

Fra sjældne ædelmetaller
til jern og mangan:

Jagten på bæredygtige fotoaktive materialer

Hvordan kan nogle af jordskorpens mest almindelige metaller omdanne lys til kemisk energi, og hvilke udfordringer skal løses, før de kan erstatte ruthenium og iridium i fremtidens lysdrevne teknologier?

Af Anette S. Hansen og Christina Wegeberg,
Institut for Fysik, Kemi og Farmaci,
Syddansk Universitet

Den grønne omstilling kræver ikke blot nye energikilder, men også nye måder at producere kemikalier og brændstoffer på. Solen leverer enorme mængder energi til Jorden hver eneste dag, og derfor er der stor interesse for at udnytte lys direkte som drivkraft i kemiske processer. Sådanne lysdrevne processer kan blandt andet anvendes til produktion af brint, omdannelse af CO₂ til værdifulde kemikalier og bæredygtig organisk syntese (figur 1).

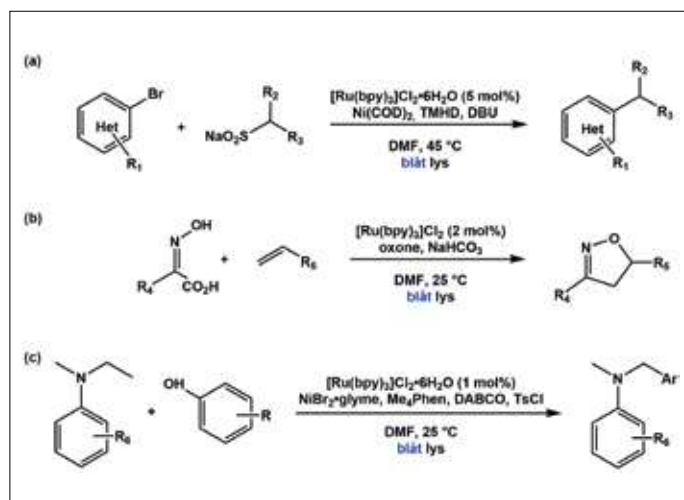
I centrum for mange af disse teknologier står fotoaktive molekyler, der absorberer lys og omsætter energien til kemisk aktivitet. Når et molekyle absorberer en foton, opnås et højere energiniveau for molekylet, som kan overføre energi eller elektroner til andre molekyler og dermed sætte en kemisk proces i gang. På denne måde kan lysenergi omdannes til kemisk energi.

De mest effektive fotoaktive molekyler, der er udviklet gennem de seneste årtier, er ofte baseret på ædelmetaller som ruthenium og iridium. Disse metaller har nærmest sat standarden for, hvad der er muligt inden for fotokemi. Men brugen af ædelmetallerne har også en væsentlig ulempe: de er sjældne og dyre, fordi der er begrænsede ressourcer til rådighed. Hvis lysdrevne teknologier skal implementeres i stor skala, er det derfor relevant at spørge, om nogle af Jordens mest almindelige metaller kan bruges i stedet?

Hvorfor er fotoaktive molekyler så vigtige?

Fotoaktive molekyler fungerer som bindeled mellem lys og kemi. Molekylet absorberer lys og bringes i en tilstand af højere energi, også kaldet en exciteret tilstand. Denne exciterede tilstand er ustabil, så den eksisterer kun i en begrænset periode, men hvis den lever længe nok, kan energien udnyttes til at drive en kemisk reaktion. For mange anvendelser er det afgørende, at den exciterede tilstand har den rette energi

og en tilstrækkelig lang levetid. Hvis den exciterede tilstand henfalder tilbage til grundtilstanden for hurtigt, går den absorberede energi tabt som varme, før den kan udføre nyttigt arbejde. Ruthenium- og iridiumkomplekser kombinerer netop effektiv lysabsorption med relativt langlivede exciterede tilstande og høj kemisk stabilitet, hvilket har gjort dem så succesfulde.



Figur 1. Det ruthenium-baserede kompleks $[Ru(bpy)_3]Cl_2$ (figur 3) bruges som fotokatalysator i reaktionstyper af stor betydning for life-science industrien, for eksempel i (a) krydskoblingsreaktioner [1], (b) dannelse af femleddet heterocykliske ringe [2], og (c) aktivering af C-H bindinger [3], der er vigtige i produktionen af lægemidler og agrokemikalier [4]. Hvis lys undlades i reaktionsbetingelserne, forløber reaktionerne ikke. Ar: aryl; DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan; DBU: 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undek-7-en; DMF: *N,N*-Dimethylformamid; Het: heterocykliske enhed; Me₂Phen: 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenanthrolin; $NiBr_2 \cdot glyme$: Dibromo(1,2-dimethoxyethane)nikkel(II); $Ni(COD)_2$: Bis(1,5-cyklooktadien)nikkel(0); TMHD: 1,1,6,6-tetramethylheptan-2,5-dion; TsCl: 4-toluensulfonfyl chlorid.

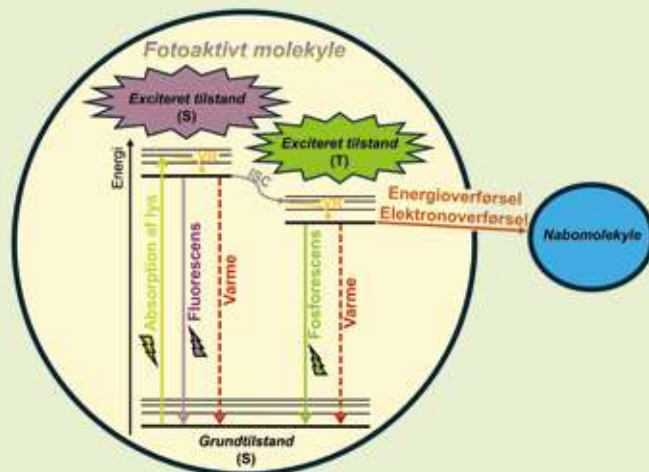
Hvad er en exciteret tilstand?

I et molekyle befinder elektronerne sig normalt i den laveste energitilstand, grundtilstanden. Når molekylet absorberer lys, kan en elektron flyttes til et højere energiniveau. Molekylet befinder sig nu i en exciteret tilstand.

Den exciterede tilstand er typisk kortlivet og vil hurtigt vende tilbage til grundtilstanden. Den ekstra energi kan blandt andet frigives som:

- lys (fluorescens eller fosforescens)
- varme
- energioverførsel til andre molekyler
- elektronoverførsel, som kan drive kemiske reaktioner.

For lysdrevne teknologier er de sidste to processer særligt interessante. Derfor er det et mål at udvikle materialer med exciterede tilstande, der lever længe nok til at kunne udføre nyttig kemi. Typisk vil det betyde levetider på hundredvis af nanosekunder.



Absorption af lys vil føre molekylet fra dets grundtilstand til en exciteret tilstand, hvorfra molekylet først vil frigive den ekstra energi ved vibrationel relaxation (VR). Herefter er der flere mulige veje, hvorved molekylet kan føres tilbage til grundtilstanden. Den absorberede lysenergi kan enten afgives som lys eller varme, eller det fotoaktive molekyle kan videregive den ekstra energi til et nabomolekyle i en energioverførsel eller elektronoverførsel, hvorved lysenergi kan omdannes til kemisk energi. Det fotoaktive molekyle kunne for eksempel være $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, og nabomolekylet kunne for eksempel være en af reaktanterne i figur 1. For de elektroniske tilstande indikerer S og T hhv. spin multipliciteterne *singlet* og *triplet*. Ved hjælp af processen *intersystem crossing* (ISC) kan en *singlet* tilstand omdannes til en *triplet* tilstand.

Hvorfor udskifte ædelmetallerne med netop jern og mangan?

Jern og mangan er blandt de mest almindelige overgangsmetaller i jordskorpen. Sammenlignet med ruthenium og iridium er de langt mere tilgængelige og betydeligt billigere (tabel 1 på side 14) [5-7]. Derudover spiller begge metaller allerede vigtige roller i naturen. Jern findes i en lang række biologiske processer. For eksempel indgår det i proteinet hæmoglobin, som transporterer ilt fra lungerne til kroppens væv, mens mangan indgår som en central komponent i fotosyntesen, hvor planter, alger og cyanobakterier bruger lys til at spalte vand og producere ilt. Fra et bæredygtighedsperspektiv virker jern og mangan derfor som oplagte kandidater til fremtidens lysdrevne teknologier. Desværre er virkeligheden mere kompliceret.

Den store udfordring inden for moderne fotokemi er at kombinere de attraktive fotofysiske egenskaber fra ruthenium og iridium med den høje tilgængelighed og lave pris, som kendetegner jern og mangan. Mens ruthenium er omkring 100 gange mere almindeligt end iridium, er mangan og jern henholdsvis omkring en milliard og hundrede milliarder gange mere tilgængelige. Netop disse enorme forskelle motiverer udviklingen af fotoaktive komplekser baseret på metaller, der er langt mere tilgængelige.

En direkte erstatning af ædelmetallerne vanskeliggøres af, at de reaktive exciterede tilstande i jern- og manganbaserede komplekser har meget korte levetider og derfor hurtigt henfalder til grundtilstanden. Energien finder simpelthen alternative veje tilbage til grundtilstanden, før den kan bru-

drifton.dk

PRÆCISION TIL DIT LABORATORIUM



Find udstyr til analytisk kemi, prøveforberedelse og væskehåndtering, herunder pipetter, pipettespidser, rør, filtre, laboratorieglas, centrifuger og magnetomrørere. Og selvfølgelig vores brede udvalg af pumper, slanger og fittings til dosering og væskeoverførsel.

Se hele sortimentet på drifton.dk



Besøg drifton.dk, eller kontakt os på 3679 0000 eller info@drifton.dk

Metal	Relativ tilgængelighed (Iridium = 1)	Prisniveau	Fotokemiske egenskaber
Iridium	1	Meget høj	Blandt de mest effektive fotoaktive molekyler
Ruthenium	10^2	Høj	Veletableret standard i fotokemi
Mangan	10^9	Lav	Lovende kandidat inspireret af naturens fotosyntese
Jern	1011	Meget lav	Bæredygtigt alternativ, men med korte exciterede tilstande

Tabel 1. Tilgængelighed og lavere prisniveau for jern og mangan motiverer brugen af disse til lysaktiverede anvendelser [5-7], men de fotokemiske egenskaber for komplekser med disse overgangsmetaller halter gevaldigt efter komplekser baseret på iridium og ruthenium.

Tidsskala	Tid i sekunder	Typiske lys-relaterede processer
1 ms	10^{-3} s	Fosforescens
1 μ s	10^{-6} s	Fosforescens, langlivede exciterede tilstande
1 ns	10^{-9} s	Fluorescens
1 ps	10^{-12} s	Elektronoverførsel, energioverførsel, strukturel relaxation
1 fs	10^{-15} s	Elektronbevægelse, vibrationer og de første molekylære omorganiseringer

Tabel 2. Oversigt over tidsskalaer og processer relevante for lysaktiverede processer.

ges til kemiske processer. Udfordringen bliver derfor at forstå præcis, hvordan energien bevæger sig gennem molekylet, og hvordan energitabet kan bremses ved at optimere molekylets struktur.

At forstå processerne bag lysets energi

For at forbedre fotoaktiviteten af jern- og manganbaserede komplekser er det nødvendigt at forstå, hvad der sker i de før-

ste øjeblikke efter lysabsorption. Disse processer foregår på ekstremt korte tidsskalaer (tabel 2). Elektroner omorganiseres ofte på få picosekunder eller endnu hurtigere. Molekylets egenskaber afgøres derfor af begivenheder, som finder sted, længe før traditionelle måleteknikker kan nå at registrere dem.

Derfor er det nødvendigt at anvende ultrahurtige spektroskopiske teknikker som transient absorption spektroskopi,



Figur 2. a) En opløsningsprøve i en 0,1 cm kvarts kuvette indsættes i strålegangen i vores transient absorption setup på Syddansk Universitet, hvorefter overlappet mellem excitationsstrålen (pump-pulsen) og det hvide lys (probe-pulsen) i både tid og sted skal optimeres manuelt. b) En prøve exciteres af blåt lys (pump-pulsen) og udsender som resultat orange fluorescens. Probe-pulsen kan ikke ses på billedet, da den har en meget svagere intensitet end den blå excitationsstråle.

der kan følge molekylernes udvikling på netop disse korte tidsskalaer (figur 2). Ved at følge ændringerne i molekylets absorptionsspektrum efter excitation med en ultrakort laserpuls kan vi observere de exciterede tilstandes udvikling i realtid. På den måde bliver det muligt at identificere de mekanismer, som enten favoriserer eller begrænser den ønskede fotokemi. Denne viden er afgørende, når nye overgangsmetalkomplekser skal designes. På transient absorption setuppet på Syddansk Universitet, kan vi måle levetider fra 0,5 ps op til 0,5 ms, dvs. levetider der spænder over ni størrelsesordener.

Molekylært design som nøglen

Selvom jern og mangan er attraktive alternativer til ruthenium og iridium ud fra et bæredygtighedsperspektiv, har de fotokemiske egenskaber for komplekser af disse metaller traditionelt været utilstrækkelige. De ønskede exciterede tilstande henfalder ofte meget hurtigt, hvilket begrænser deres anvendelse i lysdrevne processer. I mange år blev dette betragtet som en grundlæggende begrænsning ved brugen af let tilgængelige overgangsmetaller. Men forskning gennem de seneste årtier har vist, at et metals fotofysiske egenskaber ikke alene bestemmes af ►

■ Sådan følger vi lysets vej gennem et molekyle

Når et molekyle exciteres, sker de efterfølgende processer ekstremt hurtigt, ofte på tidsskalaer fra femtosekunder til mikrosekunder. For at forstå, hvordan lysenergien omdannes til kemisk energi, er det nødvendigt at kunne følge disse processer i realtid.

Vi anvender den optiske målemetode transient absorption spektroskopi til dette formål. Metoden anvender princippet om *pump-probe*-teknikken og bruges til at følge, hvordan et molekyles absorption ændrer sig over tid efter excitation. Først exciteres prøven med en kort laserpuls (*pump*), der har én bestemt farve, hvorefter en anden lyspuls (*probe*) bestående af hvidt lys (dvs. alle farver) sendes igennem prøven for at måle absorptionen af den exciterede tilstand. Ved at ændre på timingen mellem hvornår *probe*-pulsens kommer i forhold til *pump*-pulsens introduceres et tidsafhængigt aspekt i målingen, og man kan derved måle udviklingen af exciterede tilstande over tid. Forskellige typer af exciterede tilstande har forskellige absorptionsegenskaber, og derfor giver teknikken mulighed for at:

- identificere kortlivede exciterede tilstande
- følge elektronoverførsel mellem molekyler
- observere energioverførsel og ladningsseparation
- bestemme levetider for reaktive mellemprodukter
- afdække, hvorfor et fotokemisk system fungerer eller mister energi.

Ved hjælp af transient absorption spektroskopi kan vi derfor følge de første trin i lysdrevne processer og dermed opnå indsigt, som er afgørende for udviklingen af nye luminescerende forbindelser, fotokatalysatorer og fotoaktive materialer til bæredygtige energiteknologier.

Præcis vakuum-teknologi til dine mest krævende opgaver

Oplev vores innovative HiCube Neo-serie

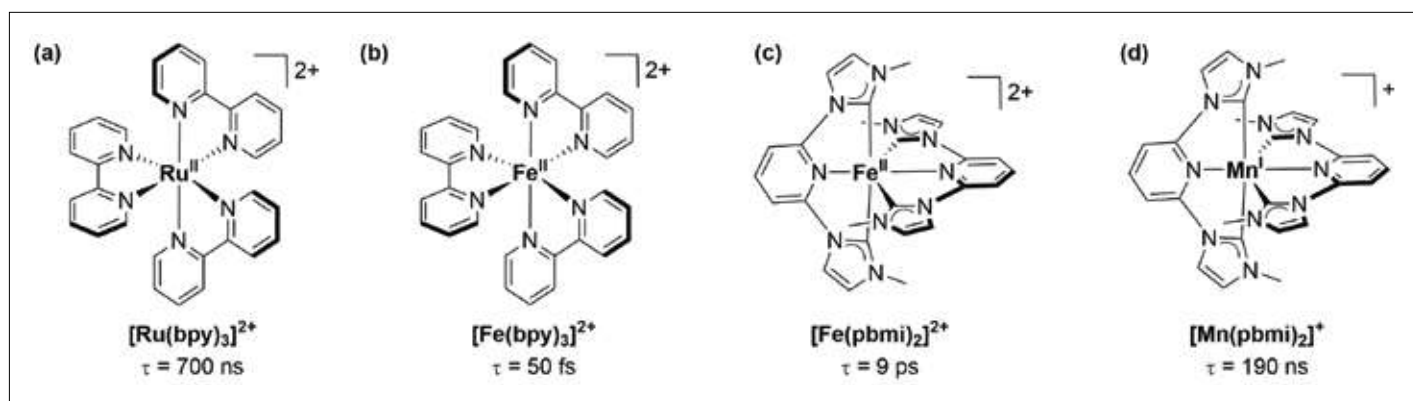
HiCube Neo-serien er udviklet til dig, der kræver pålideligt højvakuum – hver gang. Med en kombination af avancerede turbomolekylære pumper og effektive forpumper (tør eller oliesmurt) opnår du vakuumniveauer helt ned til 10^{-10} hPa (mbar). Den intuitive betjening, modulopbyggede konstruktion og det lave energiforbrug giver dig en fleksibel og brugervenlig løsning til fx restgasanalyse, vakuumovne og andre avancerede applikationer.

www.pfeiffervacuum.com



Part of the **BUSCH GROUP**

PFEIFFER
VACUUM+&FAB SOLUTIONS



Figur 3. Udviklingen af exciterede tilstandslevetider gennem molekylært design af fire overgangsmetalkomplekser. Den exciterede levetid er angivet ved det græske bogstav tau, τ . Direkte udskiftning af ruthenium med jern i bipyridinbaserede komplekser fører til meget korte levetider, men introduktion af carben-ligander giver markante forbedringer for både jern- og manganbaserede systemer [13,17]. bpy = 2,2'-bipyridin; pbmi = (pyridin-2,6-diyl)bis(3-methylimidazol-2-yliden).

selve metalionen. De ligander, der omgiver metallet, spiller en afgørende rolle for molekylets elektroniske struktur og dermed for dets evne til at lagre og omsætte lysenergi [8,9].

Et illustrativt eksempel ses i figur 3. Det klassiske fotoaktive kompleks $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, der består af et ruthenium(II) center omgivet af tre polypyridin ligander, har en exciteret tilstand med en levetid på omkring 700 ns og har derfor længe fungeret som en slags "guldstandard" inden for molekylær fotokemi [10]. Hvis ruthenium erstattes direkte med jern i det tilsvarende kompleks $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, falder levetiden imidlertid til blot 50 fs [11,12], dvs. at denne simple udskiftning af metallet får levetiden til at blive 10 millioner gange kortere. Energien tabes derved så hurtigt, at jernkomplekset kun i et meget begrænset omfang kan udnyttes til fotokemiske processer.

Et vigtigt gennembrud kom, da *N*-heterocykliske carbener blev introduceret i ligandstrukturen [13-16]. Carbenbaserede ligander ændrer energien af de elektroniske tilstande i komplekset favorabelt og kan dermed hæmme nogle af de processer, der ellers fører til hurtig deaktivering. Som vist i figur 3 øges levetiden (τ) i et jernbaseret carbenkompleks, $[\text{Fe}(\text{pbmi})_2]^{2+}$, til omkring 9 ps [13] mere end to størrelsesordener længere end for det klassiske jern-bipyridinkompleks, $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

Lignende strategier anvendes i dag også til manganbaserede systemer. De seneste forskningsresultater har vist, at mangankomplekser med carben-ligander kan opnå exciterede tilstandslevetider på op til 190 ns [17]. Det er en bemærkelsesværdig forbedring sammenlignet med tidligere generationer af fotoaktive komplekser baseret på let tilgængelige metaller og

demonstrerer den afgørende betydning af molekylært design.

Udviklingen i de exciterede tilstandes levetider har været afgørende for at bringe jern- og manganbaserede komplekser tættere på praktisk anvendelse. Levetiden er imidlertid kun én af flere egenskaber, der afgør, om et kompleks har fotokemisk potentiale. En anden væsentlig parameter er kompleksernes absorptionsegenskaber, da de skal overlappende med solens spektrum. Intensiteten af solens lys er stærkest i den del af det elektromagnetiske spektrum, som det menneskelige øje kan opfange (380-750 nm). For optimal udnyttelse af solens lys er det derfor vigtigt, at komplekserne har intense absorptionsegenskaber i dette område. Ved at ændre ligand-designet omkring metallet kan man altså optimere efter en ønsket lysabsorption. I praksis betyder dette, at de nye jern- og mangankomplekser skal have flotte farver (figur 4). Emissionsadfærd og sandsynligheden for de ønskede elektron- og energioverførsler spiller også en helt central rolle i at evaluere, om et nyt overgangsmetalkompleks har fotokemisk potentiale.

Sammenholdes tabel 3 med figur 3 tegner der sig et mere nuanceret billede af udviklingen inden for fotoaktive komplekser baseret på let tilgængelige metaller. Mangan-carbenkomplekset, $[\text{Mn}(\text{pbmi})_2]^+$, opnår en exciteret tilstandslevetid, der nærmer sig det klassiske $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ kompleks. Samtidig absorberer komplekset effektivt det synlige lys, dvs. ekstinktionskoefficienten er stor i det synlige spektrum. Til gengæld er emissionen meget svag, hvilket vidner om, at andre deaktiveringsveje dominerer den exciterede tilstands skæbne. Tilsvarende viser jern-carbenkomplekset en markant forbedring i forhold til det klassiske jern-bipyridinkompleks, men levetiden

Fotofysisk egenskab	$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{pbmi})_2]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{pbmi})_2]^+$
Levetid af exciteret tilstand [ns]	700	0.00005	0.009	190
Maksimal absorption i det synlige spektrum [nm]	450	525	460	505
Ekstinktionskoefficient, ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	14500	8000	15000	23000
Emissionsmaksimum [nm]	600	Ingen emission	Ingen emission	1025
Emissionskvanteudbytte [%]	6	Ingen emission	Ingen emission	$< 10^{-3}$

Tabel 3. Sammenligning af fotofysiske egenskaber for komplekserne vist i figur 3 [10-13, 17]. Ekstinktionskoefficienten ϵ beskriver, hvor stærkt et kemisk stof absorberer lys ved en bestemt bølgelængde og har enheden $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$. Sammenhængen mellem absorbansen og ekstinktionskoefficienten er beskrevet ved Lambert-Beers lov: $\text{Abs} = c \cdot l \cdot \epsilon$, hvor c er koncentration af den kemiske forbindelse i mol/L og l er kuvettebredden i cm.



Figur 4. En række komplekser baseret på let tilgængelige metaller i opløsning. Kompleksernes farve bestemmes af sammenspillet mellem metallet og liganderne, for eksempel er den gule opløsning $[\text{Fe}(\text{pbmi})_2]^{2+}$ og den røde opløsning et mangan-carben kompleks.

er fortsat flere størrelsesordener kortere end for både ruthenium- og mangankomplekserne.

Figur 3 og tabel 3 illustrerer derfor både de fremskridt, der er opnået gennem molekylært design, og hvorfor der stadig er behov for grundforskning inden for dette område. En lang exciteret tilstandslevetid alene er ikke tilstrækkelig til at skabe et effektivt fotoaktivt molekyle. Før jern- og manganbaserede systemer kan konkurrere med de etablerede rutheniumkomplekser, skal sammenhængen mellem struktur, exciterede tilstande og fotokemisk funktion forstås langt bedre.

Samtidig viser nyere forskningsresultater, at manganbaserede komplekser kan have egenskaber, som rækker ud over klassisk fotoaktivitet [17-20]. I vores egen forskning har vi eksempelvis for nyligt observeret, at lys kan fremkalde en ændring af mangankompleks spintilstand. Sådanne lysstyrede spin-skift er interessante i forbindelse med udviklingen af molekylære kontakter og responsive materialer [21]. Resultatet understreger også, at forskning fokuseret på brugen af let tilgængelige metaller ikke alene handler om at efterligne ruthenium- og iridiumkompleksernes egenskaber, men også om at udforske nye former for lysaktiverede funktioner.

Det er netop disse processer, vi forsøger at forstå ved hjælp af transient absorption spektroskopi. Ved at følge de exciterede tilstandes udvikling fra femtosekunder til mikrosekunder kan vi kortlægge de mekanismer, som enten fremmer eller begrænser den ønskede fotokemi. Denne viden er afgørende, hvis fremtidens bæredygtige fotoaktive materialer skal designes rationelt frem for at gætte på må og få.

Perspektiver for fremtidens bæredygtige teknologier

Der er stadig et stykke vej, før fotoaktive komplekser baseret på jern og mangan kan konkurrere direkte med de bedste systemer baseret på ruthenium og iridium. Men udviklingen går hurtigt. I dag er forskningen ikke længere alene drevet af ønsket om højere effektivitet. Bæredygtighed, råstofforsyning og skalerbarhed spiller en stadig større rolle. Hvis fremtidens energiteknologier skal implementeres globalt, bliver adgang til de nødvendige materialer afgørende.

Derfor er forskningen i jern og mangan mere end en jagt på nye fotoaktive komplekser. Den repræsenterer et forsøg på at udvikle teknologier, hvor både energikilden og materialerne er bæredygtige. Måske bliver fremtidens lysdrevne teknolo-

gier ikke baseret på sjældne ædelmetaller, men på nogle af de mest almindelige grundstoffer på vores planet. For at nå dertil skal vi forstå, hvad der sker i de første milliarddele af et sekund efter lysabsorption. Det er netop denne grundlæggende forståelse, der driver jagten på næste generation af bæredygtige fotoaktive materialer i vores laboratorium.

E-mail:

Christina Wegeberg: wegeberg@sdu.dk

Referencer

1. T. Knauber, R. Chandrasekaran, J.W. Tucker, J.M. Chen, M. Reese, D.A. Rankic, N. Sach and C. Helal, *Org. Lett.*, 2017, **19**, 6566–6569.
2. T.D. Svejstrup, W. Zawodny, J.J. Douglas, D. Bidgeli, N.S. Sheikh and D. Leonori, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 12302–12305.
3. Y.-Y. Gui, Z.-X. Wang, W.-J. Zhou, L.-L. Liao, L. Song, Z.-B. Yin, J. Li and D.-G. Yu, *Asian J. Org. Chem.*, 2018, **7**, 537–541.
4. L. Candish, K.D. Collins, G.C. Cook, J.J. Douglas, A. n. Gómez-Suárez, A. Jolit and S. Keess, *Chem. Rev.*, 2021, **122**, 2907–2980.
5. R.L. Rudnick and S. Gao, Elsevier, 2014, DOI: 10.1016/b978-0-08-095975-7.00301-6, pp. 1–51.
6. T.E. Graedel, E.M. Harper, N.T. Nassar, P. Nuss and B.K. Reck, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2015, **112**, 4257–4262.
7. P. Dierks, Y. Vukadinovic and M. Bauer, *Inorg. Chem. Front.*, 2022, **9**, 206–220.
8. C. Wegeberg and O.S. Wenger, *JACS Au*, 2021, **1**, 1860–1876.
9. N. Sinha and O.S. Wenger, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**, 4903–4920.
10. D.M. Arias-Rotondo and J.K. McCusker, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2018, DOI: 10.1002/9783527674145.ch1, pp. 1–24.
11. G. Auböck and M. Chergui, *Nat. Chem.*, 2015, **7**, 629–633.
12. J.E. Monat and J.K. McCusker, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 4092–4097.
13. Y. Liu, T. Harlang, S.E. Canton, P. Chábera, K. Suárez-Alcántara, A. Fleckhaus, D.A. Vithanage, E. Göransson, A. Corani, R. Lomoth, V. Sundström and K. Wärnmark, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 6412–6414.
14. K.S. Kjær, N. Kaul, O. Prakash, P. Chábera, N.W. Rosemann, A. Honarfar, O. Gordivska, L.A. Fredin, K.-E. Bergquist, L. Häggström, T. Ericsson, L. Lindh, A. Yartsev, S. Styling, P. Huang, J. Uhlig, J. Bendix, D. Strand, V. Sundström, P. Persson, R. Lomoth and K. Wärnmark, *Science*, 2019, **363**, 249–253.
15. P. Chábera, Y. Liu, O. Prakash, E. Thyrhaug, A.E. Nahhas, A. Honarfar, S. Essén, L.A. Fredin, T.C.B. Harlang, K.S. Kjær, K. Handrup, F. Ericson, H. Tatsuno, K. Morgan, J. Schnadt, L. Häggström, T. Ericsson, A. Sobkowiak, S. Lidin, P. Huang, S. Styling, J. Uhlig, J. Bendix, R. Lomoth, V. Sundström, P. Persson and K. Wärnmark, *Nature*, 2017, **543**, 695–699.
16. P. Chábera, L. Lindh, N.W. Rosemann, O. Prakash, J. Uhlig, A. Yartsev, K. Wärnmark, V. Sundström and P. Persson, *Coord. Chem. Rev.*, 2021, **426**, 213517.
17. S. Kronenberger, R. Naumann, C. Förster, N.R. East, J. Klett and K. Heinze, *Nat. Commun.*, 2025, **16**, 7850.
18. P. Herr, C. Kerzig, C.B. Larsen, D. Häussinger and O.S. Wenger, *Nat. Chem.*, 2021, **13**, 956–962.
19. S. Kronenberger, R. Naumann, C. Förster, J. Klett, D. Schollmeyer, L.M. Carrella, E. Rentschler and K. Heinze, *Nat. Chem.*, 2026, DOI: 10.1038/s41557-026-02193-8.
20. N.R. East, R. Naumann, C. Förster, C. Ramanan, G. Diezemann and K. Heinze, *Nat. Chem.*, 2024, **16**, 827–834.
21. P. Gütlich, A.B. Gaspar and Y. Garcia, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 342–391.