

가시광선 광촉매를 이용한 라디칼 반응의 최신 연구 동향

Recent Advances in Visible-Light Photocatalyzed Radical Reactions

김세건¹ · 한상일² | Saegun Kim · Sangil Han

¹College of Pharmacy, Sookmyung Women's University, Cheongpa-ro 47-gil 99, Yongsan-gu, Seoul 04312, Korea

²Department of Innovative Pharmaceutical Sciences, Kyungpook National University 80, Daehak-ro, Buk-gu, Daegu 41566, Korea
E-mail: saegunkim@sookmyung.ac.kr, sangil.han@knu.ac.kr

1. 서론

지난 한 세기 동안 광화학은 유기화학 분야에서 기존에는 접근이 어려웠던 다양한 전환 반응의 개발을 가능하게 하며, 학문적 진보에 크게 기여해 왔다. 광촉매 반응(photocatalysis)은 에너지 전달, 단일 전자 전달(single-electron transfer, SET) 등 여러 반응 경로를 포함하며, 이러한 기전을 통해 광자 에너지를 유효한 화학 에너지로 변환한다. 최근에는 이러한 광촉매 반응의 대표적 기전으로 광학활성 촉매(photoredox catalysis)가 광산화환원 촉매(photoredox catalysis)로 제시되었고, 유기화학 분야에서 빠르게 도입되어 폭넓게 활용되고 있다. 광학활성 촉매는 광흡수에 의해 들뜬 상태로 전이된 촉매가 유기물 또는 금속 유기 화합물로부터 전자를 제거하거나 제공함으로써 단일 전자 전달 이동(SET)을 유도하는 반응 경로를 기반으로 한다.¹ 이와 같은 SET 과정을 통해 온화한 조건에서 고활성 라디칼 중간체를 형성할 수 있으며, 빛과 광촉매 없이는 작용하지 않는 비활성 촉매를 선택적으로 활성화시킬 수 있는 특징이 있다. 최근 유기합성에서 널리 사용되고 있는 대표적인 광촉매는 무기합성 분야에서 물 분해, 이산화탄소 환원, 태양전지 소재 개발 등의 목적을 위해 고안된 금속-폴리피리딜 복합체(metal-polypyridyl complexes) 및 유기 염료들이다.² 광학활성 촉매를 유기 화학 결합 형성에 적용한 초기의 연구가 일부 존재하지만, 광촉매 시스템이 본격적으로 유기합성 분야에서 주류 반응으로 자리 잡은 것 많은 연구가 이루어지고 있는 것은 비교적 최근의 일이다. 특히, MacMillan 연구실팀을 비롯하여 Yoon and Stephenson 연구팀이 거의 동시에 비슷한 시기에 발표한 연구들은 이 분야에 대한 관심을 촉발하는 계기가 되었다. 이후 10여 년간 다양한 연구 그룹들이 광산화환원 촉매를 활용한 유기합성법을 개발하였으며, 최근 국제 화학 학술지에서 “photoredox catalysis” 관련 논문은 700편 이상에 이르는 것으로 확인할 수 있다.³⁻⁵ 광촉매 시스템을 이용한 연구의 빠르고 광범위한 연구개발은 들뜬 상태로 전이된 금속-폴리피리딜 복합체 및 유기 염료들이 갖는 독특한 전자적 특성에 대한 인식에서 기인한다. 일반적인 유기분자들이 흡수하지 않는 낮은 에너지의 가시광선 영역(visible light)에서 선택적 광전이상태(selective photoexcitation)가 가능하다는 점은 이들 색소 발색단(chromophore)의 선택적 반응성을 구현할 수 있게 한다. 특히 금속-폴리피리딜 복합체는 금속 중심의 비결합 오비탈로부터 리간드의 π 오비탈로 전자가 이동하는 금속-리간드 전하이동(metal to ligand charge transfer, MLCT)을 통해 들뜬 상태가 유도되며, 이어지는 계간 천전이(intersystem crossing)를 통해

Author



김세건

2016 가톨릭대학교 화학과 (학사)
2021 성균관대학교 약학과 (박사)
2022 University of Pennsylvania
화학과 (Post-Doc.)
2023 Princeton University 화학과
(Post-Doc.)
2024-현재 숙명여자대학교 약학과 조교수



한상일

2012 한국공학대학교 생명화학공학과 (학사)
2018 성균관대학교 약학과 (박사)
2022 Temple University 화학과
(Post-Doc.)
2023 TCG Greenchem Inc U.S.A.
의약화학팀 선임연구원
2024-현재 경북대학교 혁신신약학과 조교수

반응수명이 긴 삼중항 여기 상태(triplet excited state)로 전환된다. 이 들뜬 상태에서는 리간드 중심의 π 오비탈에는 고에너지 전자가 존재하고, 금속 중심에는 비결합 전자 오비탈(non-bonding orbital)이 존재하여, 촉매가 동시에 환원제와 산화제의 특성을 지니게 된다. 이와 같은 전자 구조는 새로운 반응성 개발에 있어 매우 유용한 전자적 특성으로 작용한다.

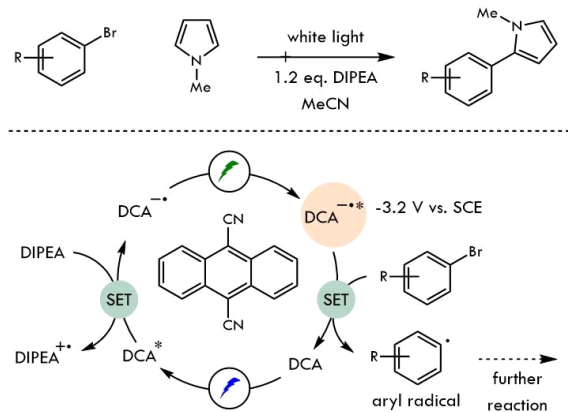
2. 광촉매를 이용한 최근 연구

2.1 높은 산화-환원 에너지의 광촉매

다양한 잠재적 유기반응 기질, 예를 들어 아릴 및 알킬 할라이드와 같은 물질들은 반응 활성화를 위해 매우 높은 환원 전위를 필요로 한다. 최근 연구에 따르면, 일반적인 유기 광감광제(photosensitizer)의 라디칼 음이온 상태는 빛의 조사 하에서 알칼리 금속 수준에 근접하는 강한 환원 전위를 발현할 수 있음이 입증되었다.^{6,7} 유사하게, 라디칼 양이온 촉매 역시 들뜬 상태에서 강한 산화력을 나타내는 전자 구조를 가질 수 있다.⁸ 이러한 라디칼 음이온을 중성 전구체로부터 효율적으로 생성하는 방법 중 하나는 전기화학 기반 광촉매법(electrochemically mediated photocatalysis)이다. 이 방법에서는 광촉매의 라디칼 음이온이 전극에서 먼저 생성된 후 광여기를 통해 반응성이 부여된다. 들뜬 상태의 라디칼 음이온은 중성 상태의 광촉매보다 훨씬 강력한 환원 전위를 발휘할 수 있으며, 예를 들어 9,10-디시아노안트라센(DCA)의 라디칼 음이온($DCA^{\bullet-}$)은 들뜬 상태에서 SCE 기준 -3.2 V에 달하는 환원 전위를 기록한다.⁹ Wangelin과 Pérez-Ruiz는 청색광 조사 및 DIPEA에 의한 환원적 소광을 통해 $DCA^{\bullet-}$ 를 광화학적으로 생성한 후, 이를 녹색광으로 추가 들뜨게 함으로써 $DCA^{\bullet-}$ 라는 고환원성 중간체를 형성하고, 이를 활용해 아릴 브로마이드의 $C(sp^2)$ -Br 결합을 효과적으로 절단한 선도적 연구를 보고 하였다(그림 1A).¹⁰ 이후 Lambert 연구팀과 Lin 연구팀은 동일한 라디칼 음이온을 전기화학적 방법으로 생성한 뒤, 유사한 광촉매 주기를 통해 반응을 유도할 수 있음을 확인 하였다. 생성된 아릴 라디칼은 용매로부터 수소 원자를 추출(hydrogen atom abstraction, HAT)함으로써 탈할로젠화(dehalogenation) 생성물을 형성하거나, 결합 반응(coupling reaction)에 활용될 수 있다(그림 1). 개방 껍질 라디칼 광촉매(open-shell radical photocatalyst)를 활용하는 광촉매 반응의 메커니즘 연구는, 이러한 들뜬 상태가 피코초(ps) 단위의 매우 짧은 수명을 가지므로, 확산 지배 반응(diffusion controlled reaction)이 일어나기 어렵다는 점을 지적해 왔다. 이에 따라, 많은 연구들은 기질과 라디칼 음이온 촉매 간의 전반적인 착물(radical anion-substrate complex) 형성을 통해 반응성이 유도된다고 제안하고 있으며,¹¹ 최근 Wenger 연구팀은 과도 흡수 분광법(transient absorption spectroscopy, TAS)을

통해 $DCA^{\bullet-}$ 가 초단수명의 상태에서도 기질과 착물을 형성함을 직접 입증하였다.¹² 이와 유사하게, 라디칼 양이온 촉매와 기질 간의 사전 결합(preassociation) 역시 Hauer 연구팀과 Barham 연구팀에 의해 보고되었으며,¹³ 이들은 $TpBPA^+$ 라디칼 양이온 촉매와의 상호작용을 TAS 및 정지상 ESR/UV 분광법을 통해 실험적으로 검증되었다.¹⁴ 폴리아렌계 퓨전 이미드 화합물(polyaromatic fused imides)인 페틸렌 디이미드(PDI)와 나프탈렌 모노이미드(NMI)는 중성 및 음이온 상태 모두에서 독특한 광촉매 특성을 나타낸다.^{15,16} 특히 PDI는 다광자 흡수(multiphoton absorption) 기반 반응에서 주로 활용되어 왔으며, NMI는 전기화학 기반 광촉매(electrochemical photoredox catalysis) 시스템에서 사용되고 있다(그림 1B). 이들 촉매는 탈할로젠화 및 C-C 결합 형성 반응에서 반응성이 보고되었지만,¹⁷ 정확한 반응 메커니즘은 여전히 명확하지 않으며 활발히 논의되고 있다.^{18,19} 예를 들어, PDI의 이중 청색광 흡수(dual blue-photon absorption) 메커니즘이 제안된 바

A. Example for a multiphoton absorption



B. Example for an electrochemically-mediated photocatalysis

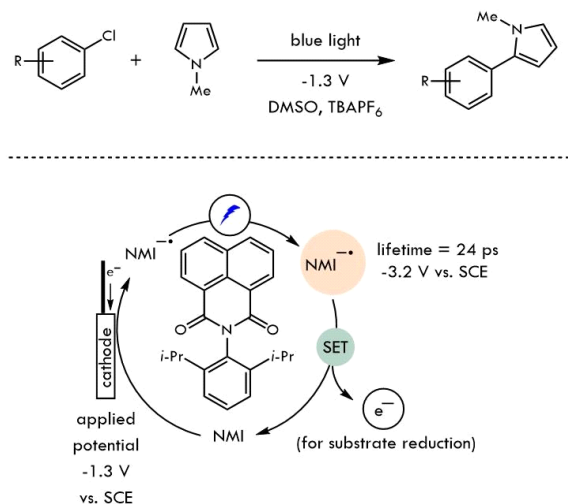


그림 1. (a) DCA를 이용한 다광자 흡수 반응기전 및 (b) NMI를 이용한 전기화학적 매개 광촉매 반응의 예시.

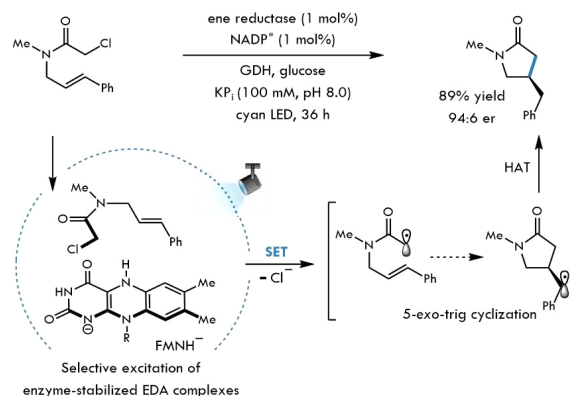
있으나, 청색광 조사와 환원적 소광을 통해 생성된 $\text{PDI}^{\bullet-}$ 는 청색 영역에서 흡수를 나타내지 않기 때문에 이 가설은 부정되고 있다. 일부 연구에서는 PDI의 분해 산물이 실제 반응성 촉매일 가능성을 제시하고 있으나, 이들의 성질과 반응 특성은 아직 명확히 규명되지 않았다. 특히 NMI 라디칼 음이온($\text{NMI}^{\bullet-}$)의 들뜬 상태에서의 반응성에 대한 Wickens 연구팀²⁰ 및 Barham 연구팀²¹의 초기 보고는 Nocera 연구팀에 의해 이의 가능성이 제기되었다. 그들은, 극히 짧은 수명을 가진 $\text{NMI}^{\bullet-}$ 보다는, 두 번 환원되고 양성자화된 Meisenheimer 착물 $\text{NMI}(\text{H})^-$ 가 훨씬 긴 수명을 가지며, 확산 지배 반응을 유도할 수 있는 실질적 반응종일 가능성을 제기하였다.²² 다만, $\text{NMI}(\text{H})^-$ 는 NaBH_4 를 환원제로 사용하거나, Wickens 연구팀의 조건보다 높은 전위에서 수행된 분광전기화학 실험을 통해 생성되었기 때문에, 두 연구 간 직접적인 비교는 어려움이 따른다. 마지막으로, Lambert 연구팀은 사이클로 프로페늄 이온(cyclopropenium ion)이 매우 높은 산화-환원 전위를 지니는 유기 반응 촉매로 활용될 수 있으며, 전기화학적 활성화와 가시광선 조사 결합을 통해 기능화가 가능함을 입증하였다. 이들은 이 기술을 통해 포화된 저분자 유기 화합물의 극적인 이산화 및 삼산화 반응(dioxygenation, trioxxygenation)을 구현하였다. 이러한 일련의 연구들은, 전기화학적 산화 또는 환원 후 빛을 이용한 활성화를 통해 라디칼 양이온 및 음이온을 생성하고 활용하는 전략이 향후 광전기화학 기반 전환(photoelectrochemical transformation) 기술의 고도화와 확장에 기여할 수 있음을 시사한다.

2.2 광학활성생체광생체촉매(Photobiocatalysis)

효소는 다양한 조절 가능한 비공유 상호작용(tunable noncovalent interactions)을 통해 기질-촉매 간의 전반적인 구조적 정렬(preorganization)과 반응성 중간체의 안정화를 유도하며, 이러한 환경은 종종 높은 입체선택성(stereoselectivity)을 가능하게 한다. 최근 들어, 광생물체촉매(photobiocatalysis) 분야는 눈에 띄게 발전해 왔다.²³ 이와 관련된 연구는 DNA 포토라이에이스 광복구효소(DNA photolyase)나 지방산 포토탈탄산화효소(fatty acid photodecarboxylase)와 같은 자연계의 광효소(photoenzyme)에 작용하는 기전을 규명하는데 중점을 두었으며, 동시에 새로운 광생물체촉매 시스템의 공학적 개발도 활발히 진행되고 있다.^{24,25} 또한, 사이토크롬 P450(cytochrome P450)과 같은 강력한 산화 환원 효소는 광유도 전자의 전달(photoinduced electron transfer)을 통해 광생물체촉매 반응계에 적용될 수 있다.^{26,27} 이 전략은 천연 산화 환원 파트너 단백질이나 보조인자 없이 촉매 반응을 유도할 수 있게 해주며, 이는 인공 광합성(artificial photosynthesis) 분야에서도 영감을 주는 접근법이다. 더 나아가, 효소 촉매 반응은 화학적 광촉매와 결합한 반응 연쇄(cascade reaction)

에서도 활용 가능하며, 예를 들어 라세믹 β -치환 케톤으로부터 광학 순수한 γ -치환 알코올 또는 아민을 합성하는 데 응용된 사례가 있다.^{28,29} 현재 생물체촉매 분야의 주요 도전 과제이자 기회는, 자연의 생합성 범위를 넘어서는 인공 효소(artificial enzyme)를 개발하는 데 있다. 최근 보고된 연구에 따르면, 천연 산화 환원 효소는 청색광 조사를 통해 자연계에는 존재하지 않는 라디칼 전환 반응을 엄격한 입체제어 하에서 촉매할 수 있음이 밝혀졌다(그림 2A).^{30,31} 이 반응에서, 단백질은 산화 환원 보조인자와 비천연 기질 간의 전자 공여자-수용체(EDA) 착물을 안정화시키는 역할을 수행한다. 한편, 광효소(photoenzyme)를 화학적 변형 또는 유전 암호 확장을 통해 합성 광감광제(synthetic photosensitizer)를 단백질 내에 도입하는 방식으로 설계하는 접근법도 제시되었다.³²⁻³⁴ 예를 들어, 표준 아미노산인 benzoyl-phenylalanine은 유전적으로 도입 가능한 삼중항 광감광제로 활용될 수 있으며, 이를 통해 [2+2] 고리화 반응에 입체선택성을 부여하는 인공 광효소가 생성될 수 있다(그림 2B).³⁵ 또한, 최근에는 고친화도 란타네 금속 결합 부위를 갖는 단백질이 컴퓨터 기반 설계를 통해 개발되어, 세로 기반의 광레독스산화-환원 촉매 반응을 촉진할 수 있음이 보고되었다.³⁶ 이와 같은 다양한 전략에서 공통적으로 주목되는 효소 기반 촉매의 강점은 바로 진화 가능성(evolvability)에 있다. 초기 활성이 낮거나 선택성이 불충분한 효소도 지향적 진화(directed evolution)를 통해 실험실 환경에서 선택적으로

A. Repurposing of natural redox enzymes



B. Incorporation of non-natural photosensitizers into proteins

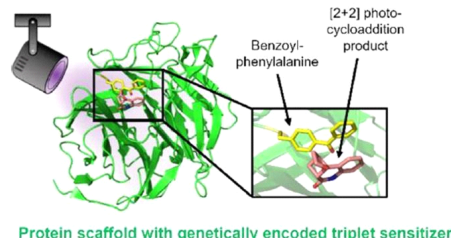


그림 2. 광생체촉매 시스템을 활용한 대표적인 단일 전자 이동(SET, A) 및 에너지 전달(EnT, B) 반응의 예시.

개량될 수 있으며, 이 개념은 광유도 효소 반응(light-driven enzymatic reaction)에도 성공적으로 적용된 바 있다.^{37,38} 그러나 지향적 진화의 잠재력을 최대한 활용하기 위해서는 in vitro 선별 탐색(screening)이 아닌 in vivo 선택(selection) 시스템의 도입이 필요하다. 이를 위해서는 광효소 활성화와 숙주 생존성을 연결하는 혁신적인 생물학적 전략이 요구된다. 최근 단백질 설계(de novo protein design) 및 효소 공학(enzyme engineering)의 비약적인 발전을 고려할 때, 광생물 촉매는 향후 지속적으로 그 중요성을 확대해 나갈 것으로 기대된다.

2.3 거대분자 광촉매(Photocatalysis in Confined Spaces)

에너지 또는 단일 전자의 효율적이고 방향성 있는 전달을 위해서는 기질과 광촉매의 정밀한 배치가 필수적이며, 이때 거리 및 방향성이 반응성을 결정짓는 핵심 요소로 작용한다. 이러한 사전 조직화(preorganization)는 자연계의 효소 내에서 자발적으로 이루어지지만, 미셀(micelle)이나 초분자 배위 케이지(supramolecular coordination cage)와 같은 합성 유사체를 통해서도 구현될 수 있다.³⁹ 배위 케이지는 합성이 용이하고 모듈화가 가능하며, 표준 아미노산의 한계를 넘는 기능적 확장이 가능하므로, 효소와 유사하게 지향적 진화를 통한 구조 조절이 가능하다.⁴⁰ 초분자 호스트는 하나의 공동(cavity)을 통해 소분자를 선택적으로 포집할 수 있으며, 이 소분자는 기질 또는 광촉매로 작용할 수 있다. 이러한 시스템은 이미 인공 광합성이나 유기 광레독스산화-환원 촉매 반응에 성공적으로 적용된 바 있다.⁴¹ 특히, 초분자 구조체를 반응의 '컨테이너(container)'로 활용하는 전략은 라디칼 결합 반응에서 나타나는 비선택적 반응성과 짧은 수명을 극복할 수 있는 유력한 해법으로 주목받고 있다. 예를 들어, Nicholas Turro 연구팀은 수용성 미셀 환경에서는 유사한 성질을 갖는 두 라디칼이 선택적으로 결합하는 반면, 유기 용매 환경에서는 무작위 통계적 혼합물이 형성된다는 점을 초기 연구를 통해 입증한 바 있다.⁴² 이는 포토리독스(photoredox) 반응에서 생성되는 라디칼 중간체의 반응성이 방향성을 갖지 않으며 수명이 짧다는 점을 고려할 때, 초분자 화학(supramolecular chemistry)이 제공하는 사전 조직화 전략은 이러한 문제를 해결하는 매우 매력적인 접근법이 될 수 있음을 시사한다. 이러한 조직화는 동적 공유결합 혹은 비공유 상호작용을 통해 달성되며, 촉매 반응의 제어 수준을 한층 향상시킨다.^{43,44} 기존의 광촉매는 금속 매개 자기조립(metal-mediated self-assembly)을 통해 초분자 구조 내에 통합될 수 있다.⁴⁵ 예를 들어, Pullen 연구팀은 PDI(페릴렌다이미드) 광감광제가 이중리간드 사각형형 초분자 구조(heteroleptic square)에 도입되었을 때에도 아릴 할라이드로부터 라디칼을 생성할 수 있음을 보고하였다(그림 3).⁴⁶ 생성된 라디칼은 용매 또는

희생 전자공여체(예: 트라이에틸아민, NEt_3)로부터 수소 원자 추출(HAT)을 통해 탈할로젠화된 생성물을 형성한다. 이러한 초분자 구조는 비공유 상호작용을 통해 할로젠화 기질을 광촉매와 근접하게 배치함으로써 전자 전달 효율을 향상시키고 확산에 의한 한계를 극복할 수 있는 가능성을 제공한다.⁴⁷ 나아가, 기질과 함께 라디칼 포착제를 공동 내에 포집함으로써 고반응성 라디칼 중간체를 C-C 결합 형성 반응에 효과적으로 활용할 수 있다. 초분자 호스트-게스트 상호작용은 광촉매의 산화 환원 전위를 조절할 수 있으며, 이는 원하는 반쪽 반응에 필요한 과전위(overpotential)를 낮추는 효과를 낼 수 있다. 실제로 양전하를 띠는 배위 케이지 내에 수소 환원 촉매를 포집한 사례에서 이러한 효과가 관찰된 바 있다.⁴⁸ 이러한 포집(encapsulation) 또는 통합(integration)은 촉매 중간체의 안정화에도 기여하여, 광물리학적 과정과 촉매 반응 사이의 시간 차이를 극복함으로써 보다 효율적인 반응 경로를 제공한다. 특히 소자(device) 내에서 이 구조체가 기능하려면 전자 전달의 방향성(directional electron transfer)이 중요하며, 광촉매가 포집된 초분자 케이지는 구성 요소들의 공간적 조직화를 통해 방향성 있는 전자 흐름을 유도할 수 있으므로 유망한 시스템으로 간주된다.⁴⁹⁻⁵¹ 아직까지 이러한 구조체를 전극 표면에 고정화(immobilization)하여 광촉매 반응에 활용하는 연구는 미비하지만, 정전기적 상호작용이나 소수성 상호작용을 이용한 배위 케이지의 표면 고정화 전략은 이미 일부 보고된 바 있다. 유기 광촉매 반응에서 초분자 케이지는 기질 및 생성물의 선택성을 향상시키고, 반응속도 또한 증가시킬 수 있으며, 이는 기질 판별 능력과 활성점 주변의 기질 국소 농도 증가 효과를 통해 구현된다. 더불어, 기질의 포집은 공간적 제약(spatial constraint)을 유도하여 반응 효율에 영향을 주며, 카이랄 공동(chiral cavity)의 경우, 반응 생성물로 카이랄 정보를 전달할 수 있어, 광레독스 반응의 입체선택성

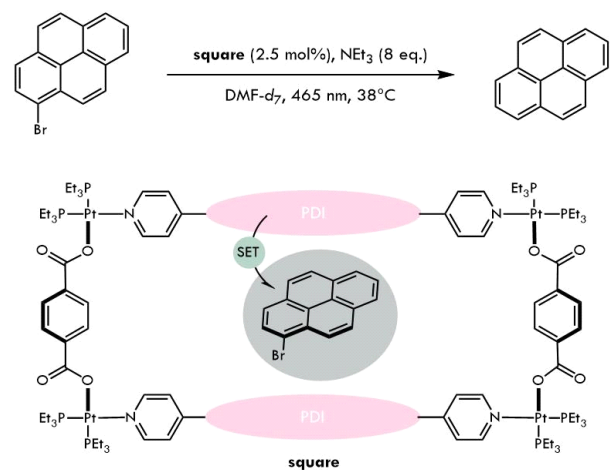


그림 3. PDI(페릴렌다이미드) 기반 초분자 사각 구조체를 이용한 탈할로젠화 반응.

부여에도 기여할 수 있다.⁵² 하지만 이러한 초분자 전략의 효과를 극대화하기 위해서는, 기저 상태 평형 및 상호작용에 대한 정량적 이해가 반드시 선행되어야 한다. 광촉매를 포함하는 초분자 케이지를 전극 표면에 고정화함으로써, 전자 유도형 광레독스산화-환원 촉매 반응(electron-primed photoredox catalysis)을 구동할 수 있으며, 동시에 제2 배위권(second coordination sphere)에서의 입체조절을 통해 짧은 수명의 반응 중간체를 보다 정밀하게 제어할 수 있다.⁵³ 더 나아가, 초분자 케이지를 흐름 반응기(flow reactor)에 통합하는 것도 상상할 수 있다. 현재 이 분야의 주요 한계는 전극에 견고하게 결합되면서도 전기화학 조건 하에서 침출(leaching)되거나 분해되지 않는 안정한 배위 케이지 구조의 확보에 있다.

3. 결론

전반적으로, 광촉매 분야의 미래는 매우 유망하며, 특히 지속 가능한 화학 공정을 강화하기 위해 여러 학문 분야가 융합되는 방향에서 그 잠재력이 더욱 크게 기대된다. 향후 발전의 핵심은 기전적 이해의 심화 및 반응 양자 수율의 향상에 있으며, 이를 통해 광촉매 기술을 산업적 응용으로 확장하는 것이 가능해질 것이다. 앞으로의 연구는 광촉매 시스템에 대한 심층적인 이해를 바탕으로 성능 및 재현성을 최적화하는데 집중되어야 하며, 이는 결과적으로 에너지 저장, 폐기물 처리, 유기 합성화학 등 다양한 분야에서 혁신을 촉진할 수 있는 기반이 될 것이다. 또한, 에너지 전환 시대에 따라 광속도로 요구되는 기술적 발전과 더불어, 새로운 근본적 개념의 제안과 정립 역시 중요하게 병행되어야 한다. 획기적인 아이디어 창출을 위한 초학제적 광화학 연구의 여지는 반드시 확보되어야 하며, 이는 다양한 경제적, 생태적 요구에 대응하는데 있어 정형화된 접근을 넘는 창의적 해법을 가능하게 한다. 무엇보다도, 기초 연구에 대한 강조는 혁신이 지속적으로 유지되기 위한 필수 요소이며, 이는 단기적인 응용뿐 아니라 보다 넓은 과학적 도전과제에 대응할 수 있는 포괄적인 해결책을 제시하는 기반이 된다. 응용 중심의 개발만을 향해 무조건적으로 속도를 낸다면, 기초 아이디어가 자리를 잡을 수 있는 여지는 어디에 존재할 수 있을까? 이러한 물음은 미래지향적이고 균형 잡힌 광촉매 연구 전략의 필요성을 확인할 수 있다.

참고문헌

1. M. D. Kärkäs, J. A. Jr, Porco, and C. R. J. Stephenson, *Chem Rev.*, **116**, 9638 (2016).
2. J. M. R. Narayanam and C. R. J. Stephenson *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 102 (2011).
3. D. A. Nicewicz and D. W. C. MacMillan, *Science*, **322**, 77 (2008).
4. M. A. Ischay, M. E. Anzovino, J. Du, and T. P. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 12886 (2008).
5. J. M. R. Narayanam, J. W. Tucker, and C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8756 (2009).
6. H. Kim, H. Kim, T. H. Lambert, and S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 2087 (2020).
7. M. J. P. Mandigma, J. Kaur, and J. P. Barham, *ChemCatChem*, **15**, No. e202201542 (2023).
8. S. Wu, J. Zurauskas, M. Domański, P. S. Hitzfeld, V. Butera, D. J. Scott, J. Rehbein, A. Kumar, E. Thyraug, J. Hauer, and J. P. Barham, *Org. Chem. Front.*, **8** 1132 (2021).
9. M. Marchini, G. Bergamini, P. G. Cozzi, P. Ceroni, and V. Balzani, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **56**, 12820 (2017).
10. M. Neumeier, D. Sampedro, M. Májek, V. A. de la Peña O' Shea, A. Jacobi von Wangelin, and R. Pérez-Ruiz, *Chem. Eur. J.*, **24**, 105 (2018).
11. L. Wylie, J. P. Barham, and B. Kirchner, *ChemPhysChem*, **24**, No. e202300470 (2023).
12. B. Pfund, D. Gejsnæs-Schaad, B. Lazarevski, and O. S. Wenger, *Nat. Commun.*, **15**, 4738 (2024).
13. A. Kumar, P. Malevich, L. Mewes, S. Wu, J. P. Barham, and J. Hauer, *J. Chem. Phys.*, **158**, 144201 (2023).
14. C. Rosso, G. Filippini, and M. Prato, *Eur. J. Org. Chem.*, **2021**, 1193 (2021).
15. H. Li and O. S. Wenger, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **61**, e202110491 (2022).
16. N. G. W. Cowper, C. P. Chernowsky, O. P. Williams, and Z. K. Wickens, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 2093 (2020).
17. S. J. Horseywill, G. Hierlmeier, Z. Farasat, J. P. Barham, and D. J. Scott, *ACS Catal.*, **13**, 9392 (2023).
18. C. J. I. V. Zeman, S. Kim, F. Zhang, and K. S. Schanze, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 2204 (2020).
19. L. Marzo, S. K. Pagire, O. Reiser, and B. König, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **57**, 10034 (2018).
20. A. J. Rieth, M. I. Gonzalez, B. Kudisch, M. Nava, and D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 14352 (2021).
21. R. M. Wilson and T. H. Lambert, *Acc. Chem. Res.*, **55**, 3057 (2022).
22. T. Shen, Y.-L. Li, K.-Y. Ye, and T. H. Lambert, *Nature*, **614**, 275 (2023).
23. R. Ham, C. J. Nielsen, S. Pullen, and J. N. H. Reek, *Chem. Rev.*, **123**, 5225 (2023).
24. S. Pullen, J. Tessarolo, and G. H. Clever, *Chem. Sci.*, **12**, 7269 (2021).
25. N. J. Turro and W. R. Cherry, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7431 (1978).
26. A. Méndez-Ardoy and D. M. Bassani, *Faraday Discuss.*, **185**, 549 (2015).
27. Y. Sun, C. Chen, J. Liu, and P. J. Stang, *Chem. Soc. Rev.*, **49**, 3889 (2020).

28. C. J. Nielsen, P. C. M. Laan, R. Plessius, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, and S. Pullen, *Faraday Discuss.*, **244**, 199 (2023).
29. A. Santoro, G. Bella, A. M. Cancelliere, S. Serroni, G. Lazzaro, and S. Campagna, *Molecules*, **27**, 2713 (2022).
30. S. S. Nurttila, R. Zaffaroni, S. Mathew, and J. N. H. Reek, *Chem. Commun.*, **55**, 3081 (2019).
31. X. Qi, R. Zhong, M. Chen, C. Sun, S. You, J. Gu, G. Shan, D. Cui, X. Wang, and Z. Su, *ACS Catal.*, **11**, 7241 (2021).
32. S. S. Nurttila, R. Becker, J. Hessels, S. Woutersen, and J. N. H. Reek, *Chem. Eur. J.*, **24**, 16395 (2018).
33. H. Miyamura, R. G. Bergman, K. N. Raymond, and F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 19327 (2020).
34. H. P. Ryan, C. J. E. Haynes, A. Smith, A. B. Grommet, and J. R. Nitschke, *Adv. Mater.*, **33**, 2004192 (2021).
35. E. Menozzi, R. Pinalli, E. A. Speets, B. J. Ravoo, E. Dalcanale, and D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.*, **10**, 2199 (2004).
36. S. Gonell and J. N. H. Reek, *ChemCatChem*, **11**, 1458 (2019).
37. J.-S. Wang, K. Wu, C. Yin, K. Li, Y. Huang, J. Ruan, X. Feng, P. Hu, and C.-Y. Su, *Nat. Commun.*, **11**, 4675 (2020).
38. R. Tyburski, T. Liu, S. D. Glover, and L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 560 (2021).
39. P. R. D. Murray, J. H. Cox, N. D. Chiappini, C. B. Roos, E. A. McLoughlin, B. G. Hejna, S. T. Nguyen, H. H. Ripberger, J. M. Ganley, E. Tsui, N. Y. Shin, B. Koronkiewicz, G. Qiu, and R. R. Knowles, *Chem. Rev.*, **122**, 2017 (2022).
40. M. D. Kärkäs, O. Verho, E. V. Johnston, and B. Åkermark, *Chem. Rev.*, **114**, 11863 (2014).
41. F. Draper, E. H. Doeven, J. L. Adcock, P. S. Francis, and T. U. Connell, *J. Org. Chem.*, **88**, 6445 (2023).
42. F. Bolletta, A. Juris, M. Maestri, and D. Sandrini, *Inorg. Chim. Acta*, **44**, L175 (1980).
43. Y. Pellegrin and F. Odobel, *C. R. Chimie*, **20**, 283 (2017).
44. M. Claros, F. Ungeheuer, F. Franco, V. Martin-Diaconescu, A. Casitas, and J. Lloret-Fillol, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **58**, 4869 (2019).
45. D. M. Arias-Rotondo and J. K. McCusker, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 5803 (2016).
46. R. Foja, A. Walter, C. Jandl, E. Thyraug, J. Hauer, and G. Storch, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 4721 (2022).
47. T. Taeufer, M. A. Argüello Cordero, A. Petrosyan, A. -E. Surkus, S. Lochbrunner, and J. Pospech, *ChemPhotoChem*, **5**, 999 (2021).
48. R. S. Sprick, J.-X. Jiang, B. Bonillo, S. Ren, T. Ratvijitvech, P. Guiglion, M. A. Zwijnenburg, D. J. Adams, A. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 3265 (2015).
49. M. A. Bryden and E. Zysman-Colman, *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 7587 (2021).
50. E. Speckmeier, T. G. Fischer, and K. Zeitler, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 15353 (2018).
51. E. Bergamaschi, C. Weiike, V. J. Mayerhofer, I. Funes-Ardoiz, and C. J. Teskey, *Org. Lett.*, **23**, 5378 (2021).
52. S. Ghosh, S. Majumder, D. Ghosh, and A. Hajra, *Chem. Commun.*, **59**, 7004 (2023).
53. C. K. Prier, D. A. Rankic, and D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.*, **113**, 5322 (2013).