

Forschung, Wissenschaft

Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie*

Gion Calzaferri**

Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie der Universität Bern

Abstract

The conversion of light into chemical energy as well as the conversion of chemical energy into light leads to exciting speculations and experiments. Reversible photoredox reactions appear to be the most promising chemical system for converting solar energy into chemical or electrochemical energy. Finding selective electrode material in photogalvanic cells is one of the problems to be solved. By now we have found such selective electrode material for $(\text{Fe}^{3+})_{\text{aq}}/(\text{Fe}^{2+})_{\text{aq}}$ in the thionine/iron system as well as in the iodine/iron system. – Our main attention should now be focused on reversible two or more photon processes at low light intensities, because cleavage of water in the visible region cannot be done with one photon.

In diesem Aufsatz wird mit Hilfe von allgemeinen Überlegungen gezeigt, dass der Versuch zur Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie, aber auch von chemischer Energie in Lichtenergie, Anlass bietet zu einer Reihe von sehr interessanten Spekulationen und Experimenten. Die Diskussion einiger – notwendigerweise spezieller – Photoreaktionen wird dazu verwendet, die Denkweise und einige Fragen, die sich im Laufe meiner Arbeit herausgebildet haben, zu skizzieren. Damit sollte es gelingen, den Anschluss an Probleme zu finden, die zur Zeit in unserer Gruppe bearbeitet werden.

1. Einleitung

Seit Prometheus dem Menschen vom Olymp das Feuer gebracht hat, macht dieser von der Möglichkeit der Umwandlung chemischer Energie in elektromagnetische Strahlungsenergie Gebrauch. Glühwürmchen und andere biolumineszierende Organismen haben einen diskreteren Weg für diese Umwandlung gefunden [1]. Statt dass sie – wie das Feuer – das Plancksche Strahlungsgesetz, Stossanregung sowie Thermolyse und anschliessende Rekombinationsprozesse verwenden, haben sie entdeckt, dass es auch bei Raumtemperatur gelingt, mit Hilfe chemischer Bindungsenergie ein Molekül in einen elektronisch angeregten Zustand zu befördern. Dieses angeregte Molekül kann dann unter Aussendung eines Lichtquants in den Grundzustand zurückkehren. In diesem Jahrhundert wurden in zahl-

reichen Laboratorien chemilumineszierende Systeme gefunden, die sonst in der Natur nicht vorkommen [2]. Es handelt sich sowohl um Reaktionen in Gasphase – die zur Aussendung von Lichtquanten im sichtbaren Bereich bis in den ferneren Infrarotbereich führen –, als auch um Reaktionen in kondensierter Phase – die Lumineszenz im sichtbaren bis in den nahen Infrarot-Bereich zur Folge haben. Der Ausdruck *Chemilumineszenz* weist darauf hin, dass die Erzeugung des angeregten Zustandes durch eine chemische Reaktion erfolgt. In einem Folgeschritt wird die Überschussenergie durch spontanen Übergang aus dem angeregten Zustand in einen tieferliegenden Zustand in Form elektromagnetischer Strahlung abgegeben. Wird Licht im sichtbaren Bereich ausgestrahlt, so erfolgt Emission durch spontane Rückkehr eines elektronisch angeregten Zustandes in den elektronischen Grundzustand. Bei Strahlung im nahen bis mittleren Infrarotbereich handelt es sich um Übergänge aus angeregten Schwingungszuständen in tieferliegende Schwingungszustände. Im mittleren bis fernen Infrarotgebiet erfolgt die Emission durch Übergänge aus angeregten Rotationszuständen.

Tabelle 1:

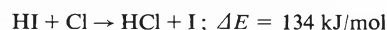
Chemilumineszenz

Erster Schritt → In einer chemischen Reaktion wird der angeregte Zustand erzeugt

Folgeschritt → Umwandlung der Überschussenergie in elektromagnetische Strahlung, durch spontanen Übergang aus dem angeregten Zustand in einen tiefer liegenden Zustand, und zwar aus:

elektronisch angeregtem Zustand in den elektronischen Grundzustand	}	Lichtemission im sichtbaren bis nahen Infrarot-Bereich ($> 10^{14}$ Hz)
angeregtem Schwingungszustand in den tiefer liegenden Schwingungszustand		Lichtemission im nahen bis mittleren Infrarot-Bereich (10^{14} – 10^{13} Hz)
angeregtem Rotationszustand in einen tiefer liegenden Rotationszustand	}	Lichtemission im mittleren bis fernen Infrarot-Bereich ($< 10^{13}$ Hz)

Bei der folgenden einfachen Reaktion

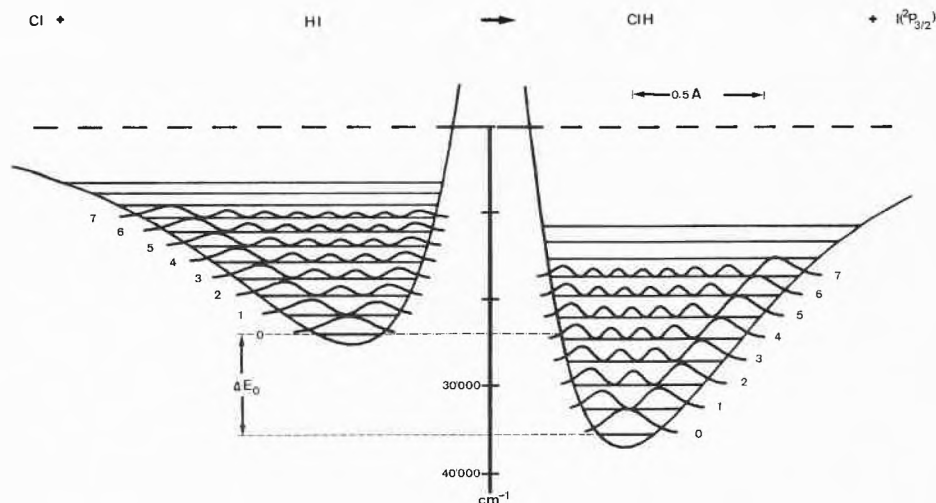


(1)

* Zusammengefasst aus dem Habilitationsvortrag vom 12. 1. 78 vor der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bern.

** PD Dr. G. Calzaferri, Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Freiestrasse 3, CH-3000 Bern 9

Abb. 1: Gegenüberstellung der Potentialtöpfe von Iodwasserstoff und Chlorwasserstoff. Die Berechnung der Potentialfunktionen, der Schwingungszustände und dem Quadrat der Schwingungswellenfunktionen erfolgte nach der von Morse vorgeschlagenen Näherung [3], mit den Werten $D_0 = 3.056 \text{ eV}$, $\omega_e = 2309.5 \text{ cm}^{-1}$, $R_0 = 1.604 \text{ \AA}$ für HI^{137} und $D_0 = 4.430 \text{ eV}$, $\omega_e = 2989.74 \text{ cm}^{-1}$, $R_0 = 1.275 \text{ \AA}$ für H^1Cl^{35} [14]. Die Gegenüberstellung zeigt, dass in der Reaktion von Cl mit HI – ausgehend von einer kleinen Translationsenergie – HCl in jedem Schwingungszustand $\nu \leq 4$ herstellbar sein sollte. Die Exoenergie der Reaktion ist gleich der Differenz der Dissoziationsenergien von HI und HCl: $\Delta E_0 = D_0(\text{HI}) - D_0(\text{HCl}) = 1.374 \text{ eV}$.



treten unwillkürlich die Fragen auf: Wohin geht im ersten Schritt die bei der Reaktion eines Iodwasserstoffmoleküls mit einem Chloratom frei werdende Energie von 134 kJ/mol? Wird sie in Schwingungsenergie des HCl-Moleküls umgesetzt? Tritt sie als Rotationsenergie des HCl-Moleküls auf? Wird sie als Translationsenergie des HCl-Moleküls und des Iodatoms freigesetzt? Oder entstehen elektronisch angeregte Iodatome $\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$; $E\{\text{I}(^2\text{P}_{3/2})\} - E\{\text{I}(^2\text{P}_{1/2})\} = 0.941 \text{ eV}$? Um eine Antwort auf diese Fragen zu finden, vergleichen wir zunächst die Potentialtöpfe des Iodwasserstoffs und des Chlorwasserstoffs in Abb. 1 miteinander.

Als Energienullpunkt wird in Abbildungen dieser Art immer die Energie der freien Atome mit der Translationsenergie $E_T = 0$ gewählt¹. Abb. 1 legt die Idee nahe, dass die im ersten Schritt frei werdende chemische Energie von 1.375 eV vor allem als Schwingungsenergie des HCl-Moleküls auftritt. Durch Ausmessen des Schwingungszustandes, in dem das HCl unmittelbar nach der Reaktion (1) anfällt, kann diese Idee überprüft werden. Experimente dieser Art wurden für viele Reaktionen durchgeführt [4, 5]. Die unmittelbar nach der Reaktion (1) gefundene Verteilung über die Schwingungszustände ist in Abb. 2 dargestellt [6]. Die Abweichung dieser Verteilung von einer Boltzmann-Verteilung – $N_\nu/N_0 = \exp(-\Delta E/kT) = \exp\{-\nu\omega_e[1 - X_e(\nu + 1)]/kT\}$ mit $\omega_e = 2675.4 \text{ cm}^{-1}$ und $X_e = 0.0192$ – ist offensichtlich. Für die Energieverteilung über Schwingung \bar{f}_V , Rotation \bar{f}_R und Translation \bar{f}_T erhielten die Autoren die Werte $\bar{f}_V = 0.7$, $\bar{f}_R = 0.13$, $\bar{f}_T = 0.17$. Elektronisch angeregte Iodatome

¹ Damit erhalten wir auch die Möglichkeit, die chemische Energie genau zu definieren. Sie ist die Differenz zweier oder mehrerer Bindungsenergien. Und die Bindungsenergie ist die Differenz der Energie des molekularen Gebildes im Schwingungsgrundzustand zu der Energie der freien Atome mit $E_T = 0$. Dabei ist es praktisch, die Gesamtenergie der freien Atome (mit $E_T = 0$) gleich Null zu setzen.

$\text{I}(^2\text{P}_{1/2})$ werden nicht gebildet. Die Vorstellung, dass die frei werdende chemische Energie zunächst zum grössten Teil in Form von Schwingungsenergie des HCl-Moleküls auftritt, konnte also bestätigt werden².

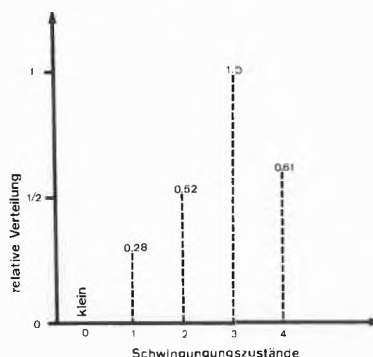
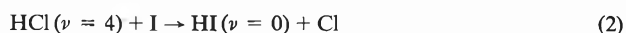


Abb. 2: Experimentell ermittelte relative Verteilung über die Schwingungszustände des HCl-Moleküls, unmittelbar nach der Reaktion $\text{Cl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl}(\nu) + \text{I}$ bei $6 \cdot 10^{-8} \text{ bar}$ [6]. Dem am häufigsten auftretenden Schwingungszustand $\nu = 3$ wurde willkürlich der Wert 1.0 zugeordnet.

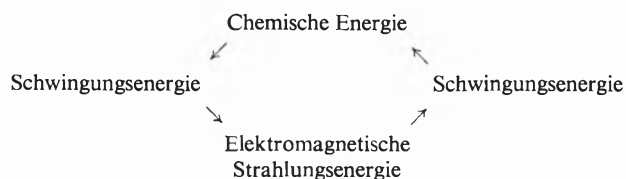
Im stossfreien Raum kann das schwingungsangeregte Chlorwasserstoff-Molekül seine Überschussenergie nur durch spontane Emission von Licht im infraroten Bereich abgeben und so allmählich den Schwingungsgrundzustand erreichen.

Nach diesen Vorbereitungen wird niemand mehr etwas Mysteriöses hinter dem Versuch, Lichtenergie in chemische Energie umzuwandeln, entdecken. Wir wissen nämlich, dass Prozesse auf molekularer Ebene umkehrbar sind. Wird also das Chlorwasserstoffmolekül schrittweise in den vierten Schwingungszustand angeregt ($\nu = 4$), so erfolgt durch Zusammenstoss mit einem Iodatome die Umkehrreaktion von (1):

² Deshalb ist es möglich, mit Hilfe dieser und ähnlicher Reaktionen chemische Laser zu bauen [4, 5].



Experimente dieser Art wurden in jüngster Zeit u. a. im Zusammenhang mit Isotopentrennverfahren durchgeführt [7]. Vereinfachend können wir folgendermassen zusammenfassen:



Dieses Schema gilt nur in Gasphase bei Drücken unterhalb von einigen mbar³. Wie heute aus direkten Messungen bekannt ist [8], wird in Lösungen überschüssige Schwingungsenergie in wenigen Piko-sekunden in Wärmebewegung umgewandelt. Diese kurze Lebensdauer der angeregten Schwingungszustände in Lösungen dürfte höchstens in Ausnahmefällen zur Beeinflussung chemischer Reaktionen ausreichen. In der Regel werden dazu Lebensdauern von Nanosekunden und mehr benötigt. Die Lebensdauer elektronisch angeregter Zustände liegt auch in kondensierter Phase im Nanosekunden- bis Sekundenbereich, was denn auch die Vielfalt der Photoreaktionen erklärt. Damit kann das Hauptthema dieses Aufsatzes genauer umschrieben werden; es lautet:

Photoreaktionen aus elektronisch angeregten Zuständen, bei denen ein Teil der in Form von sichtbarem Licht eingestrahltener Energie als chemische Energie gespeichert wird.

Vor dem Einstieg in die notwendigerweise speziellen Photoreaktionen des nächsten Kapitels ist es nützlich, einige Daten, die in engem Zusammenhang mit unserer grössten Lampe – der Sonne – stehen, in Erinnerung zu rufen [9–11]. Die geschätzten Vorräte an fossilen Energieträgern liegen bei zweieinhalbmal 10^{20} kJ. Davon werden etwa 15% als gesichert angesehen; vgl. Tabelle 2. Der jährliche Energieverbrauch liegt mit $4.4 \cdot 10^{17}$ kJ bereits in der Gegend der jährlichen Photosyntheserate. Eine Tatsache, die aus mehreren Gründen nachdenklich stimmt! Die Strahlungsleistung auf der Erdoberfläche entspricht etwa der Hälfte der in Tabelle 2 angegebenen Werte, die für die Tropopause

Tabelle 2:

Fossile Energieträger	
Geschätzte Vorräte	$2.5 \cdot 10^{20}$ kJ
Davon gesichert ca.	$0.4 \cdot 10^{20}$ kJ
Jährlicher Energieverbrauch ca.	$4.4 \cdot 10^{17}$ kJ
Jährliche Photosyntheserate ca.	$\frac{1}{2} - 1 \cdot 10^{18}$ kJ
Strahlungsleistung durch Sonneneinstrahlung in 12 km Höhe	
pro Tag	$1.54 \cdot 10^{18}$ kJ
pro Jahr	$5.62 \cdot 10^{21}$ kJ

³In einem vollständigeren Schema müsste u. a. auch die Rotations- und die Translationsenergie berücksichtigt werden; vgl. z. B. [5].

(ca. 12 km Höhe) gelten. Damit entspricht die Strahlungsleistung auf der Erdoberfläche pro Tag etwa der jährlichen Photosyntheserate und pro Jahr etwa dem Zehnfachen der gesamten geschätzten Vorräte an fossilen Energieträgern.

Ein Prozess mit einem viel grösseren Speicherwirkungsgrad als ihn die Pflanze anzubieten hat, würde sich zweifellos auf unsere Energieversorgung auswirken. Aus den oben erwähnten Gründen ist nur der sichtbare Anteil des Sonnenspektrums (d. h. ca. 50%) photochemisch nutzbar. Infolge mehrerer Verlustmechanismen dürfte ein optimal funktionierender Photoreaktor einen Speicherwirkungsgrad von höchstens etwas mehr als 15% erreichen, bezogen auf den ganzen Sonnenenergiefluss auf der Erdoberfläche [10, 11].

2. Drei ausgewählte Photoreaktionen

Als erstes sei die Frage beantwortet, wie es gelingt, einen elektronisch angeregten Zustand zu erzeugen, der über direkte Absorption von Licht nicht erreichbar ist. Dabei werden wir einer ersten quantenchemischen Regel begegnen, die eine Diskussion der Wahrscheinlichkeit für bestimmte Reaktionswege erlaubt. Die beiden Photoredoxreaktionen, die dann zur Sprache kommen, unterscheiden sich wesentlich sowohl in bezug auf die Beschreibung der vor der Belichtung herrschenden Gleichgewichtslage, als auch in bezug auf den Primärschritt der Photooxydation [20, 21].

Anhand der folgenden vereinfachten Situation können einige Begriffe eingeführt werden [20]. Abb. 3a: Ein Molekül absorbiere ein Lichtquant und werde im elektronisch angeregten Zustand A^* zu einem Akzeptor gegenüber einer zweiten Verbindung B. Dadurch kann B von A^* oxidiert werden. Weil das elektronisch angeregte Teilchen A^* als Oxydationsmittel wirkt, bezeichnen wir diese Reaktion als Photooxydation. Wie lange die so erzeugte Ladungstrennung aufrechterhalten bleibt, hängt von der Energiebarriere für die Rückreaktion

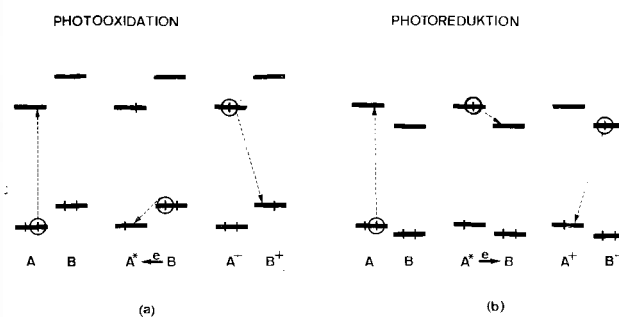
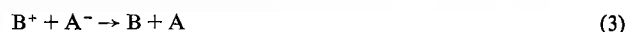


Abb. 3: Schematische Darstellung einer bimolekularen Photooxydation (a) und Photoreduktion (b). Die Abbildung zeigt, dass das elektronisch angeregte Molekül A^* – je nach Lage des höchsten besetzten und des tiefsten unbesetzten Niveaus seines Reaktionspartners B – stärker oxidierend (a) oder stärker reduzierend (b) wirken kann als A im Grundzustand.

ab. Ganz ähnlich ist die in Abb. 3b veranschaulichte Photoreduktion zu beschreiben. Falls es sich bei B und A um zwei freie Moleküle oder Ionen handelt, so sprechen wir von intermolekularer Photoredoxreaktion. Sind B und A über eine geeignete Brücke miteinander verknüpft, so handelt es sich um eine intramolekulare Photoredoxreaktion. Wir werden am Schluss dieses Aufsatzes darauf zurückkommen.

2.1 Erzeugung eines sehr langlebigen elektronisch angeregten Zustandes

Zur Grundzustands-Konfiguration des Sauerstoffmoleküls

$$(\sigma_g 1s)^2 (\sigma_u 1s)^2 (\sigma_g 2s)^2 (\sigma_u 2s)^2 (\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^4 (\pi_g 2p)^2 \quad (4)$$

gehören die drei Zustandssymmetrien

$${}^3\Sigma_g^-, {}^1\Delta_g, {}^1\Sigma_g^+ \quad (5)$$

Die drei tiefstliegenden Potentialtöpfe in Abb. 4 beschreiben die durch diese Symbole gekennzeichneten Zustände und in Tabelle 3 sind weitere Daten zusammengestellt. Die Aufspaltung zwischen diesen Zuständen ist auf Coulomb-Wechselwirkungen zurückzuführen, die durch das Ausschliessungsprinzip von W. Pauli zu begründen sind [12].

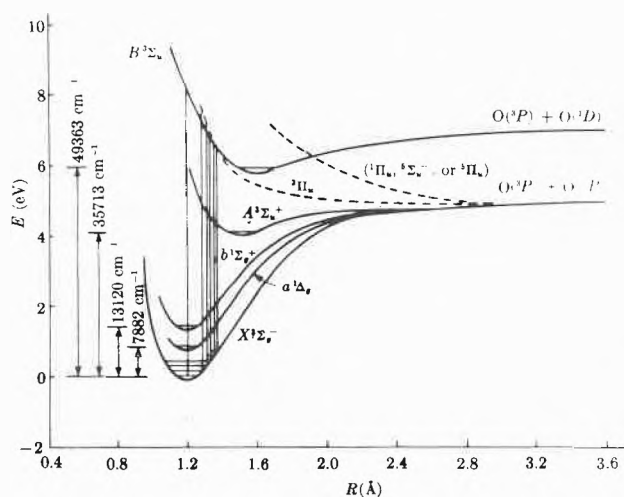


Abb. 4: Potentialkurven des Sauerstoffmoleküls [13].

Tabelle 3: Physikalische Konstanten der drei untersten elektronischen Zustände des Sauerstoffmoleküls [14, 15].

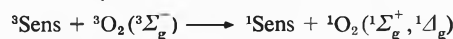
Zustand	natürliche Lebensdauer [sec ⁻¹]	Gleichgewichtsabstand [Å]	Schwingungsfrequenz ω_0 [cm ⁻¹]	O—O Bande [cm ⁻¹]
b ${}^1\Sigma_g^+$	7.1	1.227	1432.7	13 120.91
a ${}^1\Delta_g$	2700	1.216	1509.0	7 882.39
x ${}^3\Sigma_g^-$	—	1.207	1580.4	Grundzustand

Der mit ${}^1\Delta_g$ bezeichnete Singlett-Zustand besitzt eine natürliche Lebensdauer von etwa drei Viertelstunden.

Er liegt 0.98 eV über dem Triplett-Grundzustand. Falls es gelingt, den Singlett-Zustand ${}^1\Delta_g$ herzustellen, so kann man damit für kurze Zeit eine beträchtliche Energiemenge speichern. Nun ist es aber so, dass die Wahrscheinlichkeit für einen induzierten Übergang $B_{1 \rightarrow 2}$ bis auf einen wellenlängenabhängigen Faktor umgekehrt proportional ist zur natürlichen Lebensdauer τ des angeregten Zustandes. Es gilt⁴:

$$\frac{1}{\tau} = B_{2 \rightarrow 1} \frac{8\pi h n^3 \nu_{2 \rightarrow 1}^3}{c^3}; B_{2 \rightarrow 1} = B_{1 \rightarrow 2} \quad (6)$$

Dabei steht c für die Lichtgeschwindigkeit, n für den Brechungsindex und h für die Plancksche Konstante. $\nu_{2 \rightarrow 1}$ ist die Frequenz des betrachteten Übergangs. Formel (6) sagt aus, dass, je länger ein angeregter Zustand lebt, um so kleiner die Wahrscheinlichkeit dafür wird, dass er durch direkte Absorption von Licht erreicht werden kann. Das heisst, dass der mit ${}^1\Delta_g$ bezeichnete Zustand des Sauerstoffmoleküls nicht durch direkte Anregung herstellbar ist. Es gibt jedoch den indirekten Weg der Energieübertragung, der als Sensibilisierung bezeichnet wird [16]:



Ein Farbstoff ${}^1\text{Sens}$ im Singlett-Grundzustand geht durch Absorption eines Lichtquants über in den elektronisch angeregten Zustand $({}^1\text{Sens})^*$. $({}^1\text{Sens})^*$ besitzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, in einen energetisch etwa gleich hoch oder etwas tiefer liegenden Triplett-Zustand ${}^3\text{Sens}$ überzugehen. Dieser Triplett-Zustand ist in der Lage, seine Überschussenergie an den Triplett-Sauerstoff ${}^3\Sigma_g^-$ abzugeben, welcher dadurch in einen der Singlett-Zustände ${}^1\Delta_g$, ${}^1\Sigma_g^+$ angeregt wird. Der Farbstoff selbst kehrt in den Ausgangszustand zurück und kann für eine nächste Sensibilisierung eingesetzt werden. Damit haben wir gleich zwei in der Photochemie oft begangene Wege kennengelernt, auf denen Zustände erreicht werden können, die über direkte Absorption nicht zugänglich sind. Der eine besteht in der Sensibilisierung, der andere in einer intramolekularen Umwandlung, dem sogenannten «Intersystem Crossing» $({}^1\text{Sens})^* \rightarrow {}^3\text{Sens}$. ${}^3\text{Sens}$ ist nämlich aus ${}^1\text{Sens}$ nicht durch direkte Absorption erreichbar, weil elektronische Übergänge, bei denen die Spinmultiplizität ändert, verboten sind. Damit können wir aus Formel (6) ablesen, dass der Triplett-Zustand ${}^3\text{Sens}$ eine grosse natürliche Lebensdauer aufweist, weshalb er denn auch bei sehr vielen Reaktionen eine ausgezeichnete Rolle spielt.

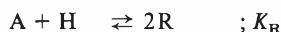
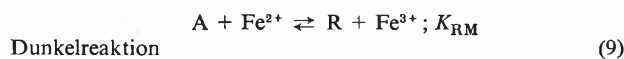
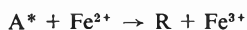
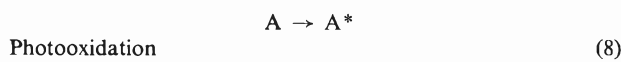
Es stellt sich die Frage, weshalb der Triplett-Sauerstoff ${}^3\text{O}_2$ nicht bereits mit dem Singlett-Sensibilisator $({}^1\text{Sens})^*$

⁴Streng genommen gilt (6) in dieser einfachen Form nur für Resonanzübergänge. Die Abweichungen für Nichtresonanzübergänge spielen in diesem Zusammenhang jedoch eine untergeordnete Rolle; vgl. z. B. [22].

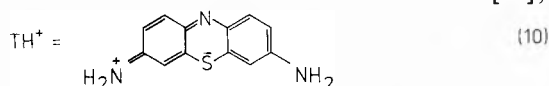
zu $^1\text{Sens} + ^1\text{O}_2$ reagiert? Der Umweg über den Triplett-Sensibilisator $^3\text{Sens}$ ist mit der sogenannten Wignerschen Spinerhaltungsregel zu begründen, die für adiabatische Prozesse gültig ist [17]. Wir wollen nicht näher auf diese Regel eingehen, sondern lediglich festhalten, dass heute viele quantenchemische Argumente bekannt sind, mit denen Photoreaktionen verstanden und zum Teil auch Voraussagen gemacht werden können. Einigen dieser Argumente werden wir im folgenden noch begegnen.

2.2 Photoredoxreaktion des Thionin/Eisen-Systems

Das Photoredoxverhalten des Thionin/Eisen-Systems ist charakteristisch für sehr viele Photoredoxsysteme. Dank zahlreicher Untersuchungen verschiedener Gruppen [18-21] wird es bis auf einige Detailfragen sehr genau verstanden und eignet sich ausgezeichnet zur Demonstration einer reversiblen Photooxidation und zur Demonstration des Prinzips einer photogalvanischen Zelle [19]. Die Photooxidation des Thionin/Eisensystems wird durch folgendes Minimalschema beschrieben⁵:



Im Fall des Thionins bezeichnen wir A mit TH^+ [18],



R, die einfach reduzierte Form, je nach Protonierungsgrad mit TH oder TH_2^+ und H, die zweifach reduzierte Form mit TH_3^+ und das elektronisch angeregte Teilchen A^* mit $(\text{TH}^+)^*$. Das Energieniveauschema des Thionins ist in Abb. 5 dargestellt und in Abb. 6 sind einige Redoxpotentiale angegeben, die im weiteren Verlauf dieser Arbeit interessieren.

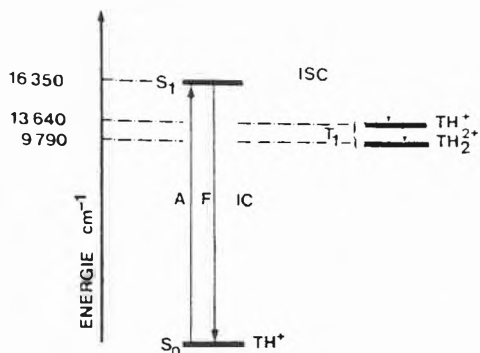


Abb. 5: Energieniveauschema des Thionins. Die Symbole haben folgende Bedeutung: A = Absorption, F = Fluoreszenz, IC = Interne Konversion, ISC = Inter System Crossing, S_0, S_1 = Grundzustand, erster angeregter Singulettzustand, T_1 = Triplettzustand.

⁵ Unter einem Minimalschema verstehen wir die kleinste Informationsmenge, die in einem gegebenen Zusammenhang notwendig ist, um die Hauptmerkmale eines Systems zu beschreiben.

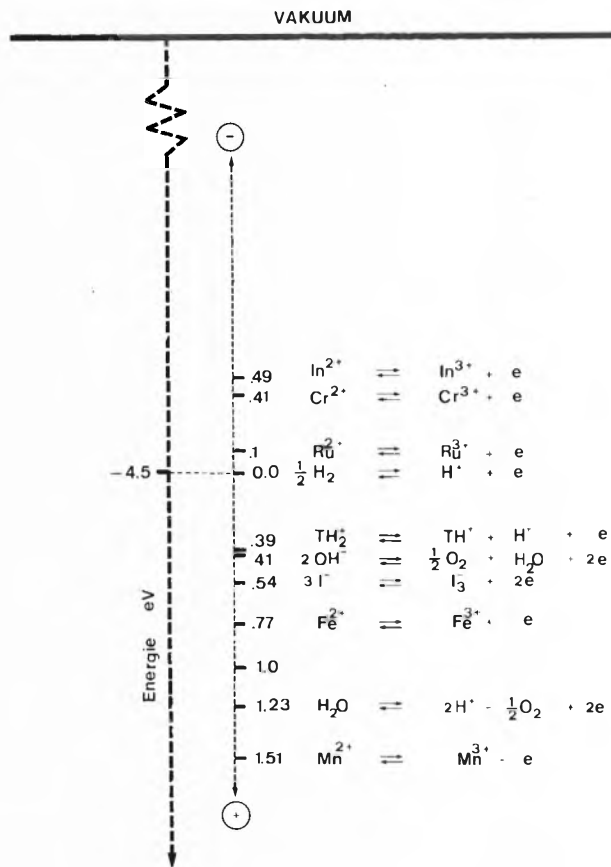


Abb. 6: Redoxpotentiale einiger in dieser Arbeit interessierender Redoxpaare. Vgl. Kommentar zu Abb. 3.

Für das Ablaufen der Photoredoxreaktion ist die Differenz⁶

$\Delta_0^* = \epsilon^0(\text{TH}^+)/\text{TH}_2^+ - \epsilon^0(\text{TH}^+)/\text{TH}_2^*$ (11)

von Bedeutung. Die Tatsache, dass eine Oxydation des Eisen(II) erfolgt, kann in einem Einelektronenschema auf folgende Art dargestellt werden (Abb. 7):

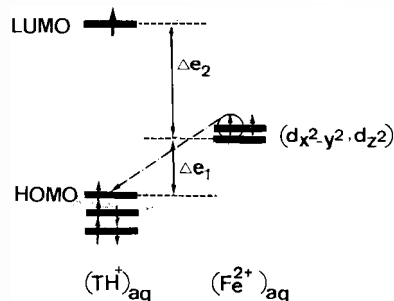


Abb. 7: Einelektronenschema, das die Oxydation des Eisen(II) durch elektronisch angeregtes Thionin beschreibt. Für die Orbitalenergiedifferenz Δe_1 gilt: $\Delta e_1 = e(d_{x^2-y^2}, d_{z^2}) - e_{\text{HOMO}}$.

Dieses Schema würde an Wert gewinnen, wenn es gelänge, einen quantitativen Zusammenhang zwischen Δ_0^* und Δe_1 herzustellen. Um diesen Zusammenhang

⁶ Vgl. Kommentar zu Abb. 3.

zu finden, betrachten wir zunächst die in Abb. 8 dargestellte Energiebilanz:

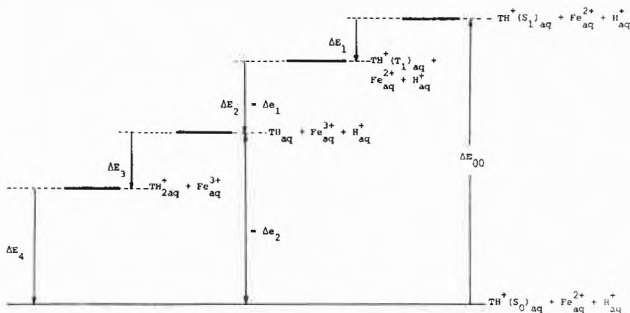


Abb. 8: Energiebilanz der Thionin/Eisen-Photooxydation. Nicht eingezeichnet ist der bei der Disproportionierung $2R \rightarrow A + H$ eintretende Verlust. Die Bedeutung der Symbole ist:

ΔE_{00} Energiedifferenz zwischen dem tiefsten vibratorischen Niveau des Thionins im Grundzustand und im ersten angeregten Singulettzustand S_1 ; vgl. Abb. 5.

ΔE_1 Energiedifferenz zwischen dem Singulettzustand S_1 und dem Triplettzustand T_1 ; vgl. Abb. 5.

ΔE_2 Diese Energiedifferenz entspricht dem in Abb. 7 angegebenen Δe_1 .

ΔE_3 Weil das Radikal TH eine starke Base ist, wird es sofort protoniert. ΔE_3 entspricht der Protonierungsenthalpie ΔH_p^0 .

$$\Delta G_p^0 = -RT \ln \frac{[H^+] \cdot [TH]}{[TH_2^+]} = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0.$$

ΔE_4 Diese Differenz ist gleich der Redoxenthalpie ΔH_r :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_{RM} = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0.$$

Mit Hilfe der Abb. 7 und 8 ist es einfach, einen quantitativen Zusammenhang zwischen Δ_0^* und $\Delta e_1 + \Delta e_2$ zu finden:

$$\begin{aligned} \Delta_0^* \cdot F &= \Delta G_{TH^+/TH_2^+}^0 - \Delta G_{(TH^+)^*/TH_2^+} \\ &= \Delta H_{TH^+/TH_2^+}^0 - \Delta H_{(TH^+)^*/TH_2^+}^0 + T(\Delta S_{(TH^+)^*/TH_2^+} - \Delta S_{TH^+/TH_2^+}) \end{aligned} \quad (12)$$

Nur unter der wahrscheinlich recht gut erfüllten Voraussetzung, dass die Entropiedifferenz

$$T \cdot \delta S = T(\Delta S_{(TH^+)^*/TH_2^+} - \Delta S_{TH^+/TH_2^+}) \quad (13)$$

gegenüber der Enthalpiedifferenz vernachlässigt werden kann, folgt:

$$\begin{aligned} \Delta_0^* \cdot F &\approx \Delta H_{TH^+/TH_2^+}^0 - \Delta H_{(TH^+)^*/TH_2^+}^0 = \Delta E_{00} - \Delta E_1 \\ &= \Delta e_1 + \Delta H_p + \Delta H_{TH^+/TH_2^+}^0 \end{aligned} \quad (14)$$

Je nachdem, ob der Triplett-Zustand $TH^+(T_1)$ oder $TH_2^{2+}(T_1)$ zu berücksichtigen ist, gilt:

$$\Delta e_1 + \Delta e_2 = \Delta E_{00} + \Delta E_1 = 13640 \text{ cm}^{-1} \text{ (bzw. } 9790 \text{ cm}^{-1}). \quad (15)$$

Δe_2 kann nicht abgeschätzt werden, weil die freie Enthalpie ΔG_p^0 der Reaktion



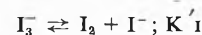
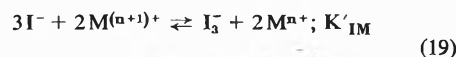
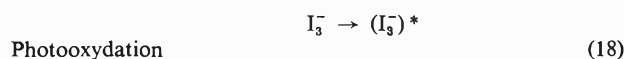
nicht bekannt ist. Unter der wahrscheinlich nicht gut erfüllten Voraussetzung, dass ΔG_p^0 klein ist gegenüber Δe_2 , folgt der Wert [19]:

$$\Delta e_2 \approx (E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 - E_{TH^+/TH_2^+}^0) \cdot F \approx 3065 \text{ cm}^{-1}$$

Es ist interessant festzustellen, dass ΔE_1 , ΔE_2 und ΔE_3 in bezug auf die von ΔE_{00} schlussendlich gespeicherte Energie lauter Verlustmechanismen darstellen, wobei der Verlust, der bei der Disproportionierung $2R \rightleftharpoons A + H$ auftritt, noch nicht berücksichtigt ist. Anhand des nächsten Beispiels werden wir einen besseren Weg kennenlernen, um den grösstmöglichen Wirkungsgrad eines Photoredoxsystems abzuschätzen [20, 24]. Allerdings erlaubt dieser Weg weniger Einsicht in das Einzelgeschehen des Reaktionsablaufs.

2.3 Photoredoxreaktion des Iod/Eisen-Systems⁷

Die im folgenden Minimalschema angegebene Redoxreaktion (18), (19) soll als Photooxydation vom Iodtyp bezeichnet werden:



Für $M^{n+}/M^{(n+)+}$ gleich Fe^{2+}/Fe^{3+} wurde diese Reaktion bereits 1925 beschrieben [25]. Kürzlich haben wir eine ähnliche Reaktion für Mn^{2+}/Mn^{3+} gefunden [26], die allerdings noch genau untersucht werden muss. Im Gegensatz zum Thioninsystem ist die Rückreaktion $3I^- + 2Fe^{3+} \rightarrow I_3^- + 2Fe^{2+}$ sehr langsam [28]. Auffallend gegenüber diesem System ist auch, dass Absorption eines Photons zum Austausch von zwei Redoxäquivalenten führt. Diese Tatsache ist nicht schwer zu verstehen, wenn man annimmt, dass im ersten Schritt eine Dissoziation des I_3^- in zwei Teile erfolgt, von denen beide in der Lage sind, ein Fe^{2+} zu oxidieren. Diese Vorstellung wird durch die Beobachtung unterstützt, dass in Gasphase das I_2 -Molekül mit Licht im ganzen sichtbaren Bereich durch Photodissoziation und Predissoziation in zwei Iodatome zerfällt; ausser bei niedrigem Druck, wo intensive Lumineszenz beobachtet werden kann [27]. Nicht klar ist allerdings, ob $(I_3^-)^*$ in einem ersten Schritt in $I^- + 2I$ oder in $I_2^- + I$ oder durch Anlagerung eines I^- in $2I_2^-$ zerfällt [27a]. Wir wollen uns im folgenden nicht weiter mit Fragen über den Mechanismus dieser Photooxydation auseinandersetzen, sondern die unter Belichtung gegenüber dem thermischen Gleichgewicht herstellbare freie Enthalpiedifferenz ΔG berechnen. Dazu ist es günstig, den Reduktionsgrad r einzuführen; vgl. [20, 21, 24, 29].

r ist ein Mass für die Anzahl Redoxäquivalente, die ein System relativ zu einer wohldefinierten Ausgangslage beinhaltet. M_0 steht für die Gesamtkonzentration an Metallionen, I_0 für die gesamte Iodmenge und v für das Verhältnis M_0 zu I_0 :

⁷ Bei dieser Reaktion handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine Photodissoziation, die in einem zweiten Schritt eine Redoxreaktion zur Folge hat. Sie wird also nicht durch das Schema in Abbildung 3 beschrieben.

$$\begin{aligned} M_0 &= M^{n+} + M^{(n+1)+} \\ I_0 &= I^- + 2I_2 + 3I_3^- \\ \nu &= M_0/I_0 \end{aligned} \quad (20)$$

Man kann zeigen, dass folgende Definition des Reduktionsgrades für das System (19) sinnvoll ist [24]:

$$r = \frac{I_3^- + I^- + M^{n+}}{M_0(1 + 1/\nu)}; 0 \leq r \leq 1 \quad (21)$$

Es wurde bereits früher darauf hingewiesen, dass in diesem System r , ν und M_0 in bezug auf die Ausgangslage (thermisches Gleichgewicht) für die Photooxidation (18) drei wesentliche Freiheitsgrade darstellen [20,21]. Als Illustration dazu sind in Abb.9 die normierten Gleichgewichtskonzentrationen von I^- , I_2 , I_3^- , M^{n+} und $M^{(n+1)+}$ sowie die Gleichgewichtspotentiale für die beiden Werte $\nu = 1$ und $\nu = 10$ dargestellt. Um die photochemisch erzeugte Ungleichgewichtssituation zu diskutieren, kann man im einfachsten Fall von zwei Grenzsituationen ausgehen: nämlich, dass sich das Gleichgewicht $I_3^- \rightleftharpoons I_2 + I^-$ relativ zum interessierenden Zeitintervall unendlich schnell oder unendlich langsam einstellt. Weil noch zu wenig kinetische Messdaten vorliegen, wird an dieser Stelle nur der spezielle Modellfall untersucht, dass sich dieses Gleichgewicht unendlich langsam einstellt und dass infolge der Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von $(I_2)_{aq}$ und $(I_3^-)_{aq}$ an jeder Stelle für den photochemisch erzeugten Umsatz an ΔI_3^- und ΔI_2 gilt:

$$\Delta I_3^-/\Delta I_2 \approx I_3^-/I_2 \quad (22)$$

Folgende Normierung der Konzentrationen hat sich als praktisch erwiesen:

$$M\Phi = \frac{M_0}{e_c} = 1 \quad \text{mit } [e_c] = \text{mol/l} \quad (23)$$

Damit folgt für die dimensionslosen Gleichgewichtsparameter K_{IM} und K_I :

$$\begin{aligned} K_{IM} &= K'_{IM} \cdot e_c^3 \\ K_I &= K'_I \cdot \frac{1}{e_c} \end{aligned} \quad (24)$$

Wird mit Δ die normierte photochemisch erzeugte Zu-

nahme an $M^{(n+1)+}$ bezeichnet und werden für die normierten Konzentrationen die Symbole MN , $MN1$, $I1$, $I2$ und $I3$ verwendet, so folgt für die photochemisch erzeugte Änderung der freien *Gibbsschen* Enthalpie ΔG :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_{IM} + RT \ln \frac{(MN - \Delta)^2 (I3 - \Delta I3)}{(MN1 + \Delta)^2 (I1 + \Delta I1)^3} \quad (25)$$

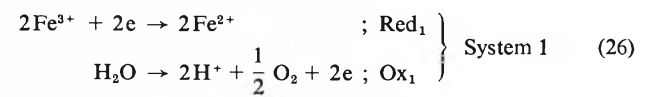
mit

$$\Delta I3 = \frac{\Delta}{2(1 + I2/I3)}; \Delta I1 = \Delta \left(1 + \frac{1}{2(1 + I2/I3)} \right)$$

Die aufgrund dieser Überlegungen berechneten Änderungen von $\Delta E(M_0, r, \nu; \Delta) = \Delta G(M_0, r, \nu; \Delta)/2F$ sind in Abb.9 für je drei Werte von r eingezeichnet. Die gesamte Bildhöhe ist auf 1 Volt normiert.

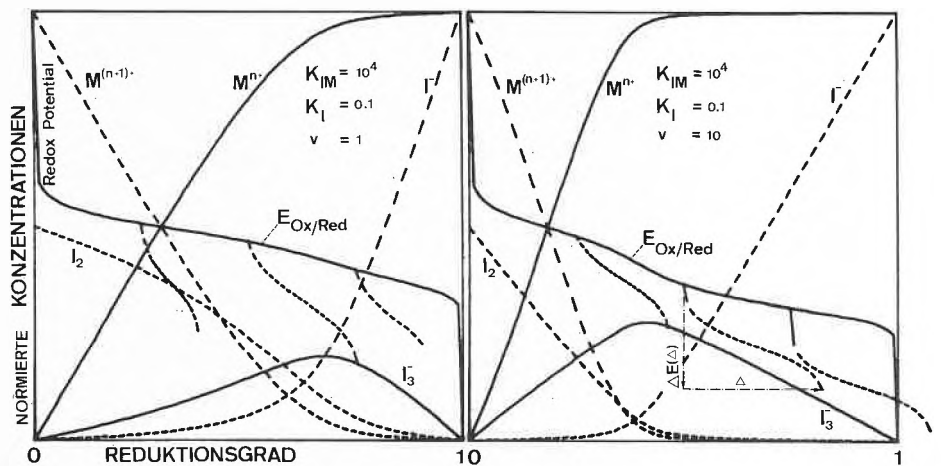
Es stellt sich nun die Frage, wie diese Potentialdifferenz direkt gemessen und zur Erzeugung eines elektrischen Stromes ausgenutzt werden könne. Wir haben bereits früher darauf hingewiesen, dass dazu zwei selektive Elektroden zur Verfügung stehen sollten, von denen die eine nur auf das $I_2, I_3^-/I^-$ und die andere nur auf das Fe^{3+}/Fe^{2+} -Paar anspricht [20,21]. Es ist *H. R. Grüniger* nun tatsächlich gelungen, Elektrodenmaterialien zu finden, die diese Bedingung weitgehend erfüllen. Auf diese Weise konnten wir in dem Iod/Eisen-System in 1n Schwefelsäure zum ersten Mal photogalvanisch erzeugte Potentialdifferenzen von über 100 mV messen. Obwohl die gemessenen Photoströme noch klein sind, gehören sie zu den grössten bisher beobachteten, ohne dass wir bisher Optimierungsversuche durchgeführt haben [24,28].

Von *T. Otha* u.a. wurde 1976 der Vorschlag gemacht, die Reaktionen (18), (19) für eine photoassistierte Wasserelektrolyse einzusetzen [31]. Dazu sind folgende Elektrodenreaktionen notwendig:



In der Arbeit von *Otha* wurde einerseits nicht darauf hingewiesen, dass zur erfolgreichen Ausnutzung dieser

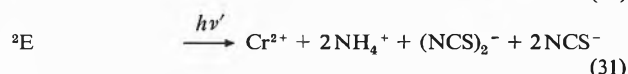
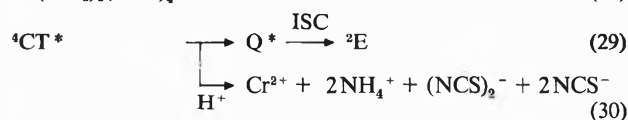
Abb. 9: In dieser Abbildung sind die normierten Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktionspartner I^- , I_2 , I_3^- , M^{n+} , $M^{(n+1)+}$ und das Gleichgewichtspotential $E_{Ox/Red}$ in Funktion des Reduktionsgrades aufgetragen. Zusätzlich ist die photochemisch erzeugte Abweichung $\Delta E(\Delta)$ vom Gleichgewichtspotential – ausgehend von drei verschiedenen Reduktionsgraden $r = 0.25, 0.5, 0.75$ – dargestellt. Für $\Delta E(\Delta)$ ist die Gesamthöhe der Ordinate auf 1 Volt und die Abszisse auf $3 \cdot M\Phi$ normiert.



Reaktionen insgesamt vier selektive Elektroden notwendig sind; zwei für Red₁/Ox₁ des Systems 1 und zwei für Red₂/Ox₂ des Systems 2. Weiter wurden für die Abschätzung des grösstmöglichen Wirkungsgrades nur die Normalpotentiale der einzelnen Reaktionen verwendet, was in diesem Fall unzulässig ist [20]. Weil wegen der noch unbekanntenen Elektrodenmaterialien noch wenig über die Überspannungen und die damit verbundene Entropieproduktion bekannt ist, müssen die sehr optimistischen Abschätzungen von *T. Otha* et al. für die von ihm vorgeschlagene photoassistierte Wasserelektrolyse sehr vorsichtig beurteilt werden. Weit besser sind die Aussichten dafür, dass die Reaktionen (18), (19) in einer photogalvanischen Zelle ausgenutzt werden könne, obwohl auch hier noch erhebliche Schwierigkeiten zu überwinden sind und die aus der Literatur bekannten Quantenausbeuten überprüft werden müssen.

3. Ausblick

Bei allen Reaktionen, die bis hierher zur Diskussion standen, handelt es sich um Einphotonen-Reaktionen. Das heisst, es handelt sich um Reaktionen, bei denen Absorption eines Photons zu dem chemischen Folgeschritt führt. Es sind jedoch auch sequenzielle Zweiphotonenprozesse bekannt geworden. So wurde kürzlich folgende Reaktion des häufig als Aktinometer [32] verwendeten *Reinecke*-Salzes beschrieben [33]:



Mit Q* sind Quartett-Ligandfeldzustände bezeichnet, ⁴CT* ist ein Quartett-Charge-Transfer-Zustand und ISC bedeutet «Inter System Crossing». Die durch Absorption eines zweiten Photons hervorgerufene Reaktion (31) kann erst bei Lichtintensitäten, die nur mit einem Laser realisierbar sind, beobachtet werden. Was in unserem Labor versucht wird, ist die Erzeugung so langlebiger Zwischenzustände, dass auch bei niedrigen Lichtintensitäten Zwei- oder Mehrfach-Absorption von Lichtquanten in einem lokalisierten Zentrum möglich werden. Damit könnte z. B. eine für die Wasserspaltung oder für andere interessante Reaktionen ausreichende Energiemenge zusammengetragen werden. Wir verfolgen dabei zwei Ansätze: Der eine beruht auf einer schon mehrere Jahre zurückliegenden Idee von *E. Schumacher* [10, 34, 35]. Es ist auf photochemischem Weg möglich, kleine Metallcluster in stabilen Aluminium-Silikat-Käfigen herzustellen. Diese Cluster besitzen ganz andere Eigenschaften als das entsprechende Metall, weshalb es denn auch mit Silberclustern bereits gelungen ist, thermisch Wasser zu spalten. Dieser Weg

wurde vor kurzem in dieser Zeitschrift [35] ausführlich beschrieben. Es sei lediglich darauf hingewiesen, dass auch Übergangsmetallkationen, die in Zeolitgitter verpackt werden, sehr interessante Reaktionen erlauben: Ein Beispiel dafür ist die kürzlich beschriebene

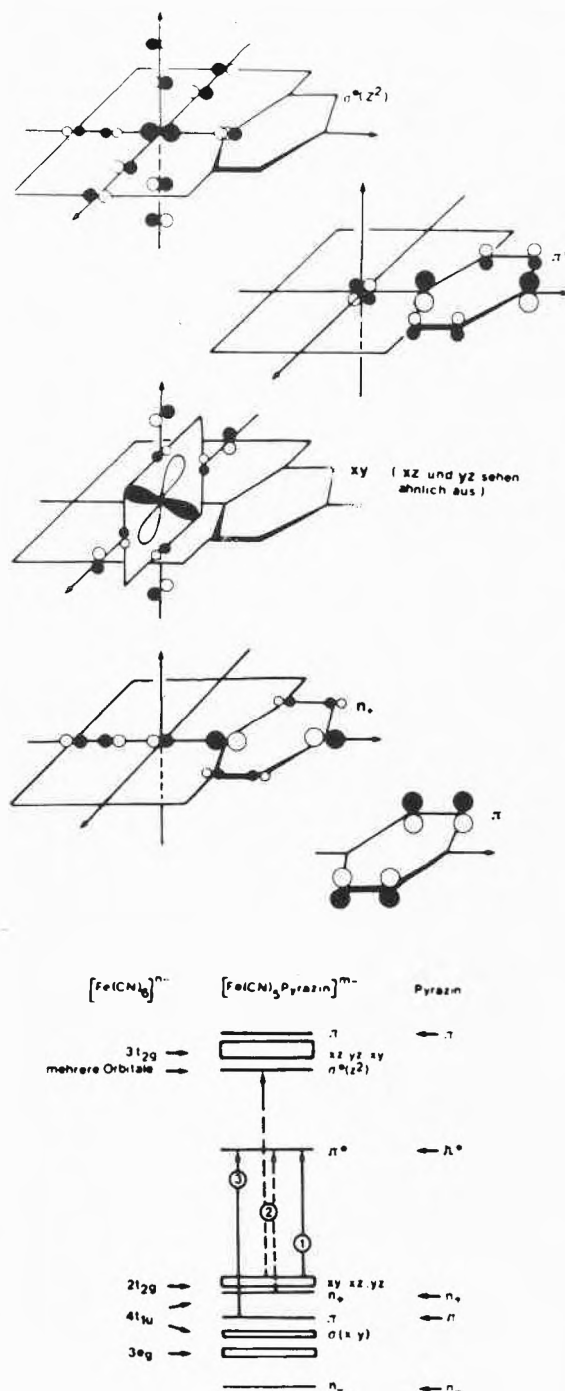
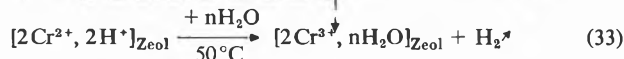
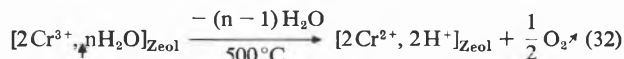


Abb. 10: MO-Schema für das [Fe(CN)₅Pyrazin]^{m-}, m = 2, 3, und Veranschaulichung einiger Molekülorbitale. Im Absorptionsspektrum des [Fe(CN)₅Pyrazin]³⁻ in Wasser bei Raumtemperatur können die langwelligsten Bande ① (22.1 kK) und die Bande ③ (38 kK) experimentell eindeutig als d-π* und π-π* identifiziert werden. Die mit ② bezeichneten Absorptionen sind möglicherweise einem als d-σ* und/oder einem als n-π* zu bezeichnenden Übergang zuzuordnen.

Wasserspaltung mit Cr²⁺, Cr³⁺, die zur Zeit in unserem Laboratorium überprüft wird [36].



Der zweite Ansatz beruht auf der Möglichkeit, zwei – und in einem späteren Schritt drei – verschiedene Metallzentren über eine spezielle Brücke so zu verbinden, dass auf photochemischem Weg ein Elektron von einem Zentrum über die Brücke auf ein anderes Zentrum übertragen werden kann [21]. Dabei gilt es, Intervallenzübergänge möglichst vollständig auszuschalten [37]. Im folgenden werden einige Überlegungen, die zu diesem Ansatz geführt haben, zusammengestellt. Die Komplexchemie ist reich an Untersuchungen über Charge-Transfer (CT) Absorptionen; vgl. z. B. [38–40]. Die Lebensdauer einer derart induzierten intramolekularen Ladungstrennung dürfte im allgemeinen im Nano- bis Mikrosekundenbereich liegen. Es sind CT-Übergänge bekannt, bei denen ein Elektron vom Zentralatom spezifisch auf einen Liganden übergeht, so dass es sinnvoll ist, von einer «intramolekularen Ladungstrennung» zu sprechen. Ein Beispiel dafür ist der Pyrazin-Pentacyano-Ferrat-Komplex [Fe(CN)₅Pyrazin]^{m-}, m = 2,3 [39, 40]. In Abbildung 10 sind die in dieser Verbindung beobachteten Übergänge und ihre Zuordnung dargestellt. Die Molekülorbitale, wie sie aus einer EHT-Rechnung mit quadratischer Ladungsiteiteration erhalten werden [40], dienen der Veranschaulichung der Ladungsverschiebung. Im vorliegenden Zusammenhang interessiert der mit ① bezeichnete d-π* Übergang. Es ist offensichtlich, dass bei diesem Übergang ein ursprünglich vor allem auf dem Zentralatom lokalisiertes Elektron vollständig auf den Pyrazinliganden übertragen wird, wodurch die Basizität und das Redoxpotential des Heterocyclus wesentlich ändern.

In einem geeigneten binuklearen Komplex sollte es möglich sein, eine derartige Ladungsverschiebung gegen ein Potentialgefälle über längere Zeit zu stabilisieren. Für die nun folgenden Argumente erweist es sich als günstig, die wichtigsten Einelektronenorbitale eines allgemeinen binuklearen Komplexes

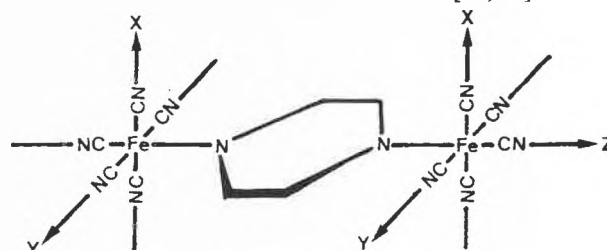
$$(L_1)_n M_1 - B - M_2 (L_2)_m \quad (34)$$

in einen Anteil Φ^{M_1} , Φ^{M_2} für die beiden Zentren M₁ und M₂, in einen Anteil Φ^{L_1} , Φ^{L_2} für die Liganden (L₁)_n, (L₂)_m sowie einen Anteil Φ_B für den Brückenliganden zu zerlegen.

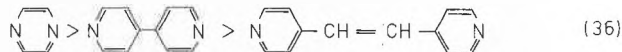
$$\Psi_i = (a_{1i} \Phi_i^{M_1} + a_{2i} \Phi_i^{M_2}) + (b_{1i} \Phi_i^{L_1} + b_{2i} \Phi_i^{L_2}) + c_i \Phi_i^B \quad (35)$$

Um die Eigenschaften dieser Darstellung zu verstehen, betrachten wir den symmetrischen binuklearen (2,2) Pentacyanoferrat-Komplex, der durch eine Pyrazin-Brücke zusammengehalten wird [39]. Diese Verbind-

ung besitzt eine «closed-shell» Konfiguration und ist deshalb besonders einfach zu verstehen [21, 40].



Der langwelligste Übergang in dem (2,2)-Komplex weist ausgesprochenen MBCT (B = Brückenligand) Charakter auf und kann in sehr guter Näherung als d → π* (Pyrazin) beschrieben werden [39, 40]. Die lokale Symmetrie der beiden Fe(CN)₅-Fragmente ist C_{4v}. Das heisst, dass die formalen d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}-Orbitale dieser Teile in xy und (xz, yz) aufspalten. Aus Symmetriegründen können die xy-Orbitale der beiden Zentren auch über den Brückenliganden nicht miteinander in Wechselwirkung treten. Hingegen tritt über den Brückenliganden eine geringe gegenseitige Beeinflussung zwischen den xz und yz Funktionen auf, die in unsymmetrischen Komplexen (z. B. (2,3)-Komplexe) u. a. zu Intervallenzabsorptionen führt; vgl. [37–40]. Diese Wechselwirkung wird bei vergleichbaren Liganden mit zunehmendem Abstand immer kleiner:



Für die obersten besetzten d-Orbitale und das π*-Orbital können die Wellenfunktionen (35) folgendermassen dargestellt werden:

$$\Psi_{xy}(\pm) = a_{xy}(d_{xy}^{(1)} \pm d_{xy}^{(2)}) + b_{xy}(\Phi_{xy}^{L_1} \pm \Phi_{xy}^{L_2}) \quad (37a)$$

$$\Psi_{xz}(\pm) = a_{xz}(d_{xz}^{(1)} \pm d_{xz}^{(2)}) + b_{xz}(\Phi_{xz}^{L_1} \pm \Phi_{xz}^{L_2}) + c_{xz}(\pm) \Phi_{xz}^B(\pm) \quad (37b)$$

$$\Psi_{yz}(\pm) = a_{yz}(d_{yz}^{(1)} \pm d_{yz}^{(2)}) + b_{yz}(\Phi_{yz}^{L_1} \pm \Phi_{yz}^{L_2}) + c_{yz}(\pm) \Phi_{yz}^B(\pm) \quad (37c)$$

$$\Psi_{\pi^*} = a\pi_B^* + \beta(d_{xz}^{(1)} + d_{yz}^{(2)}) \quad (37d)$$

Der Koeffizient β ist sehr klein. Die Aufspaltung in der D_{2h}-Symmetrie zwischen $\Psi_{xz}(+)$ und $\Psi_{yz}(+)$ sowie dem $\Psi_{xz}(-)$ und dem $\Psi_{yz}(-)$ ist so klein, dass es sinnvoll ist, sie als entartet zu behandeln.

In Abb. 11 ist das Energieniveauschema des binuklearen Pyrazinkomplexes dargestellt.

Die Aufspaltung der beiden b_{2g}-Orbitale, aus denen der in z-Richtung polarisierte d-π*-Übergang erfolgt, ist klein, so dass in der ohnehin breiten CT-Bande nur ein Übergang erkennbar ist. Bei unsorgfältiger Betrachtung erzeugen die Wellenfunktionen (37a) bis (37c) den Eindruck, die Elektronen der obersten besetzten d-Orbitale seien über das ganze Molekül delokalisiert. Eine solche Interpretation wäre falsch und es ist deshalb nützlich, aus den Wellenfunktionen (37a) bis (37c) Linearkombinationen zu bilden, die ein lokalisiertes Bild vermitteln.

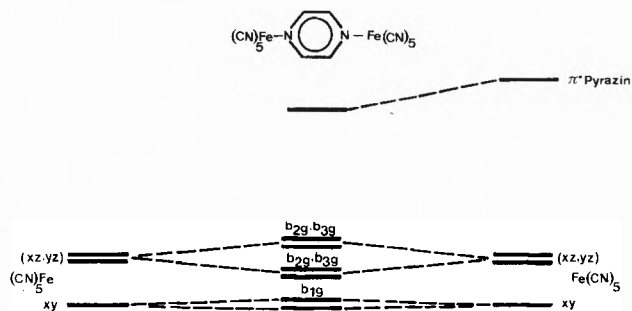


Abb. 11: Mit Hilfe einer EHT-Rechnung ermitteltes Energieniveauschema der binuklearen Pentacyanoferrat-Pyrazin-Verbindungen.

$$\Psi'_{xy}(+) = \Psi_{xy}(+) + \Psi_{xy}(-) = 2a_{xy}d_{xy}^{(1)} + 2b_{xy}\Phi_{xy}^{L_1}$$

$$\Psi'_{xy}(-) = \Psi_{xy}(+) - \Psi_{xy}(-) = 2a_{xy}d_{xy}^{(2)} + 2b_{xy}\Phi_{xy}^{L_2} \quad (38a)$$

$$\Psi'_{xz}(+) = \Psi_{xz}(+) + \Psi_{xz}(-) = 2a_{xz}d_{xz}^{(1)} + 2b_{xz}\Phi_{xz}^{L_1} + c_{\pi}(+)\Phi_{\pi}^B(+)$$

$$\Psi'_{xz}(-) = \Psi_{xz}(+) - \Psi_{xz}(-) = 2a_{xz}d_{xz}^{(2)} + 2b_{xz}\Phi_{xz}^{L_2} + c_{\pi}(-)\Phi_{\pi}^B(-) \quad (38b)$$

$$\Psi'_{yz}(+) = \Psi_{yz}(+) + \Psi_{yz}(-) = 2a_{yz}d_{yz}^{(1)} + 2b_{yz}\Phi_{yz}^{L_1} + c_{\sigma}(+)\Phi_{\sigma}^B(+)$$

$$\Psi'_{yz}(-) = \Psi_{yz}(+) - \Psi_{yz}(-) = 2a_{yz}d_{yz}^{(2)} + 2b_{yz}\Phi_{yz}^{L_2} + c_{\sigma}(-)\Phi_{\sigma}^B(-) \quad (38c)$$

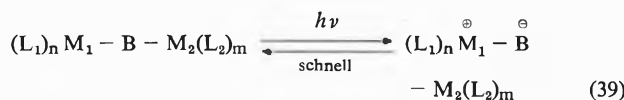
Während $\Psi'_{xy}(+)$ orthogonal zu $\Psi'_{xy}(-)$ ist, verschwinden die Integrale $\langle \Psi'_{xz}(+) | \Psi'_{xz}(-) \rangle$ und $\langle \Psi'_{yz}(+) | \Psi'_{yz}(-) \rangle$ nicht, sind aber im allgemeinen sehr klein. In symmetrischen Komplexen sind die $\{\Psi'_{xy}(+), \Psi'_{xy}(-)\}$, $\{\Psi'_{xz}(+), \Psi'_{xz}(-)\}$ und $\{\Psi'_{yz}(+), \Psi'_{yz}(-)\}$ entartet, in unsymmetrischen Komplexen spalten sie jedoch auf. Das Energieniveauschema in Abb. 11 wird durch die Transformation von lokalisierter auf delokalisierte Schreibweise nicht beeinflusst. Weil die an den beiden Metallzentren lokalisierten Orbitale bei Brückenliganden der hier interessierenden Art eine

bessere Vorstellung vermitteln als die Funktionen (37a) bis (37c), wird im folgenden nur diese Art der Beschreibung verwendet. Die Wellenfunktionen (35) sind entsprechend neu zu schreiben:

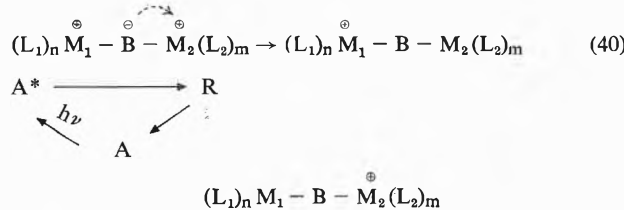
$$\Psi_i(+) = 2a_{i1}\Phi_i^{M_1} + 2b_{i1}\Phi_i^{L_1} + c_i(+)\Phi_i^B(+)$$

$$\Psi_i(-) = 2a_{i2}\Phi_i^{M_2} + 2b_{i2}\Phi_i^{L_2} + c_i(-)\Phi_i^B(-) \quad (35a)$$

In Abb. 12 ist der $d-\pi^*$ -Übergang für das Pyrazin als Brückenligand veranschaulicht. Es ist leicht zu erkennen, dass während der Lebensdauer des π^* -Zustandes eines der beiden Eisenzentren in einem höheren Oxydationszustand vorliegt als vor der Anregung, während der Brückenligand formal als B^- existiert:



Eine derartige Ladungstrennung kann, je nachdem ob eine Relaxation unter Erhaltung oder Änderung der Spinmultiplizität erfolgt, höchstens während einiger Nano- oder Millisekunden aufrechterhalten bleiben. Uns interessieren jedoch Übergänge, die zu einer Ladungstrennung mit viel grösserer Lebensdauer führen. Diese Ladungstrennung gelingt dann, wenn das Elektron in einem Potentialtopf zurückgehalten werden kann. In einem geeigneten Komplex ist das Zentralatom M_2 in der Lage, die Rolle eines solchen Potentialtopfs zu übernehmen.



Die Elektronenenergie in Funktion der Längsachse eines Modellmoleküls ist in Abb. 13 aufgetragen. Ein Elektron, das am Zentrum A lokalisiert ist, wird durch Lichtabsorption in das π^* Niveau des Brückenliganden angeregt. Es besitzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit – die möglichst gross sein sollte – in das leere Niveau d_B^* am Zentrum B zu relaxieren, welches um ΔE höher liegt als das Niveau von A. Von dem Niveau d_B^* aus gibt es verschiedene Desaktivierungsmechanismen zurück nach d_A .

Wird auf die Behandlung experimenteller und mechanistischer Fragen verzichtet, so kann die in Abb. 13 dargestellte Ladungstrennung in drei Hauptschritte unterteilt werden:

- a) Elektronische CT-Anregung vom Fragment $(L_1)_n M_1$ in den Brückenliganden (z. B. $d-\pi^*$).
- b) Der Brückenligand trägt nach dieser Anregung formal eine negative Ladung, die er mit der Wahrscheinlichkeit $W_{B \rightarrow M_1}$ an das Ursprungszentrum abgibt, und mit der Wahrscheinlichkeit $W_{B \rightarrow M_2}$ auf das Zentrum M_2 überträgt, wobei A^* in R übergeht. In beiden Fällen

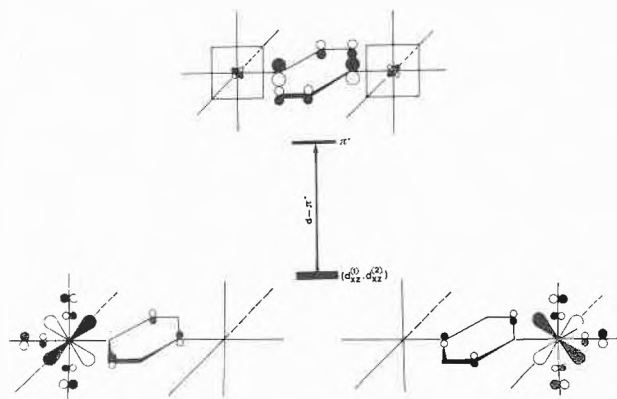


Abb. 12: Veranschaulichung des $d-\pi^*$ Übergangs im binuklearen Pentacyanoferrat(II)-Pyrazin-Komplex mit Hilfe der lokalisierten Orbitale (35a) [21].

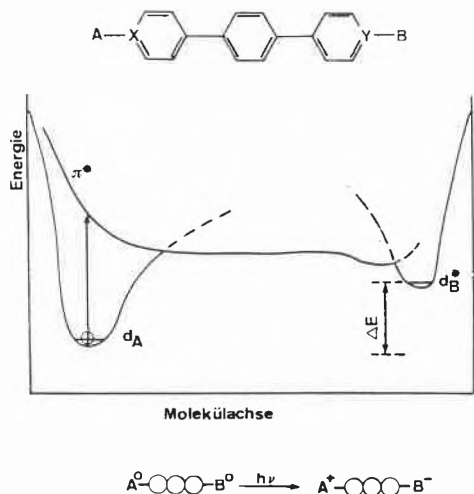


Abb. 13: Einelektronenmodell zur Veranschaulichung einer photochemisch erzeugten intramolekularen Ladungstrennung in binuklearen Komplexen. Es ist der Potentialtopf für ein Elektron in Funktion der Längsachse des Moleküls dargestellt [21].

wird es sich normalerweise um einen strahlungslosen Übergang handeln.

$$W_{B \rightarrow M_1} + W_{B \rightarrow M_2} = 1 \tag{41}$$

c) Wird angenommen, R sei ein isoliertes, stabiles Molekül in einem inerten Medium, so kann es seine Überschussenergie nur über eine intramolekulare Desaktivierung an die Umgebung abgeben. Dazu gibt es vier Möglichkeiten: Spontane Intervalenz-Emission, strahlungslose Desaktivierung, Überwindung des Potentialtopfs auf thermischem Weg und als letztes besteht die Möglichkeit einer CT-Absorption vom Fragment $M_2(L_2)_m$ in den Brückenliganden, von wo aus mit der Wahrscheinlichkeit $W_{B \rightarrow M_1}$ eine Rückkehr nach A erfolgt.

Vor allem aus mechanistischen Studien über «Outer-Sphere» Elektronenaustauschreaktionen und Untersuchungen über Intervalenzabsorptionen ist recht viel über den Schritt c) bekannt. Die Wahrscheinlichkeit $A_{M_2 \rightarrow M_1}$ für eine spontane Intervalenzemission ist – für nicht zu drastische Geometrieunterschiede zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand – proportional zur Wahrscheinlichkeit $B_{M_1 \rightarrow M_2}$ für die Absorption, welche für vergleichbare Liganden mit dem Abstandsquadrat r^2 abnimmt [37, 39, 41]:

$$A_{M_2 \rightarrow M_1} \sim \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} n^3 \cdot B_{M_1 \rightarrow M_2} \sim \frac{1}{r^2} \tag{42}$$

wobei ν die Frequenz des emittierten Lichtes ist und h das Plancksche Wirkungsquantum, n den Brechungsindex der Umgebung und c die Lichtgeschwindigkeit bedeuten. Für $B_{M_1 \rightarrow M_2} = 0$ ist also auch $A_{M_2 \rightarrow M_1} = 0$. Die Wahrscheinlichkeit W_{SD} für eine strahlungslose Desaktivierung ist proportional dem Quadrat einer elektronischen Wechselwirkung C – die, je nachdem, ob Wechselwirkungen zwischen Zuständen gleicher Multiplizität C^{IC} oder zwischen Zuständen verschiede-

ner Multiplizität C^{ISC} zu betrachten sind, eine andere Bedeutung besitzt [42, 43].

Sie ist weiter proportional den verallgemeinerten Franck-Condon-Faktoren F_{ij} und der Boltzmannschen Besetzung über die Schwingungsniveaus i des angeregten Zustandes $\exp\left(-\frac{hc}{k_B} \cdot \frac{\Delta\omega_{li}}{T}\right)$:

$$W_{SD} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot C^2 \cdot \sum_i \left(\sum_j F_{ij} \right) e^{-\frac{hc}{k_B} \cdot \frac{\Delta\omega_{li}}{T}} Q_1 \tag{43}$$

Die Summen erstrecken sich über die Schwingungsniveaus i des angeregten Zustandes und über die Schwingungsniveaus j des Grundzustandes. $\Delta\omega_{li}$ ist die Energiedifferenz zwischen dem nullten und dem i -ten Schwingungsniveau des angeregten Zustandes und Q_1 ist die Zustandssumme des angeregten Zustandes. k_B steht für die Boltzmann-Konstante und T für die absolute Temperatur. Weil sowohl C und F_{ij} mit zunehmendem Abstand abnehmen, ist bei vergleichbaren Brückenliganden anzunehmen, dass W_{SD} mit $1/r^n$ abnimmt, wobei n grösser als zwei sein dürfte. Die Wahrscheinlichkeit k_t für die thermische Desaktivierung wird beschrieben durch

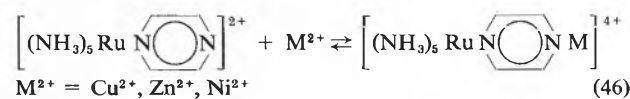
$$k_t = \frac{k_B \cdot T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \tag{44}$$

wobei ΔG^\ddagger die zur Überwindung des Potentialtopfs notwendige freie Aktivierungsenthalpie und R die Gas-konstante ist. Da k_t und W_{SD} auf ähnliche Weise von der Temperatur abhängen, dürfte es im allgemeinen sehr schwierig sein, zwischen diesen beiden Desaktivierungsschritten zu unterscheiden, weshalb wir sie unter

$$k_{el} = k_t + W_{SD} \tag{45}$$

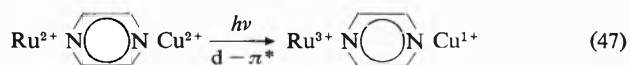
zusammenfassen. Aus kinetischen Untersuchungen ist bekannt, dass k_{el} von den Liganden $(L_1)_n$, $(L_2)_m$ abhängt und dass es möglich ist, ein Potentialgefälle, wie es in Abb. 13 dargestellt ist, während Sekunden bis zu Tagen aufrecht zu erhalten [41, 44].

Von V. A. Durante und P. C. Ford [45] wurde eine Reaktion beschrieben, die dem Schema (40) sehr nahe kommt und die von den Autoren als «Intramolecular Electron Transfer Photochromism» bezeichnet wurde. Der Pentaammin(pyrazin)ruthenium(II)-Komplex ist ein guter Ligand für verschiedene zweifach positiv geladene Metallionen in wässriger Lösung.



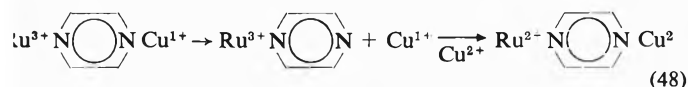
Das sichtbare Spektrum der Ausgangsverbindung wird von einer intensiven MLCT-Bande (in unserer Bezeichnungswiese $d-\pi^*$ Bande) dominiert ($\lambda_{\text{max}} \approx 472 \text{ nm}$), welche mit H^+ oder M^{2+} bathochrom verschoben wird: 529 nm für H^+ , 408 nm für Cu^{2+} , 493 nm für Ni^{2+} , 489 nm für Zn^{2+} . Die qualitative Erklärung

für diese bathochrome Verschiebung dürfte ähnlich sein wie bei den $[(CN)_5Fe\text{Pyrazin}]^{3-}$ -Komplexen [40]. Für $M^{2+} = Cu^{2+}$ wurde folgende Reaktion beobachtet, die scheinbar für $M^{2+} = (H^+), Ni^{2+}, Zn^{2+}$ nicht stattfindet:



farbig $\xleftarrow{\Delta}$ farblos

Diese Reaktion kommt dem Schema (40) und dem in Abb. 13 erklärten Ablauf sehr nahe. Nicht bekannt ist allerdings, ob die schnelle Rückreaktion intramolekular oder über folgenden Weg abläuft:



Es ist bekannt, dass gewisse Iridium-, Rhodium-, Wolfram-, Titan-, Zirkon- und Hafnium-Komplexe reduktive Photoelimination zeigen [46], wobei in einigen Fällen mit sichtbarem Licht Wasserstoff entwickelt werden kann. Beide in diesem Kapitel beschriebenen Ansätze für zyklische Mehrphotonenprozesse enthalten die Möglichkeit, in einem ersten Schritt z.B. einen Hydridokomplex zu erzeugen, der im zweiten Schritt durch reduktive Photoelimination oder thermisch gespalten wird.

Herrn Prof. E. Schumacher danke ich herzlich für die Unterstützung dieser Arbeit und für viele wertvolle Anregungen. Ebenso danke ich Frl. B. Sulzberger, Herrn H. R. Grüniger und Herrn H. Gugger für die Ausführung zahlreicher Experimente und für viele Diskussionsbeiträge.

Diese Arbeit wurde finanziert im Rahmen des Projektes Nr. 099-0.76.04 des Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.

Literatur

- 1 E. Schumacher: «Dynamik der stofflichen Wandlung», Zeitschr. Du, Nov. 1950;
T. Goto und Y. Kishi: *Angew. Chemie* 80 (1968) 417;
W. Adam: *Chemie in unserer Zeit* 7 (1973) 182.
- 2 M. J. Cormier, D. M. Hercules und J. Lee: «Chemiluminescence and Bioluminescence», Plenum Press, New York 1973.
- 3 P. M. Morse: *Phys. Rev.* 34 (1929) 57.
- 4 K. L. Kompa: «Chemical Lasers» in *Topics of Current Chemistry* 37 (1973) 1.
- 5 R. D. Levine und R. B. Bernstein: «Molecular Reaction Dynamics», Oxford University Press, New York 1974;
J. Wm. McGowan: «The Excited State in Chemical Physics», *Advances of Chemical Physics*, Vol. XXVIII, John Wiley (1975).
- 6 D. H. Maylotte, J. C. Polanyi und K. B. Woodall: *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1547.
- 7 H. Schacke und K. J. Schmatjko: *Ber. Bunsen-Ges.* 77 (1973) 248;
H. Schmatjko und J. Wolfrum: *ibid* 79 (1975) 696;
D. Arnoldi und J. Wolfrum: *ibid* 80 (1976) 892.
- 8 K. Spanner, A. Lauberau und W. Kaiser: *Chem. Phys. Letters* 44 (1976) 88.
- 9 Specialist Periodical Reports, The Chemical Society; *Photochemistry*, Vol. 6, Part V, 1975;
- 10 J. A. Campbell: *Allgemeine Chemie*, Verlag Chemie, 1975;
W. Vielstich: *Chemie in unserer Zeit* 11 (1977) 131;
G. Porter und M. D. Archer: *Interdisciplinary Science Reviews*, Vol. 1 (1976) 119.
- 11 E. Schumacher: «Photochemische Speicherung der Sonnenenergie», *NZZ* Nr. 114, 21.5.1975;
E. Schumacher: «Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie», *Bericht z. H. des Eidg. Amtes für Energiewirtschaft*, 1977;
E. Schumacher: *Chimia* 32 (1978) 193, Juni-Ausgabe.
- 12 R. T. Ross und Ta-Lee Hsiao: *J. Appl. Physics* 48 (1977) 4783;
W. Schockley und H. J. Queissen: *J. Appl. Physics* 32 (1961) 510.
- 13 J. C. Slater: *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. 1, McGraw-Hill, New York 1963;
vgl. auch Vorlesungs-Skriptum «Einführung in die Photochemie» von G. Calzaferri, WS 1977/78.
- 14 R. F. Gilmore: *J. Quant. Spectry. Radiative Transfer* 5 (1965) 369.
- 15 G. Herzberg: *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd edition, Van Nostrand, Princeton 1950.
- 16 W. H. Childs und R. Mecke: *Z. Physik* 68 (1931) 344;
R. M. Badger, A. C. Wright und R. F. Whitlock: *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 4345.
- 17 A. P. Schaap: *Singlet Molecular Oxygen*, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc., Pennsylvania (1976).
- 18 E. Wigner: *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Physik Kl.* 1927 (1927) 375.
- 19 Vgl. z.B. E. Rabinowitch: *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 551;
C. G. Hatchard und C. A. Parker: *Trans. Farad. Soc.* 57 (1961) 1093;
G. Calzaferri und H. R. Grüniger: *Chimia* 31 (1977) 58;
M. D. Archer, M. I. C. Ferreira, G. Porter und J. C. Treadwell: *Nouveau Journal de Chimie*, Vol. 1, No. 1 (1977);
M. Isabel, C. Ferreira und A. Harriman: *Faraday Transactions I* 73 (1977) 1085.
- 20 Barbara Sulzberger, Diplomarbeit: «Photoredoxreaktionen – Am Beispiel des Thionin/Eisen Systems», Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern, 1976/77.
- 21 G. Calzaferri und H. R. Grüniger: *Z. Naturforsch.* 32a (1977) 1036.
- 22 G. Calzaferri: in «Symposium Report on Photosynthetic Oxygen Evolution», Tübingen 1977 (im Druck).
- 23 J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley-Interscience (1970).
- 24 U. Sommer und H. E. A. Kramer: *Photochem. Photobiol.* 13 (1971) 387;
H. E. A. Kramer und M. Hafner: *Z. Naturforsch.* 24b (1969) 452.
- 25 G. Calzaferri und H. R. Grüniger: *Helv.* 61 (1978) 950.
- 26 E. K. Rideal und E. G. Williams: *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 258.
- 27 J. Baumann: Praktikumsarbeit am Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern, 1977.
- 28 J. G. Calvert und J. N. Pitts: «Photochemistry», John Wiley & Sons Inc., 1966.
- 29 P. Fournier de Violet, R. Bonneau und J. Joussat-Dubien: *Chem. Phys. Letters* 28 (1974) 569;
R. L. Benoit, M. F. Wilson und S. Y. Lam: *Can. J. Chem.* 55 (1977) 792;
L. E. Topol: *Inorg. Chem.* 10 (1971) 736.
- 30 M. Gori: Praktikumsarbeit am Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern (1977).
- 31 G. Calzaferri und Th. Dubler: *Ber. Bunsen-Ges. für physikal. Chemie* 76 (1972) 1143;
G. Calzaferri: *Diss. Nr. 280*, Institut für anorganische Chemie der Universität Freiburg (CH), 1971.
- 32 H. R. Grüniger und G. Calzaferri: noch nicht publizierte Ergebnisse.
- 33 T. Ohta, S. Asakura, M. Yamaguchi, N. Kamuja, N. Gotoh

- und T. Otagawa: Intern. J. of Hydrogen Energy 1 (1976) 113.
- 32 E. Wegner und A. W. Adamson: J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 3183.
- 33 R. Sriram, J. F. Endicott und S. C. Pyke: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4824.
- 34 E. Schumacher und S. Leutwyler: 3. Symp. Schweiz. Ges. für Sonnenenergie, Zürich, 1. 12. 75, p. 141–151.
- 35 S. Leutwyler und E. Schumacher: Chimia 31 (1977) 475.
- 36 P. H. Kasal und R. J. Bishop: J. Phys. Chem. 81 (1977) 1527.
- 37 D. O. Cowan, C. Le Vanda, J. Park und F. Kaufman: Accounts of Chemical Research, Vol. 6, 1 (1973);
M. B. Robin und P. Day in Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 10 (1967) 247;
N. S. Hush: Progr. Inorg. Chem. 8 (1967) 391.
- 38 C. K. Jørgensen: Oxydation Numbers and Oxydation States, Springer-Verlag, Berlin 1969;
K. Rieder, U. Hauser, H. Siegenthaler, E. Schmidt und A. Ludi: Inorg. Chemistry 14 (1975) 1902;
C. Maissen: Diss. Nr. 746, Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg (CH), 1975.
- 39 F. Felix: Dissertation, Institut für anorganische und physikalische Chemie der Universität Bern, 1977.
- 40 G. Calzaferri und F. Felix: Helv. chim. acta 60 (1977) 730.
- 41 H. Fischer, G. M. Tom und H. Taube: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 5512;
H. Kreuzien und H. Taube: ibid. 98 (1976) 6379;
K. Rieder und H. Taube: ibid. 99 (1977) 7891.
- 42 R. Engleman und J. Jortner: Mol. Physics 18 (1975) 145;
S. H. Lin und R. Bersohn: J. Chem. Phys. 48 (1968) 2732;
G. W. Robinson und R. P. Frosch: J. Chem. Phys. 38 (1963) 1187.
- 43 G. Calzaferri, H. Gugger und S. Leutwyler: Helv. chim. acta 59 (1976) 1969.
- 44 D. Gaswick und A. Hains: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 7845;
D. A. Piering und J. M. Malin: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 6045;
H. E. Toma: J. Inorg. Nucl. Chem. 37 (1975) 785;
J. K. Fan, L. G. Hulet, R. H. Lane und J. K. Hurst: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 2654;
J. K. Hurst und R. H. Lane: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 1703.
- 45 V. A. Durant und P. C. Ford: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 6898.
- 46 Jean Marie Lehn und Jean-Pierre Sauvage: Nouveau Journal de Chimie, Vol. 1, No. 6 (1978) 449;
K. R. Mann, N. S. Lewis, V. M. Miskowski, D. K. Erwin, G. S. Hammond und H. B. Gray: J. Amer. Chem. Soc. 99, (1977) 5525;
G. L. Geoffrey, G. S. Hammond und H. B. Gray: ibid. 97 (1975) 3933;
H. Alt und M. D. Rausch: ibid. 96 (1974) 5936;
K. Elmitt: Chem. Commun. (1974) 747;
L. Farrugia und M. L. H. Green: ibid. (1975) 416.