. Barton, J. Zhuo, Y. Tomizawa, W. J. Friesen, P. Trifillis, S. Paushkin, M. Patel, C. R. Trotta, S. Hwang, R. G. Wilde, G. Karp, J. Takasugi, G. Chen, S. Jones, H. Ren, Y.-C. Moon, D. Corson, A. A. Turpoff, J. A. Campbell, M. M. Conn, A. Khan, N. G. Almstead, J. Hedrick, A. Mollin, N. Risher, M. Weetall, S. Yeh, A. A. Branstrom, J. M. Colacino, J. Babiak, W. D. Ju, S. Hirawat, V. J. Northcutt, L. L. Miller, P. Spatrick, F. He, M. Kawana, H. Feng, A. Jacobson, S. W. Peltz, H. L. Sweeney, *Nature* **2007**, *447*, 87.
- [56] K. J. Basham, V. R. Bhonde, C. Kieffer, J. B. C. Mack, M. Hess, B. E. Welm, R. E. Looper, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2014**, *24*, 2473–2476.
- [57] L.-Y. Zang, Z. Zhang, H. P. Misra, *Photochem. Photobiol.* **1990**, *52*, 677–683.
- [58] N. A. Rodríguez, A. Savateev, M. A. Grela, D. Dontsova, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 22941–22949.
- [59] E. Baciocchi, T. D. Giacco, F. Elisei, M. F. Gerini, M. Guerra, A. Lapi, P. Liberali, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16444–16454.
- [60] R. H. Young, R. L. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5183–5185.
- [61] Für einige Oxime, das Löschen des  $^1\text{O}_2$  ist komplexer (Abbildung S14).

Manuskript erhalten: 1. April 2020

Veränderte Fassung erhalten: 6. Mai 2020

Akzeptierte Fassung online: 15. Mai 2020

Endgültige Fassung online: 9. Juni 2020