

분자 촉매를 이용한 인공광합성

Molecular Catalysts for Artificial Photosynthesis

황동렬 | Dong Ryeol Whang

Department of Advanced Materials, Hannam University,
1646, Yuseong Daero, Yuseong Gu, Daejeon 34054, Korea
E-mail: whang@hnu.kr

1. 서론

“자연은 약 34억 년간 광합성을 발전시켜 왔으며, 이를 위해 분자 촉매 시스템을 선택하였다.”

지구상의 생명체가 필요로 하는 영양분 생산의 99%는 천연광합성(natural photosynthesis)이 담당하고 있다. 천연광합성은 빛 에너지인 태양광을 이용하여 물, 이산화탄소 등의 무기물을 탄수화물과 같은 고에너지 유기물로 변환한다. 광합성 자가영양생물은 약 34억 년 동안 이러한 기전을 발전시켜 왔으며, 그 과정에서 자연은 분자 촉매 시스템을 선택하였다. 광합성을 수행하는 광계(photosystem)는 수십 종의 단백질과 보조인자(cofactor)들이 적재적소에 배치되어 광합성에 필요한 광화학 과정들이 용이하게 이루어지도록 유도한다. 광계의 작동 원리는 결정학과 분광학적인 기법을 통해 매우 자세히 연구가 되었으며,¹⁻³ 누적전하이동, 광조절, 자가치유, 동화 등은 광합성 자가영양생물들이 효율적이며 지속적으로 영양분을 생산하기 위한 중요한 기전들로 밝혀졌다.⁴

인공광합성(artificial photosynthesis)은 이러한 천연광합성의 광화학 기전을 모사하여 탄수화물 대신 수소, 메탄, 메탄올, 포름산 등 인류가 필요로 하는 연료 혹은 고부가가치 화합물을 생산하는 것을 목표로 한다(그림 1). 아르메니아계 이탈리아 화학자인 자코모 루이지 치아미치안(Giacomo Luigi Ciamician)이 1912년에 인공광합성의 개념을 처음 제시한 지 100여 년이 지난 지금,⁵ 인공광합성은 화석연료의 사용으로부터 기인하는 에너지 문제와 기후변화를 해결할 수 있는 녹색기술로 평가되어 전세계적으로 활발한 연구가 이루어지고 있다. 특히 광계의 복잡한 단백질 구조를 모사하여 광화학 시스템을 공유결합/초분자화학을 통해 분자 수준에서 구현하는 것은 인공광합성 연구에서 매우 도전적이고 중요한 과제이다. 본 총설에서는 분자 촉매의 장점과 역사에 대한 소개와 함께 인공광합성을 위한 분자 촉매 개발의 최근 도전들을 소개하고, 앞으로의 연구 방향을 제시하고자 한다.

2. 본론

2.1 분자 촉매의 장점

분자 촉매는 일반적으로 기질이 배위하여 활성 부위로 작용하는 중심 금속과 전자구조를 결정하는 리간드로 이루어진 금속 착체로 구성된다. 이러한 구조는 다음과 같이 다양한 장점을 제공한다.

Author



황동렬

2003 서울대학교 재료공학부 (학사)
2008 서울대학교 재료공학부 (석사)
2014 서울대학교 재료공학부 (박사)
2014-2016 서울대학교 재료공학부 (Post-Doc.)
2016-2019 Johannes Kepler University (오스트리아) 물리화학과 조교수
2020-현재 한남대학교 신소재공학과 조교수

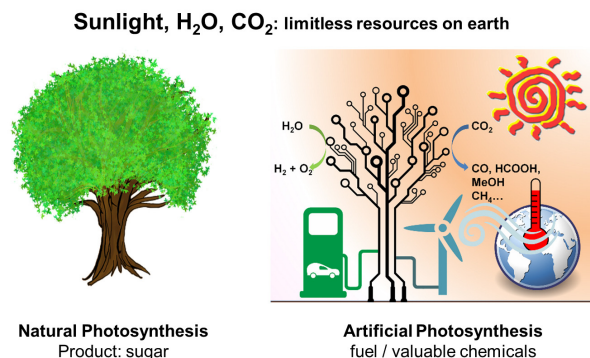


그림 1. 천연광합성과 인공광합성 비교 모식도.

잘 정의된 분자 구조, 활성 부위와 작동 기전. 분자들은 균질용액 또는 고체 상태에서 열역학적 평형을 이루며, 그 구조는 결정학 및 분광학적 방법으로 쉽게 분석이 가능하다. 분자 촉매의 활성 부위 역시 잘 정의되기 때문에 촉매의 작동 기전을 밝히는 것이 용이하다. 일반적으로 핵자기공명 분광법(nuclear magnetic resonance, NMR), 분광전기화학(spectroelectrochemistry), UV-Vis-IR 분광법, 전자스핀 공명(electron spin resonance, ESR) 분석과 같은 실험 기법을 통해 이러한 분석이 가능하다.

분자 구조 조절의 용이성. 화학 합성법을 통한 분자 촉매의 구조 조절이 용이하다. 특히 조합화학(combinatorial chemistry) 기법을 통해 실험실 스케일에서 저비용, 저인력으로 다양한 구조의 분자 촉매를 합성 및 평가할 수 있다. 또한 분자의 전자적 구조와 이에 따른 물리적, 화학적 물성이 계산화학을 통해 예측이 가능하기 때문에 합리적인 분자 촉매 설계가 가능하다.

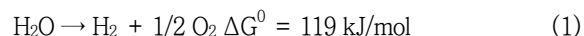
활성 부위 개수의 극대화. 표면반응에 국한되는 무기물 촉매와는 달리 분자 촉매 시스템은 분자 하나하나의 활성 부위가 반응에 참여하므로 촉매 활성을 극대화할 수 있다. 따라서 분자 촉매에 기반한 인공광합성 시스템의 활성은 촉매가 추가된 양에 비례하여 증가할 수 있다.

촉매의 고유활성 조절의 용이성. 촉매의 양을 증가시켜 인공광합성 시스템의 성능을 높이는 방법은 기질과 생성물의 질량 이송(mass transport)에 의해 제한된다. 하지만 분자 촉매는 분자 디자인에 따라 촉매 고유활성을 개선할 수 있으며, 이는 일반적으로 질량 이송에 영향을 받지 않으므로, 인공광합성 시스템의 성능을 극대화할 수 있다. 촉매의 양을 증가시킴에 따라 세 자릿수 정도의 성능 향상을 유도할 수 있는 반면, 고유 촉매 활성 조절을 통해서만 열 자릿수까지의 성능 향상이 가능함이 보고되었다.⁶

2.2 분자 촉매의 평가 요소

광 흡수 (light absorption). 인공광합성은 빛 에너지를 화

학 에너지로 변환하는 과정이다. 따라서 가장 첫 단계인 광 흡수 능력은 인공광합성 시스템에 있어 필수적인 요구사항이다. 높은 흡광계수를 가져야 할 뿐 아니라, 적절한 광여기 에너지를 가져야 흡열 과정인 인공광합성을 수행할 수 있다. 가장 간단한 물 분해의 경우 표준자유에너지 변화가 119 kJ/mol이며(식 (1)), 이를 빛의 파장으로 환산하면 약 1,000 nm에 해당한다. 이론적으로는 적외선에 해당하는 1,000 nm의 에너지로도 물을 분해할 수 있지만, 실제로는 활성화 에너지, 다단계 전하 이동에 따른 에너지 손실 등으로 인해 가시광선에 해당하는 에너지를 필요로 한다.



전환 수(turnover number, TON). 촉매 반응이 당량 반응과 구분되는 가장 큰 특징은, 전환을 하는 것이다. 전환 수는 촉매 분자 하나가 촉매활성을 잃어버리기 전까지 수행할 수 있는 촉매 과정의 수로 정의되며, 촉매의 안정성과 직접적인 연관성을 가진다. 전환 수는 인공광합성 시스템의 수명, 운용 비용과 직접적으로 관련이 되는 중요한 평가 요소이다. 효소학에서는 효소가 단위시간에 기질을 얼마나 변환시키는지에 대한 척도를 나타내는 용어으로써, 촉매화학과는 다른 의미로 사용하기 때문에 주의하여 구분하여야 한다.

전환 빈도(turnover frequency, TOF). 촉매 과정이 얼마나 빨리 진행되는지에 대한 반응속도론적인 척도로서, 전환 수를 단위시간으로 나눈 값을 의미한다. 분자 촉매 시스템이 비활성화 되는 주요 요인은, 감광제 혹은 촉매의 광여기, 산화, 환원 상태에서 이들이 분해되거나 비가역적인 화학반응을 함으로써 촉매 활성을 잃어버리는 것이다. 높은 전환 빈도를 가진 촉매 시스템은 이러한 불안정한 상태들로부터 빠르게 안정한 기저상태로 돌아갈 수 있다는 것을 의미하기 때문에, 일반적으로 전환빈도가 높은 인공광합성 시스템은 높은 전환 수를 보여준다(그림 2).

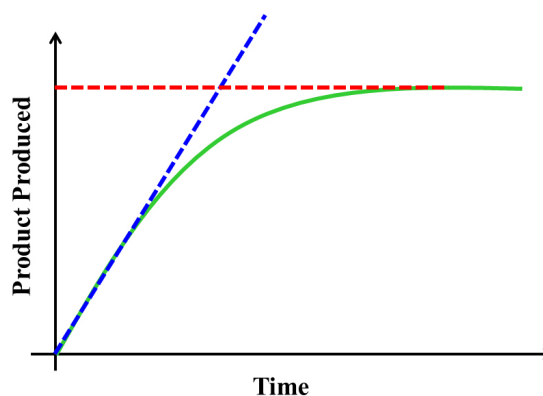


그림 2. 인공광합성의 동역학적 생성물 생산 곡선(초록 실선)과 전환 수(빨강 점선), 전환 빈도(파랑 점선).

선택성(selectivity). 물을 수소와 산소로 분해하는 과정과는 달리, 이산화탄소 환원은 다양한 생성물이 생길 수 있다(표 1). 이는 목표로 하는 생성물에 대한 촉매 효율을 떨어뜨리는 요인일 뿐 아니라, 다양한 생성물을 분리하기 위해 추가적인 에너지가 투입되어야 하기 때문에 운용 비용 측면에서도 중요한 문제이다. 특히 양성자 결합 이산화탄소 환원과정은 양성자 환원에 따른 수소 생산과 경쟁하며, 많은 경우 수소가 주 생성물로 만들어지기 때문에, 이를 제어할 수 있는 분자설계가 매우 중요하다.

2.3 분자 촉매에 기반한 인공광합성 개발 전략

인공광합성은 합성화학, 광화학, 전기화학, 분석화학, 소자물리 등의 다학문분야 협력 연구이다. 따라서 인공광합성을 위한 분자 촉매 개발은 여러 단계에 걸친 전략적인 접근이 필요하다.

2.3.1 감광제 개발

흡광은 광합성에서 가장 먼저 일어나는 과정이다. 따라

표 1. 이산화탄소 환원과 양성자 환원

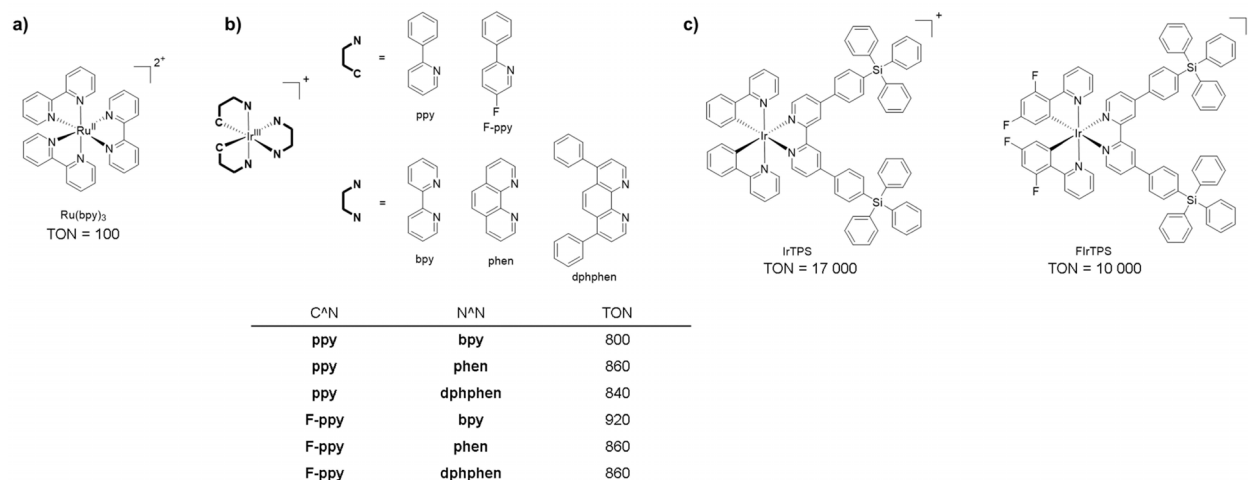
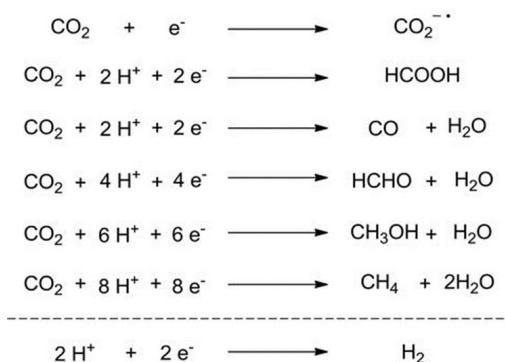


그림 3. a) Ru(bpy)₃, b) 버나드 그룹, c) 박수영 교수 그룹에서 보고한 이리듐(III) 감광제의 구조 및 수소 생산 성능.

서 빛을 흡수하여 이를 효율적으로 전기/화학 에너지로 변환하는 감광제의 개발은 인공광합성 연구에서 매우 중요하다. 루테튬(II) 폴리피리딜 착체는 역사적으로 가장 많은 연구가 된 감광제이다.^{7,8} 대표적인 루테튬 기반 감광제인 Ru(bpy)₃는 높은 가시광 흡수($\lambda_{\text{abs,max}} \sim 450 \text{ nm}$)와 마이크로초에 달하는 긴 상온 인광 수명을 가지므로 인공광합성을 위한 감광제로 널리 연구가 되었다(그림 3a).⁹ 하지만 낮은 삼중항 금속 중심(³MC) 여기 상태 에너지로 인해 리간드 조절에 의한 광학 특성 조절이 어렵다는 한계를 보여주었다.¹⁰ 이를 극복하기 위한 노력 중 하나로, 2005년 슈테판 버나드(Stefan Bernhard) 그룹에 의해 이리듐(III) 폴리피리딜 착체에 기반한 감광제의 우수성이 보고된^{11,12} 이후 다양한 구조의 이리듐(III) 감광제 연구가 진행되었다. 특히 버나드 그룹은 조합화학을 통한 리간드 합성으로 수십 종의 이리듐(III) 감광제를 합성하여 감광제의 구조-촉매활성간 연관성을 밝히는 데 기여하였다(그림 3b).^{13,14} 박수영 교수 연구팀 또한 조합화학적 접근법을 통해 다양한 이리듐(III) 감광제를 보고하였으며, 특히 광산화/환원과정 중 일어나는 가용매 분해를 통한 리간드 분리를 막아줌으로써 광촉매의 수명을 획기적으로 향상시킬 수 있는 분자 설계를 보고하였다(그림 3c).¹⁵

루테튬(II), 이리듐(III)과 같은 귀금속에 기반한 감광제는 높은 촉매 활성을 보여주지만, 높은 가격으로 인해 대량화하여 실생활에 적용하는 데 어려움이 있다. 따라서 이들을 비귀금속으로 대체하기 위한 시도가 보고되고 있다.^{16,17} 최근 마티아스 벨러(Matthias Beller) 그룹에서는 구리(I) 다이포스핀 다이아민 착체([Cu^I(P[∞]P)(N[∞]N)]⁺)를 감광제로 이용하여 1,330의 수소 생산 전환 수를 보여주어,¹⁸⁻²⁰ 인공광합성을 위한 감광제로써의 가능성을 보여주었다(그림 4좌). 박수영 교수팀에서는 구리(I) 착체의 정밀 리간드 개

질을 통해 19,000의 수소 생산 전환 수를 기록함으로써,²¹ 귀금속 착체와 비교할만 한 촉매활성을 보고하였다(그림 4우).

2.3.2 양성자 환원 촉매

백금은 양성자 환원 수소생산에 있어 높은 촉매활성과 선택성으로 인해 수전해기, 연료전지 등에서 널리 사용되고 있는 금속 촉매이다. 일본 규슈대학의 켄 사카이(Ken Sakai) 그룹은 다년간 백금(II) 착체에 기반한 양성자 환원 분자 촉매를 개발하였다(그림 5a).²²⁻²⁶ 특히 사카이 그룹은 백금(II) 폴리피리딜 착체에 연속된 광유발 전자 전달(repeated photon induced electron transfer)이 가능한 비올로젠 작용기를 도입하여 기존의 백금(II) 촉매와 비교하여 한 자릿수 내지 두 자릿수의 전환수 향상을 유도할 수 있는 리간드 디자인 전략을 보고하였다(그림 5b). 박수영 교수 그룹에서는 천연 광합성의 누적 전자 이동을 모티브로

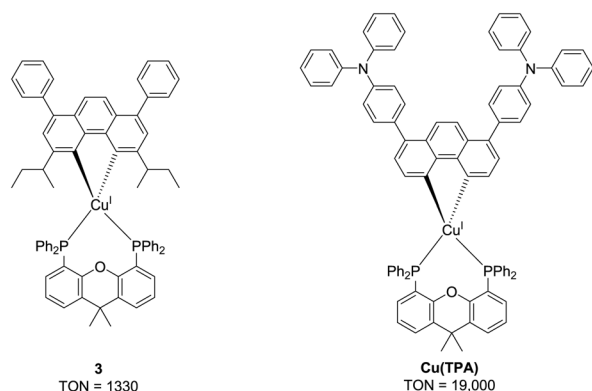


그림 4. 비금속 [Cu(P^P)(N^N)]⁺ 광촉매의 분자구조와 수소 생산 전환 수.

하여 백금(II) 촉매에 다전자 저장이 가능한 리간드를 도입함으로써 510,000에 달하는 높은 전환 수를 기록하였다(그림 5c).²⁷

2.3.3 이산화탄소 환원 촉매

1980년대 장마리 렌(Jean-Marie Lehn)과²⁸⁻³⁰ 토마스 메이어(Thomas J. Meyer)에³¹ 의해 레늄(I) 카보닐 다이아민 착체(그림 6좌)를 이용한 광촉매 이산화탄소 환원이 보고된 후 이를 이용한 광촉매/전기촉매 이산화탄소 환원 시스템이 심도 있게 연구되었다.³²⁻³⁴ 레늄(I)은 80%에 달하는 높은 패러데이 효율, 일산화탄소 생성에 대한 높은 선택성을 가지는 장점이 있지만, 다중 전하 축적에 의한 리간드 분해 및 다이머 형성으로 인해 이산화탄소 환원 성능을 잃어버리는 것이 단점으로 지적되었다. 니야지 세다 사리치프치(Niyazi Serdar Sariciftci) 그룹에서는 다이아민 리간드의 파이 시스템을 확장함으로써 다전자 환원에도 안정한 레늄(I) 착체를 합성하여 76%의 높은 패러데이 효율과 230의

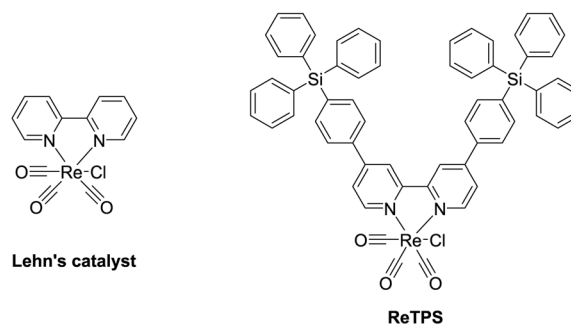


그림 6. 렌(좌)과 사리치프치 그룹(우)의 레늄(I) 이산화탄소 환원 촉매.

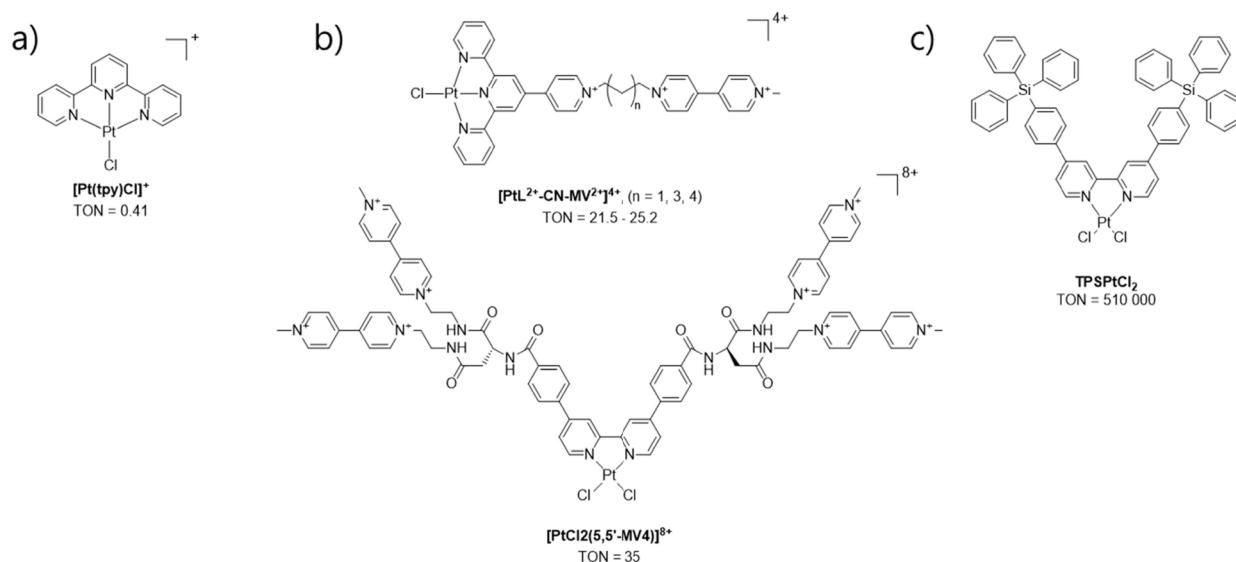


그림 5. a) 백금(II) 폴리피리딜 촉매, b) 비올로젠을 포함한 백금(II) 촉매, c) 다전자 저장이 가능한 백금(II) 촉매의 분자구조 및 수소생산 성능.

전환 수를 보고하였다(그림 6우).³⁵

코발트(II), 니켈(II), 망간(I) 착체와 같은 비귀금속을 이용한 이산화탄소 환원 촉매 개발을 위한 노력도 많이 있었으나, 아직 촉매활성과 선택성 측면에서 레늄(I) 착체보다는 낮은 성능을 보여주고 있다.³⁶⁻³⁸ 특히 이산화탄소 환원은 양성자 환원에 의한 수소 생산과 경쟁하기 때문에, 촉매 반응 과정에서 양성자보다 이산화탄소를 효과적으로 결합할 수 있는 반응 사이트를 구성하는 것이 분자설계에서 핵심적인 요소이다.

2.3.4 분자 촉매의 고정

인공광합성은 감광제, 전자 셔틀, 산화/환원 촉매, 전해질 등으로 이루어진 다중 성분 시스템이며 생성물 또한 다양하게 발생한다. 따라서 목표 생성물을 분리하고, 촉매를 회수하는 과정을 용이하게 하기 위해서 분자 촉매를 비용해성 지지체에 고정하는 것은 실용화 측면에서 매우 중요하다. 또한 분자 촉매를 튼튼한 지지체에 고정함으로써 분자 촉매의 광분해/전기분해에 대한 안정성을 높일 수 있다. 일반적으로 분자 촉매를 고정하면 지지체로부터 받는 입체장애로 인해 기질의 촉매의 활성 사이트에 대한 접근성이 낮아지고 반응물의 제거가 방해되므로, 이를 방지하기 위해 기질과 생성물이 자유롭게 드나들 수 있는 채널을 가진 지지체를 선택하는 것이 바람직하다.

금속유기구조체(metal-organic framework, MOF)는 다공성 구조를 가지며 기능기 도입이 용이한 특징으로 인해 분자 촉매를 고정하는 지지체로써 많은 연구가 되었다.³⁹⁻⁴³ 특히 분자 촉매를 물에서 안정한 MOF에 고정시킴으로써 균질 용액 대조군과 비교하여 전환 수가 비약적으로 향상됨이 보고되었다.⁴⁴⁻⁴⁵ 박수영 교수 연구팀은 MOF를 자가치유가 가능한 플랫폼으로 디자인하여 이리듐(III) 감광제와 백금(II) 촉매가 가지고 있는 본질적인 광분해 문제를 해결하여 지속적인 광조사 조건에서 일주일 이상 전환 빈도를 유지하는 광촉매 물분해 시스템을 보고하였다(그림 7).⁴⁶

카본나노튜브는 높은 물리적 강도와 전기전도도를 가지며, 튜브 형태의 구조가 기질과 생성물을 전달할 수 있는 통

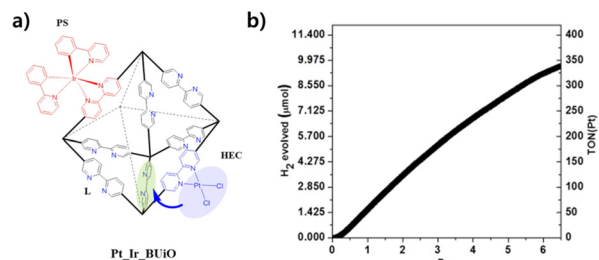


그림 7. (a) 자가치유가 가능한 MOF의 개념도와 (b) 수소 생산 반응속도 커브.

로 작용할 수 있어 분자촉매의 고정에 적합하다. 사이드라야티 그룹은 철(III) 포르피린 촉매를 다층카본나노튜브에 공유결합을 통해 부착함으로써 350 °C까지 안정한 촉매를 합성하였고, 이를 이용해 설파이드와 페놀 유도체들의 산화를 보고하였다(그림 8a).^{47,48} 황동렬 교수 연구팀은 단층카본나노튜브에 고리 형태의 안트라퀴논 유도체를 로택세인(rotaxane) 형태로 고정하여 산소 환원 과산화수소 생산 촉매 시스템을 구성하였다.⁴⁹ 이는 분자 촉매를 기계적으로 카본나노튜브에 공유결합이 아닌 기계적으로 결합함으로써, 촉매 분자의 전자 구조에 영향을 주지 않아 촉매의 고유한 성질을 유지하면서 효과적으로 지지체에 분자 촉매를 고정을 할 수 있는 새로운 방법을 제시하였다.

다공성 실리카인 MCM에 티타늄을 도핑한 Ti-MCM은 자외선 조사를 통해 이산화탄소를 환원시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.^{50,51} 압둘 무타립(Abdul Mutalib) 연구팀은 감광제인 구리(II) 테트라페닐포르피린을 Ti-MCM-48에 도핑하여 가시광선 조사를 통해 이산화탄소를 메탄올로 전환하는 광촉매 시스템을 보고하였다(그림 9).⁵²

3. 결론 및 전망

본 총설에서는 인공광합성을 위한 분자 촉매 시스템의 개발과 이들을 지지체에 고정하는 최근의 연구 내용들을 살펴해보았다. 특히, 최근 10년간 천연 광합성의 다양한 기전들을 모사한 정밀 리간드/지지체 설계를 바탕으로 촉매의 고유활성이 3-4 자릿수가 향상되는 성과가 있었다. 이러한 촉

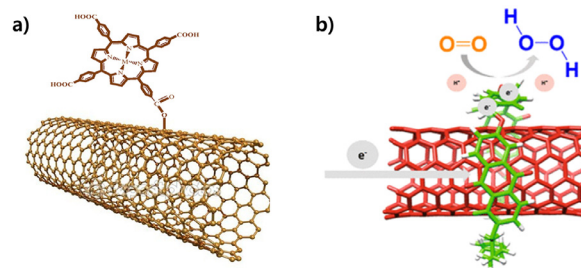


그림 8. (a) 카본나노튜브에 공유결합으로 고정된 철(III) 포르피린 촉매, (b) 카본나노튜브에 로택세인 형태로 결합된 안트라퀴논 촉매.

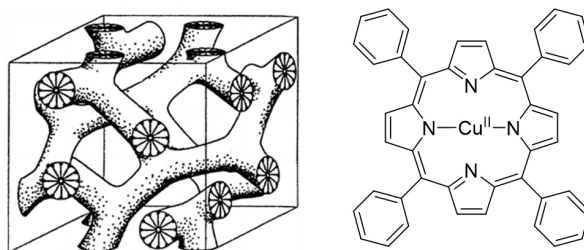


그림 9. MCM-48(좌)와 구리(II) 테트라페닐포르피린(우)의 구조.

매 시스템을 바탕으로 실생활과 산업에 적용이 가능한 인공 광합성 시스템을 구현하기 위해서 과학기술적 측면에서 해결해야 할 과제들이 있다.

규모 확장성(scalability). 현재 실험실 레벨에서 연구가 되고 있는 인공광합성을 실생활에 적용하기 위해서는 촉매의 가격 절감, 전극 대형화 기술이 뒷받침되어야 한다. 또한 이산화탄소 환원에 있어서 대기중에 있는 약 420 ppm 정도의 농도는 너무 낮기 때문에 촉매 시스템에 직접 적용하기에는 적합하지 않으며, 공장이나 화력발전소와 같은 곳의 굴뚝에서 고농도의 이산화탄소를 대량으로 포집하여 사용할 수 있는 방안이 필요하다.

생성물 분리 기술. 본문에서 언급하였듯이 인공광합성은 다중 성분 시스템이며, 생성물 또한 최소 두 종 이상으로 구성되어 있다. 따라서 목표로 하는 생성물을 작은 에너지를 사용하여 촉매 시스템으로부터 분리하는 기술이 필수적이다. 물 분해의 경우에는 생성물인 수소와 산소가 모두 기체이기 때문에, 두 분자의 크기 차이에 기반한 기체 분리막을 통해 분리하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이산화탄소 환원의 경우는 생성물에 따라 다른 접근법이 필요하다. 생성물이 수소와 일산화탄소에 한정되는 경우에는 혼합물을 분리하는 과정 없이 합성가스(syngas)로써 2차 공정을 통해 합성 경유, 메탄, 메탄올 등을 제조하는 원료로 사용할 수 있다. 생성물이 포름산, 메탄올 등 액체인 경우에는 유기 용매가 아닌 물에서 작동하는 촉매 시스템을 구성함으로써 분리를 용이하게 할 수 있다.

인공광합성은 흥미로우면서도 매우 도전적인 연구 분야이다. 다제간의 협력을 통해 남아있는 과제들을 해결하고, 동시에 사회, 정책, 경제 분야에서 인공광합성의 중요성을 공감하는 것이 필요하다. 이를 통해 인공광합성 기술이 더욱 성숙되어 생활 및 산업에서 이용이 가능해지면, 인류가 직면하고 있는 환경과 에너지 문제의 해결에 기여할 수 있을 것이다.

참고문헌

- H. Dau and M. Haumann, *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 273 (2008).
- M. Haumann, P. Liebisch, C. Müller, M. Barra, M. Grabolle, and H. Dau, *Science*, **310**, 1019 (2005).
- J. P. McEvoy and G. W. Brudvig, *Chem. Rev.*, **106**, 4455 (2006).
- D. Whang and D. H. Apaydin, *ChemPhotoChem*, **2**, 148 (2018).
- G. Ciamician, *Science*, **36**, 385 (1912).
- Z. W. Seh, J. Kibsgaard, C. F. Dickens, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, and T. F. Jaramillo, *Science*, **355**, eaad4998 (2017).
- J. -M. Lehn and J. P. Sauvage, *Nouv. J. Chim.*, **1**, 449 (1977).
- A. Moradpour, E. Amouyal, P. Keller, and H. Kagan, *Nouv. J. Chim.*, **2**, 547 (1978).
- A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, and A. Von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.*, **84**, 85 (1988).
- K. Kalyanasundaram, *Photochemistry of Polypyridine and Porphyrin Complexes*, Academic Press, New York, p 105 (1992).
- M. S. Lowry, J. I. Goldsmith, J. D. Slinker, R. Rohl, and R. A. Pascal, G. G. Malliaras, and S. Bernhard, *Chem. Mater.*, **17**, 5712 (2005).
- J. I. Goldsmith, W. R. Hudson, M. S. Lowry, T. H. Anderson, and S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7502 (2005).
- E. D. Cline, S. E. Adamson, and S. Bernhard, *Inorg. Chem.*, **47**, 10378 (2008).
- E. D. Cline and S. Bernhard, *Chimia*, **63**, 709 (2009).
- D. R. Whang, K. Sakai, and S. Y. Park, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11612 (2013).
- J. Dong, M. Wang, X. Li, L. Chen, Y. He, and L. Sun, *ChemSusChem*, **5**, 2133 (2012).
- T. M. McCormick, B. D. Calitree, A. Orchard, N. D. Kraut, F. V. Bright, M. R. Detty, and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 15480 (2010).
- S. -P. Luo, E. Mejia, A. Friedrich, A. Pazidis, H. Junge, A. -E. Surkus, R. Jackstell, S. Denurra, S. Gladiali, S. Lochbrunner, and M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 419 (2013).
- E. Mejía, S. -P. Luo, M. Karnahl, A. Friedrich, S. Tschierlei, A. -E. Surkus, H. Junge, S. Gladiali, S. Lochbrunner, and M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **19**, 15972 (2013).
- A. J. J. Lennox, S. Fischer, M. Jurrat, S. -P. Luo, N. Rockstroh, H. Junge, R. Ludwig, and M. Beller, *Chem. Eur. J.*, **22**, 1233 (2016).
- J. Kim, D. R. Whang, and S. Y. Park, *ChemSusChem*, **10**, 1883 (2017).
- S. Lin, K. Kitamoto, H. Ozawa, and K. Sakai, *Dalton Trans.*, **45**, 10643 (2016).
- K. Kitamoto and K. Sakai, *Chem. Commun.*, **52**, 1385 (2016).
- K. Kitamoto and K. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 4618 (2014).
- M. Kobayashi, S. Masaoka, and K. Sakai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7431 (2012).
- M. Kobayashi, S. Masaoka, and K. Sakai, *Dalton Trans.*, **41**, 4903 (2012).
- D. R. Whang and S. Y. Park, *ChemSusChem*, **8**, 3204 (2005).
- J. Hawecker, J. -M. Lehn, and R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 536 (1983).
- J. Hawecker, J. -M. Lehn, and R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 328 (1984).
- J. Hawecker, J. -M. Lehn, and R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, **69**, 1990 (1986).
- B. P. Sullivan and T. J. Meyer, *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1244 (1984).

32. A. Zhanaidarova, S. C. Jones, E. Despagne-Ayoub, B. R. Pimentel, and C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 17270 (2019).
33. A. Zhanaidarova, A. L. Ostericher C. J. Miller, S. C. Jones, and C. P. Kubiak, *Organometallics*, **38** 1204 (2019).
34. R. Francke, B. Schille, and M. Roemelt, *Chem. Rev.*, **118**, 4631 (2018).
35. D. R. Whang, D. H. Apaydin, S. Y. Park, and N. S. Sariciftci, *J. Catalysis*, **353**, 191 (2018).
36. C. Finn, S. Schnittger, L. J. Yellowlees, and J. B. Love, *Chem. Commun.*, **48**, 1392 (2012).
37. A. Taheri and L. A. Berben, *Chem. Commun.*, **52**, 1768 (2016).
38. Y. Yamazaki, H. Takeda, and O. Ishitani, *Photoch. Photobio. C*, **25**, 106 (2015).
39. K. Manna, T. Zhang, and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6566 (2014).
40. K. Manna, T. Zhang, F. X. Greene, and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2665 (2015).
41. J. M. Falkowski, T. Sawano, T. Zhang, G. Tsun, Y. Chen, J. V. Lockard, and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5213 (2014).
42. H. Fei and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2191 (2015).
43. H. Fei, J. Shin, Y. S. Meng, M. Adelhardt, J. Sutter, J. K. Meyer, and S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 4965 (2014).
44. C.-C. Hou, T.-T. Li, S. Cao, Y. Chen, and W.-F. Fu, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 10386 (2015).
45. S. Pullen, H. Fei, A. Orthaber, S. M. Cohen, and S. J. Ott, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 16997 (2013).
46. D. Kim, D. R. Whang, and S. Y. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 8698 (2016).
47. S. Rayati and F. Nejabat, *Chimie*, **20**, 967 (2017).
48. S. Rayati, P. Jafarzadeh, and S. Zakavi, *Inorg. Chem. Commun.*, **29**, 40 (2013).
49. D. Vielend, M. Vera-Hidalgo, H. Seelajaroen, N. S. Sariciftci, 50. M. Anpo, H. Yamashita, Y. Ichihashi, and Y. Fujii, M. Honda, *J. Phys. Chem.*, **B 101**, 2632 (1997).
51. H. W. N. Slamet, E. Purnama, K. Riyani, and J. Gunlazuardi, *World Appl. Sci. J.*, **6**, 112 (2009).
52. S. Nadeem, A. Mumtaz, M. Mumtaz, M. I. Abdul Mutalib, M. S. Shaharun, and B. Abdullah, *J. Mol. Liquids*, **272**, 656 (2018).