

# Photoredox-Reaktionen

Gion Calzaferri\*

Professor Ernst Schumacher zum 60. Geburtstag gewidmet

*In a general part of the present article, the terms redox reaction, photoredox reaction, reduction degree, oxidation number, and charge as well as heterogeneous photoredox systems and photoelectrochemical devices are discussed from a phenomenological and from a quantumchemical point of view. In the second part quantitative photochemical experiments on metal-loaded zeolites are reported, in particular photoinduced oxygen and chlorine evolution from aqueous dispersions of Ag<sup>+</sup>-zeolites. Selfsensitization is explained. Furthermore quantumchemical and FTIR spectroscopic studies on metal-loaded zeolites are outlined. Due to the uncertainty principle a problem arises regarding the Cu<sup>+</sup> in a 6-6 SBU. Orbital stabilization and destabilization are interpreted on dimers which can be described in a first order approximation by (ns,ms;σ<sub>v</sub>,σ<sub>u</sub>) configuration. Ideas are presented which could lead to a better parametrization of the EHMO model for semiempirical metal cluster calculations. The interaction of Ag with CO<sub>2</sub> is briefly discussed and finally also the result of a MO calculation on a (phenyl-terpyridine)<sub>2</sub>Fe<sup>II</sup> complex which consists of 81 atoms, to demonstrate that properties of very large molecules can be calculated by means of molecular orbital methods.*

## 1. Einleitung

Die Photochemie befasst sich mit Reaktionen von Atomen, Molekülen, Aggregaten oder Festkörpern in angeregten elektronischen Zuständen. Eine Unterscheidung von der Thermochemie ist sinnvoll, vor allem wegen der speziellen Experimentier- und Denkweise, welche die Bearbeitung photochemischer Probleme verlangt. Wie bei jeder Abgrenzung gibt es auch hier überlappende Gebiete, die man zur Photochemie zählen kann oder nicht. Weil jedes System in einen oder mehrere elektronisch angeregte Zustände versetzt werden kann, ist die Vielfalt dieser Chemie sehr gross. Schon seit langer Zeit ist es nicht mehr möglich, photochemische Forschung zu betreiben, ohne quantenchemische Modellvorstellungen zu Hilfe zu nehmen. Da eine quantitative theoretische Beschreibung von elektronisch angeregten Zuständen nur in wenigen Fällen zur Verfügung steht, wird in der Regel eine Kombination von spektroskopischen Beobachtungen

und semiempirischen Modellrechnungen verwendet. Dies ist eine Denkweise, der wir im folgenden immer wieder begegnen werden.

Vor der Betrachtung von Photoredoxreaktionen sei die Vielfalt photochemischer Prozesse angedeutet. Beginnen wir mit den photochemischen und photophysikalischen Prozessen in etwa 100 km Höhe, die an der Entstehung der Polarlichter und des Himmelsleuchtens beteiligt sind<sup>[1a]</sup>. Neben vielen anderen Reaktionen in der Atmosphäre gehört auch das zur Zeit oft diskutierte «Stickoxid/Ozon-Problem» in den Bereich der Photochemie<sup>[1b]</sup>. Ungemein wichtig sind die Primärprozesse bei der Photosynthese der Pflanzen, sie sind eine Voraussetzung für das Leben auf der Erde. Die noch weitgehend unbekanntesten lichtinduzierten Reaktionen anorganischer, organischer und biochemischer Spezies auf der Erd- und Wasseroberfläche werden in Zukunft mehr und mehr Beachtung finden. Für photochemische Prozesse an der Menschenhaut, die nicht nur deren beliebte Bräunung bewirken, interessieren sich die medizinische Forschung und die pharmazeutische Industrie. Auch der Sehvorgang wird nach heutiger Kenntnis durch eine photoinduzierte *cis/trans*-Isomerisierung und eine damit gekoppelte

Änderung der Proteinstruktur eingeleitet<sup>[2]</sup>. – Unter den technischen Aspekten sei zunächst auf den ersten Schritt der Silberhalogenid-Photographie hingewiesen, der sensibilisierten Photoredoxreaktionen zuzuordnen ist<sup>[3]</sup>. Für Reproduktionsverfahren, die weniger Empfindlichkeit erfordern, gibt es andere photosensitive Systeme<sup>[4a]</sup>, beispielsweise wird die Photoinitialisierung von Polymerisations- oder Vernetzungsreaktionen bei der Herstellung von elektronischen Schaltungen oder von Fernsehbirnen benutzt<sup>[4b]</sup>. Ein Anwendungsbeispiel photochromer Materialeigenschaften ist die Helligkeitsadaptation von Sonnenbrillengläsern, die durch kolloidale Silbersalze ermöglicht wird<sup>[4c]</sup>. Technisch von grosser Bedeutung ist die erwünschte und unerwünschte Photodegradation von Kunststoffen und Farbstoffen. – Ungeachtet zahlreicher Laboratoriumsversuche fristen photochemische Synthesemethoden noch immer ein Schattendasein. Zwar sind vorzügliche Syntheseverfahren bekannt, doch erweisen sich Photonen aus einer Lampe in den meisten Fällen als zu teuer.

Für die Herstellung von einem Mol einer Substanz benötigt man im Idealfall ein Einstein Photonen. Dass ihr Preis zu hoch ist, rührt unter anderem daher, dass bei den meisten photochemischen Synthesen die Energiebilanz miserabel ist. Die Energie der Photonen wird hierbei in der Regel



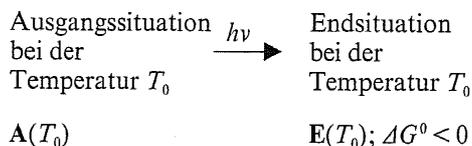
Gion Calzaferri: Geboren am 16. November 1941 in Ilanz (Graubünden). Drogistenlehre 1957–61. Laborantenpraktikum in den Enser Werken 1961–62. Chemiestudium mit Diplomabschluss am Technikum Winterthur 1962–65. Berufstätigkeit auf dem Gebiet der Textilchemie, Triatex AG, Zürich 1965. Chemiestudium an der Universität Fribourg, Doktorandum 1968; Arbeit zur Dissertation in den Forschungslaboratorien der Ciba(-Geigy) AG in Marly, Promotion 1971. «Postdoc» am Institut für Physikalische Chemie der Universität Basel 1971–72. Physikalisch-chemische Untersuchungen im Zusammenhang mit der Arzneiformung, Ciba-Geigy AG, Basel 1972–73. Im Juli 1973 Anstellung als Oberassistent mit Lehrauftrag am Institut für Anorganische, Analytische und Physikalische Chemie der Universität Bern. 1978 *Venia docendi* für spezielle Gebiete der anorganischen und physikalischen Chemie. Seit 1981 Mitglied der Eidgenössischen Kommission zur Nutzung von Sonnenenergie (KNS). Leiter einer Forschungsgruppe auf dem Gebiet der anorganisch-physikalischen Photochemie und der Anwendung quantenchemischer Rechenverfahren.

\* Korrespondenz: Privatdozent Dr. G. Calzaferri  
Institut für Anorganische, Analytische und  
Physikalische Chemie  
Universität Bern  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

thermalisiert. Das heisst, dass das Photon nur die Rolle eines Katalysators bei der Überwindung einer Energiebarriere spielt. Dies kann nur im Falle der Gewinnung hochwertiger Syntheseprodukte wirtschaftlich werden. In der Tat haben sich die Photochemiker über die Thermodynamik der von ihnen untersuchten Reaktionen wenig oder gar keine Rechenschaft abgelegt. Eine Energiebilanz war gar nicht gefragt. Hinzu kommt, dass lange Zeit fast ausschliesslich Photochemie mit ultraviolettem Licht ( $\lambda \lesssim 360$  nm) betrieben wurde. Erst mit der durch die Erdölkrise hervorgerufenen Energiediskussion wurde das Thema «Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie» aktuell und damit die Photochemie mit sichtbarem Licht sowie die Energiebilanz photochemischer Reaktionen. Der eigentliche Anfang dieser Forschungsrichtung datiert zwischen 1970 und 1975<sup>[5]</sup>. Anfängliche Euphorie (auch Scharlatanerie) haben in der Zwischenzeit ruhigerer Arbeit Platz gemacht, welche hoffentlich weiterhin gefördert wird.

Vom thermodynamischen Standpunkt aus erscheint es sinnvoll, Photoreaktionen in zwei Gruppen einzuteilen:

**GRUPPE I:** Photoreaktionen, die nicht zu einem Energiespeicherungsprozess führen.

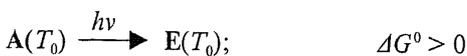


$$\Delta G^0 = G(E(T_0)) - G(A(T_0))$$

$G(A(T_0))$  ist die Freie Enthalpie (Gibbs-Funktion) der Ausgangssituation,  $G(E(T_0))$  ist jene der Endsituation, und  $\Delta G^0$  ist die Differenz zwischen Ausgangssituation und Endsituation nach Abschalten der Lichtquelle und Ausgleich aller intensiven Grössen, insbesondere von Temperatur und Druck.

Bei diesem Reaktionstyp werden Lichtquanten zur Überwindung einer Energiebarriere umgesetzt. Es findet gesamthaft keine Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie statt.

**GRUPPE II:** Photoreaktionen, die zu einem Energiespeicherungsprozess führen.

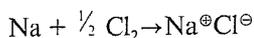


Die Endsituation hat einen grösseren Energieinhalt als die Ausgangssituation. Ein Teil der absorbierten Lichtenergie wird in Form von chemischer Energie gespeichert.

Nach dieser allgemeinen Übersicht sollen einige wesentliche Begriffe erläutert und diskutiert werden.

## 2. Redoxreaktion und Photoredoxreaktion

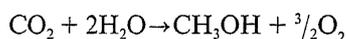
Nach Lehrbuchdefinition versteht man unter einer Redoxreaktion eine Reaktion, bei der zwischen Teilsystemen ein oder mehrere Elektronen von einem System auf das andere übertragen werden. Ein typisches Beispiel ist die Verbrennung von Natrium mit Chlor:



Ein anderes Beispiel ist die Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff oder die Elektrolyse von Wasser:



oder die Umsetzung von Kohlendioxid mit Wasser zu Methanol:



Man weiss schon lange, dass es ausser im Falle des Natriumchlorids unrealistisch ist, den Atomsymbolen ganzzahlige Ladungen  $^+$  oder  $^-$  zuzuordnen. Deshalb werden Oxidationszahlen so definiert, dass die Summe der Oxidationszahlen die Ladungsbilanz richtig wiedergibt. Als Beispiel mag das Hexacyanoferrat-Eisen in den Oxidationsstufen +II und +III dienen.

+ II			- I 4 $\ominus$			+ III			- I 3 $\ominus$			Oxidationszahlen und Ladungen der Ionen
[Fe	(CN)	]	[Fe	(CN)	]	[Fe	(CN)	]	[Fe	(CN)	]	
	6			6			6			6		
Fe	C	N	Fe	C	N	Fe	C	N	Fe	C	N	Berechnete Ladungsverteilung
0.46	0.33	-1.07	0.48	0.40	-0.99							

Ich bevorzuge die Verwendung von römischen Ziffern zur Angabe von Oxidationszahlen, da sie eine Verwechslung mit Ladungszahlen und quantenchemischen Erwartungswerten ausschliesst. Dass die formale Oxidationszahl höchstens einen

losen Zusammenhang mit Ladungen aufweist, die man aufgrund einer quantenchemischen Populationsanalyse<sup>[6]</sup> einem Atomsymbol zuordnen kann, ist beim Vergleich der beiden Grössen in unserem Beispiel leicht einzusehen. Damit wird auch klar, dass die oben gegebene Definition der Redoxreaktion viel zu eng gefasst ist.

Wir wollen deshalb unter einer *Redoxreaktion* eine Reaktion verstehen, bei der zwischen Teilsystemen (Atomsymbolen) Redoxäquivalente ausgetauscht werden. Die Bilanz der Redoxäquivalente wird mit Oxidationszahlen ausgedrückt, welche nach eindeutigen Regeln zu definieren sind<sup>[7]</sup>. Obwohl Oxidationszahlen rein formalen Charakter haben, bemüht man sich, das Vorzeichen dieser Zahlen so zu wählen, dass es mit dem Vorzeichen des Dipolmoments oder dem Vorzeichen der aus einer quantenmechanischen Rechnung ermittelten Ladungsverteilung übereinstimmt. So bestand lange Zeit das Problem, ob man in Verbindungen wie  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ ,  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  etc. dem Wasserstoff die Oxidationszahl +I, 0 oder -I zuzuordnen sollte. Nach vielen Untersuchungen wird heute in der Regel dem Wasserstoffsymbol in Verbindungen  $\text{H}-\text{ML}_n$  die Oxidationszahl -I zugeordnet.

Durch Anregung von höheren elektronischen Zuständen ist es möglich, grosse Ladungsverschiebungen zu erzeugen<sup>[8]</sup>. Es wurde schon oft darauf hingewiesen, dass in d-d-Übergängen, die ihrer Bezeichnung entsprechend auf ein Metallzentrum lokalisiert sein sollten, Ladungsverschiebungen auftreten und dass bei der Zuordnung der

elektronischen Übergänge die Symmetrie der Orbitale wichtig ist, weniger ihre Lokalisierung<sup>[7a]</sup>. Wir wollen dies ebenfalls am Hexacyanoferrat einsehen. Die längstwellige Absorptionsbande der  $\text{Fe}^{+II}$ - und  $\text{Fe}^{+III}$ -Komplexe entspricht einem d-d-Übergang etwas spezieller Art<sup>[9]</sup>. Dass bei diesem Übergang die Ligandatome wesentlich beteiligt sind, zeigt die Verteilung der 6 bzw. 5 sogenannten «d-Elektronen» in diesen Komplexen:

Komplex	Ladungsverteilung					
	im Grundzustand			in der ersten elektronisch angeregten Konfiguration		
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4\ominus}$	Fe	6C	6N	Fe	6C	6N
	4.9	0.22	0.88	4.25	0.75	1.0
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3\ominus}$	Fe	6C	6N	Fe	6C	6N
	4.46	0.05	0.49	3.64	0.63	0.73

In beiden Fällen findet eine erhebliche Verschiebung der Elektronendichte vom Eisen auf die Cyanidliganden statt. Bei kleinen Liganden ohne Konjugationsmöglichkeiten dürften diese Ladungsverschiebungen bei d-d-Übergängen in der Regel kleiner sein.

Man kennt allerdings elektronische Übergänge in Metallkomplexen, bei denen viel ausgeprägtere Ladungsverschiebungen stattfinden. Als klassisches Beispiel eines Charge-Transfer-Übergangs sei der Sauerstoff-Mangan-Übergang im Permanganat-Ion erwähnt. In einer Arbeit, die zu der heute populären Extended-Hückel-Rechenmethode<sup>[11]</sup> führte, haben *Wolfsberg* und *Helmholz*<sup>[10]</sup> die Erklärung dafür gefunden, weshalb  $[\text{MnO}_4]^\ominus$  und  $[\text{CrO}_4]^{2\ominus}$  farbig sind, während die in bezug auf die Zahl der Valenzelektronen isoelektronischen Komplexe  $[\text{PO}_4]^{3\ominus}$ ,  $[\text{SO}_4]^{2\ominus}$  und  $[\text{ClO}_4]^\ominus$  erst im Ultravioletten Absorptionsbanden aufweisen. In Fig. 1 ist das Molekülorbitalschema für  $[\text{MnO}_4]^\ominus$  dargestellt.

Das oberste besetzte Orbital  $t_1$  ist an den Sauerstoffatomen lokalisiert, die beiden tiefsten unbesetzten Orbitale  $2e$  und  $4t_2$  werden als antibindende d-Orbitale bezeichnet. Die längstwellige Absorption von  $[\text{MnO}_4]^\ominus$ , die diesem Anion seine charakteristische Farbe verleiht, kann als Anregung eines Elektrons aus dem an den Sauerstoffatomen lokalisierten  $t_1$ -Orbital in das  $2e$ -Orbital beschrieben werden, das im wesentlichen ein an dem Manganatom lokalisiertes antibindendes ( $d_{2z}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ )-Orbital ist. Die Farbe des Permanganat-Ions ist also auf einen CT-Übergang zurückzuführen, bei dem ein Elektron vom Sauerstoff auf das Mangan übertragen wird. Weil es in den Phosphat-, Sulfat- und Perchlorat-Ionen keine tiefliegenden «d-Orbitale» gibt, sind sie farblos. Bemerkenswert ist die berechnete Elektronenkonfiguration am Manganatom in  $[\text{MnO}_4]^\ominus$ :  $(3d)^{5,82}(4s)^{0,18}(4p)^{0,34}$ . Weitere Einzelheiten findet man im Lehrbuch von *Ballhausen* und *Gray*<sup>[12]</sup>.

Seit *Jørgensen* 1957 die im Iridiumkomplex  $[\text{Ir}^{III}\text{Cl}_5(\text{pyridin})]^{2\ominus}$  auftretende längstwellige Absorptionsbande als Übergang eines Elektrons vom Zentralatom zum Pyridin-Liganden interpretiert hat<sup>[13]</sup>, sind viele ähnliche – häufig wesentlich einfacher interpretierbare – Elektronenspektren untersucht worden. Wie sich ein derartiger CT-Übergang experimentell manifestiert, ist in Fig. 2 an einer Reihe von Komplexen  $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{II}-\text{X}]^{3\ominus}$  dargelegt. Der als  $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{II}(\text{benzonitril})]^{3\ominus} \rightarrow [(\text{CN})_5\text{Fe}^{II}]^+ (\text{benzonitril})^-]^{3\ominus}$  interpretierte Übergang ist wesentlich intensiver und nach grösseren Wellenlängen verschoben als die für  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{CN}^\ominus$  beobachteten Absorptionsbanden<sup>[14]</sup>.

Die Rechnung zeigt, dass bei solchen CT-Übergängen ein Elektron vom  $\text{Fe}^{II}$  quantitativ zum aromatischen Liganden wechselt. Als Beispiel eines solchen Rechenergebnisses ist in Fig. 3 die Elektronendichteverteilung von  $[(\text{CN})_5\text{Fe}^{II}(\text{pyrazin})]^{3\ominus}$  im Grundzustand

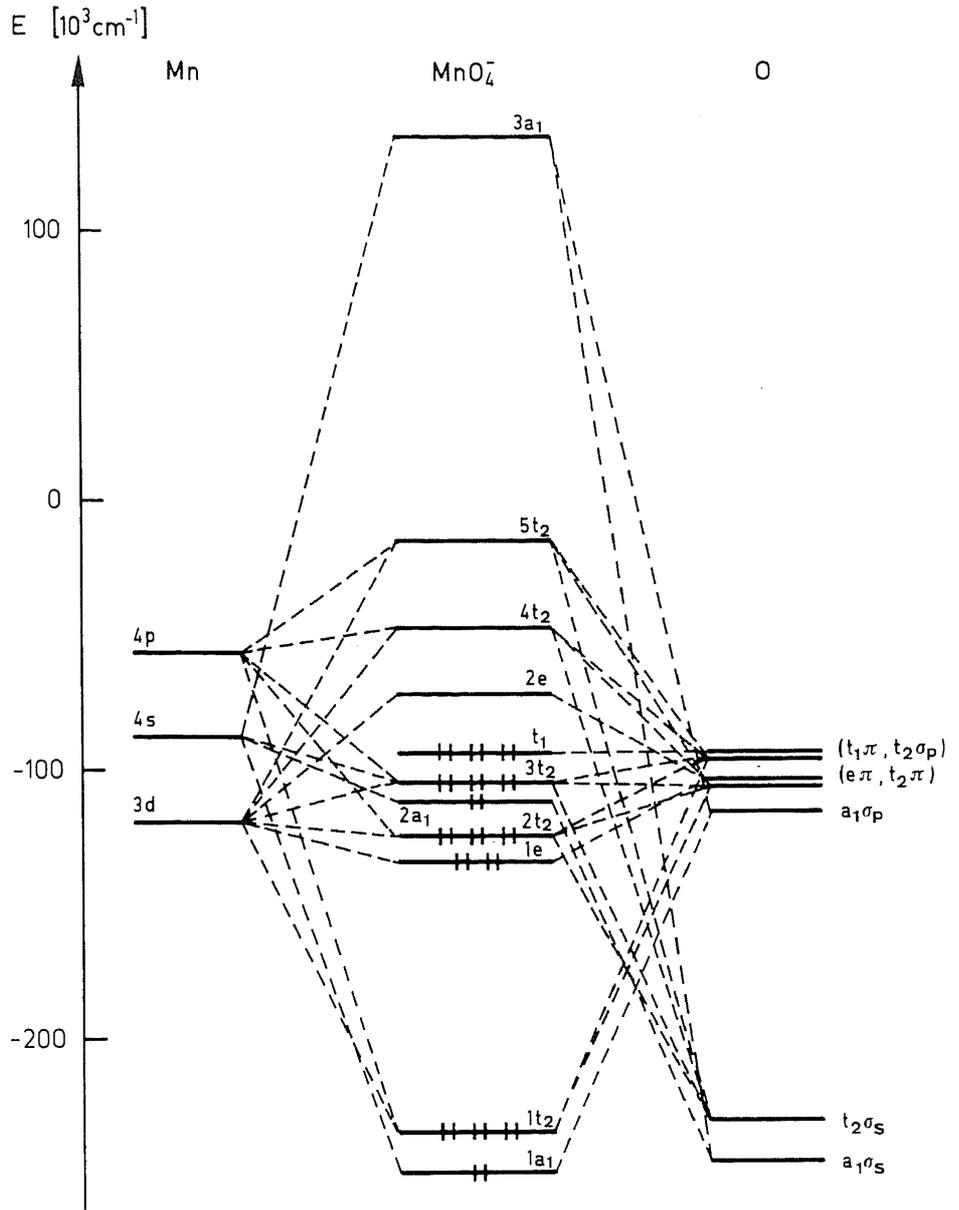


Fig. 1. Molekülorbital-Schema des Permanganat-Ions.

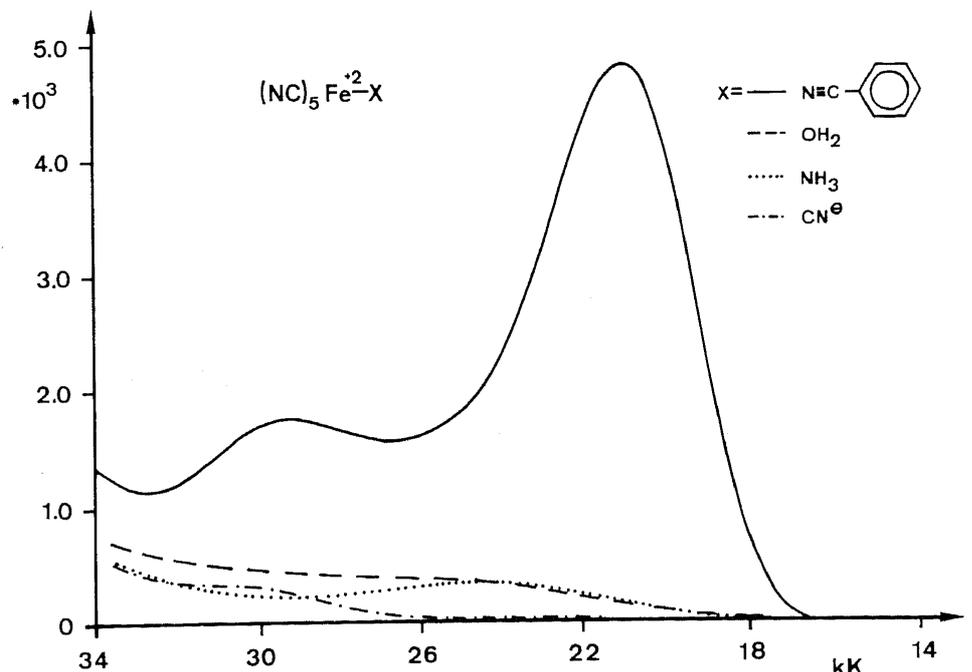
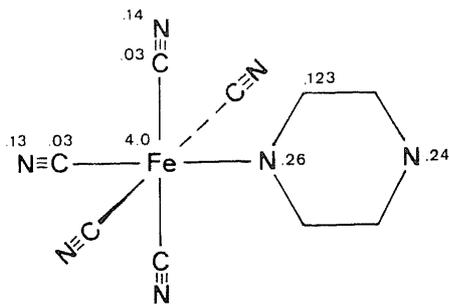


Fig. 2. Vergleich der Absorptionsspektren von Pentacyano-X-ferrat(II)-Komplexen in Wasser. Der Molare Extinktionskoeffizient  $[L]$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}$ ) ist gegen die Energie in  $kK$ -Einheiten ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) aufgetragen.

CT - STATE  $(xy, xz, yz)^5 (II^*)^1$



GROUND STATE  $(xy, xz, yz)^6 (II^*)^0$

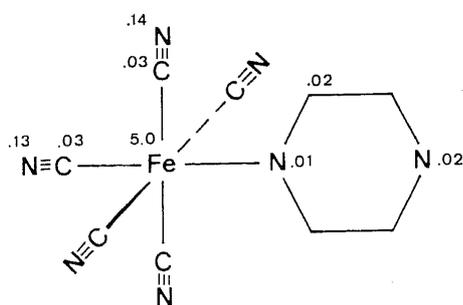


Fig. 3. Elektronendichteverteilung von  $[(CN)_5Fe^{II}(pyrazin)]^{3\oplus}$  im elektronischen Grundzustand (unten) und im ersten angeregten Charge-Transfer-Zustand (oben).

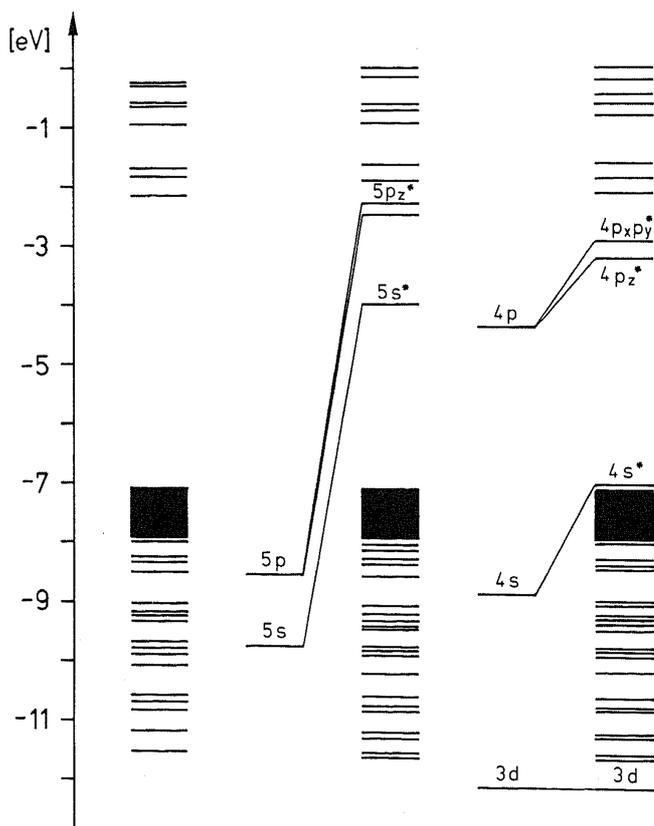
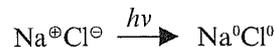


Fig. 4. Korrelationsdiagramm einer 6-6-Untereinheit von Zeolithen (Schema 1), einer 6-6-Untereinheit mit  $Ag^{\oplus}$  im Zentrum und derselben Untereinheit mit  $Cu^{\oplus}$  im Zentrum.

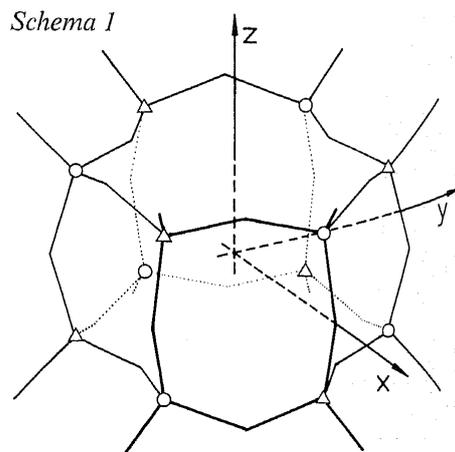
und im energieärmsten CT-Zustand dargestellt. Es ist interessant, dass die Elektronendichteverteilung auf den Cyanid-Liganden im wesentlichen unverändert bleibt<sup>[15]</sup>. Solche Ladungsverschiebungen können bereits an zweiatomigen Molekülen beobachtet werden. Allerdings erfordert deren Anregung im allgemeinen ultraviolette Licht. Ein Beispiel ist der langwellige elektronische Übergang in einem Natriumchlorid-Molekül in Gasphase, bei dem ein Elektron vom Chlor zum Natrium transferiert wird:



Analoge Übergänge kennt man bei allen Alkalimetallhalogeniden, sie werden im wesentlichen durch das Anion bestimmt<sup>[16]</sup>.

Im Vorgriff auf die Beschreibung photochemischer Untersuchungen an metallbeladenen Zeolithen (Abschnitt 3) soll bereits hier das in Fig. 4 dargestellte MO-Schema einer leeren und einer mit  $Ag^{\oplus}$ ,  $Ag^0$  oder  $Cu^{\oplus}$ ,  $Cu^0$  gefüllten 6-6-Untereinheit (Schema 1) eingeführt werden<sup>[17]</sup>. Der oberste besetzte Orbitalbereich ist als Balken skizziert. Er setzt sich aus mehr als 60 Orbitalen zusammen, die überwiegend an den Sauerstoffatomen lokalisiert sind. Das tiefste besetzte Orbital ist ebenfalls an den Sauerstoffatomen lokalisiert. Deshalb erscheint es kaum zweckmässig, von einer Bandstruktur zu sprechen. Aus dem grossen Abstand zwischen HOMO und LUMO (Fig. 4, links) folgt, dass «reine» Zeolithe farblose Isolatoren sind. Da aber jede  $[AlO_4]$ -Untereinheit eine negative Ladung verursacht, die durch ein Kation wie  $H^{\oplus}$ ,  $Na^{\oplus}$ ,  $Ag^{\oplus}$ ,  $\frac{1}{2} Ca^{2\oplus}$  etc. kompensiert werden muss, beobachtet man bei Zeolithen eine Ionenleitung. Mit dem Einbringen von Ionen wie  $Ag^{\oplus}$  oder  $Cu^{\oplus}$  in den Käfig von 6-6-Untereinheiten wird ein  $5s^*$ - bzw.  $4s^*$ -Niveau zwischen HOMO und LUMO erzeugt (Fig. 4, Mitte und rechts). Bei elektronischer Anregung vom HOMO des Zeolithgerüsts in das  $ns^*$ -Orbital kann somit ein Elektron von den Gerüst-Sauerstoffatomen auf das Metallion übertragen und eine Photoredoxreaktion ausgelöst werden.

Unter einer *Photoredoxreaktion* verstehen wir eine Redoxreaktion, die nach elektronischer Anregung eines oder mehrerer Reaktionspartner abläuft.



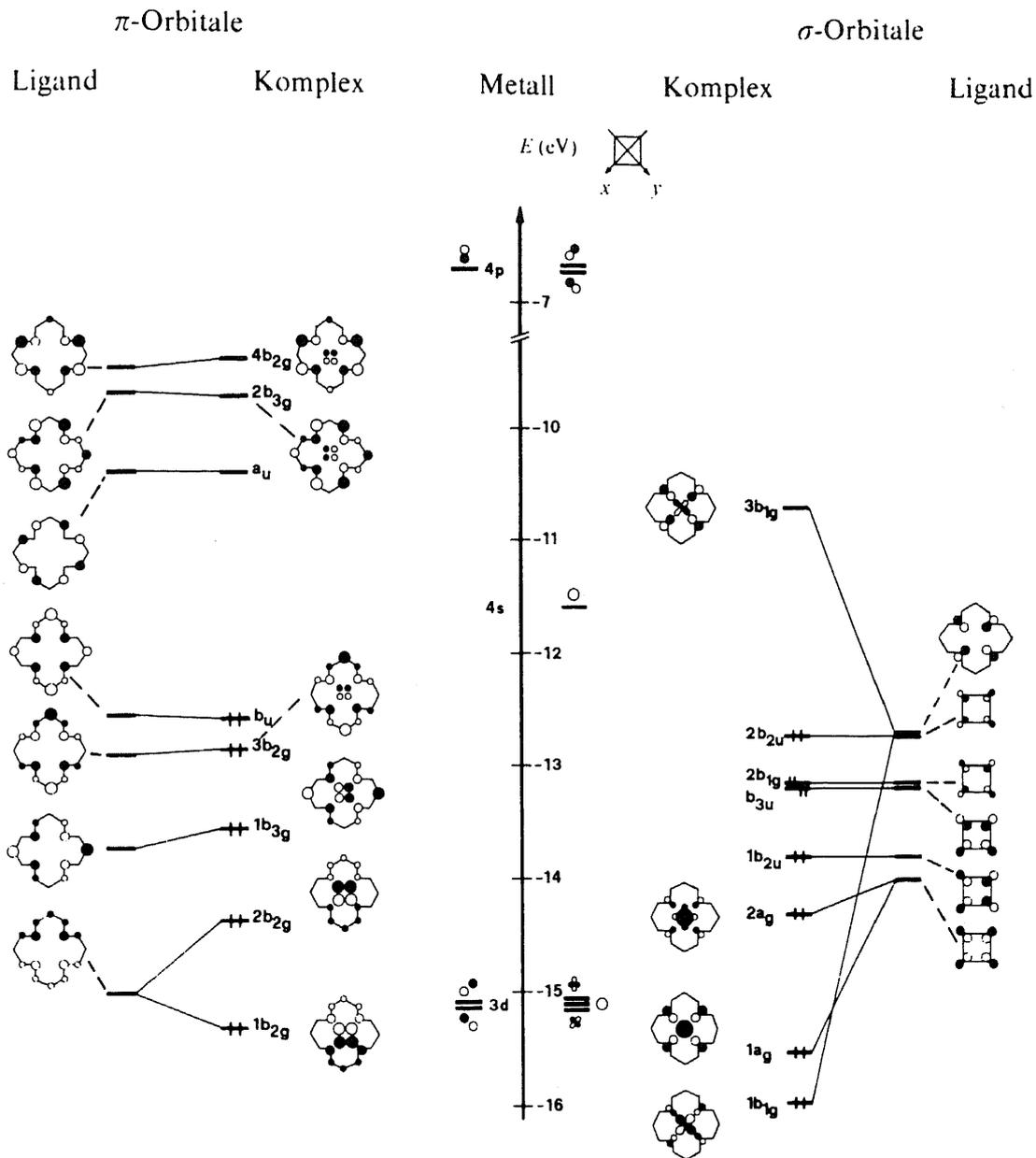


Fig. 5a. Korrelationsdiagramm der Ligandorbitale und Ni<sup>II</sup>-Orbitale zum Aufbau des in Schema 2 formulierten Porphinkomplex-Modells.

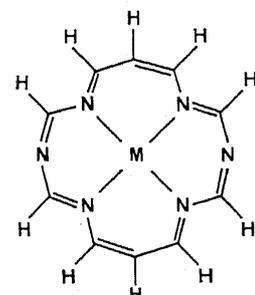
Es ist üblich, Metallsymbole in Formeln von Übergangsmetallverbindungen mit dem zusätzlichen Symbol d<sup>n</sup> zu spezifizieren, eine Bezeichnung, die sich als nützlich erwiesen hat, jedoch oft falsch interpretiert wird. Ursprünglich wurde sie im Rahmen des Kristallfeldmodells zur Kennzeichnung der Anzahl von «d-Elektronen» verwendet, eine Interpretation, die spätestens im Jahre 1952 von *Wolfsberg* und *Helmholz*<sup>[19]</sup> als irreführend erkannt worden ist. Heute versteht man unter d<sup>n</sup> meistens die Anzahl von Elektronen in antibindenden «d-Orbitalen». Dass auch diese Interpretation nicht sehr weit reicht, haben wir neulich in einer Studie mit dem Titel «Relative Shift of Ligand versus Metal Orbitals» gezeigt<sup>[18]</sup>. In dieser Arbeit haben wir auch auf das MO-Schema der porphyrinähnlichen isoelektronischen Komplexe von Co<sup>+I</sup> und Ni<sup>+II</sup> (Schema 2) hingewiesen, das in Fig. 5 abgebildet ist<sup>[19]</sup>. Fig. 5a zeigt das Korrela-

tionsdiagramm zum Aufbau des Ni<sup>+II</sup>-Komplexes aus dem makrocyclischen Liganden und dem Nickelkation<sup>[20]</sup>, und in Fig. 5b ist das Korrelationsdiagramm der Komplexe mit M = Ni<sup>+II</sup>(d<sup>8</sup>), Co<sup>+III</sup>(d<sup>6</sup>) und Co<sup>+I</sup>(d<sup>8</sup>) dargestellt. Offensichtlich hat hier im Falle von Ni<sup>+II</sup>(d<sup>8</sup>) das Symbol d<sup>8</sup> mit der Zahl der d-Elektronen in antibindenden d-Orbitalen nichts mehr zu tun. Gleiches gilt für den Co<sup>+I</sup>-Komplex, der zwei ungepaarte Elektronen aufweist. Interessanterweise liegen beim Co<sup>+I</sup>-Komplex die Orbitale mit ausgeprägtem d-Charakter energetisch höher als die am Liganden lokalisierten Orbitale b<sub>u</sub>, 2b<sub>2u</sub>, 3b<sub>2g</sub>, so dass die Reaktivität des Komplexes durch hochliegende besetzte d-Orbitale bestimmt wird – im Gegensatz zu dem isoelektronischen Ni<sup>+II</sup>-Komplex, der diamagnetisch ist.

Wenn das Symbol d<sup>n</sup> im allgemeinen nichts mit der Anzahl von d-Elektronen in antibindenden dn-Orbitalen zu tun hat,

wozu ist es dann nützlich? Eindeutig zu nichts anderem, als zur Angabe der Zahl der Valenzelektronen, die ein Metallkation zur Elektronenstruktur einer Verbindung beisteuert.

Schema 2



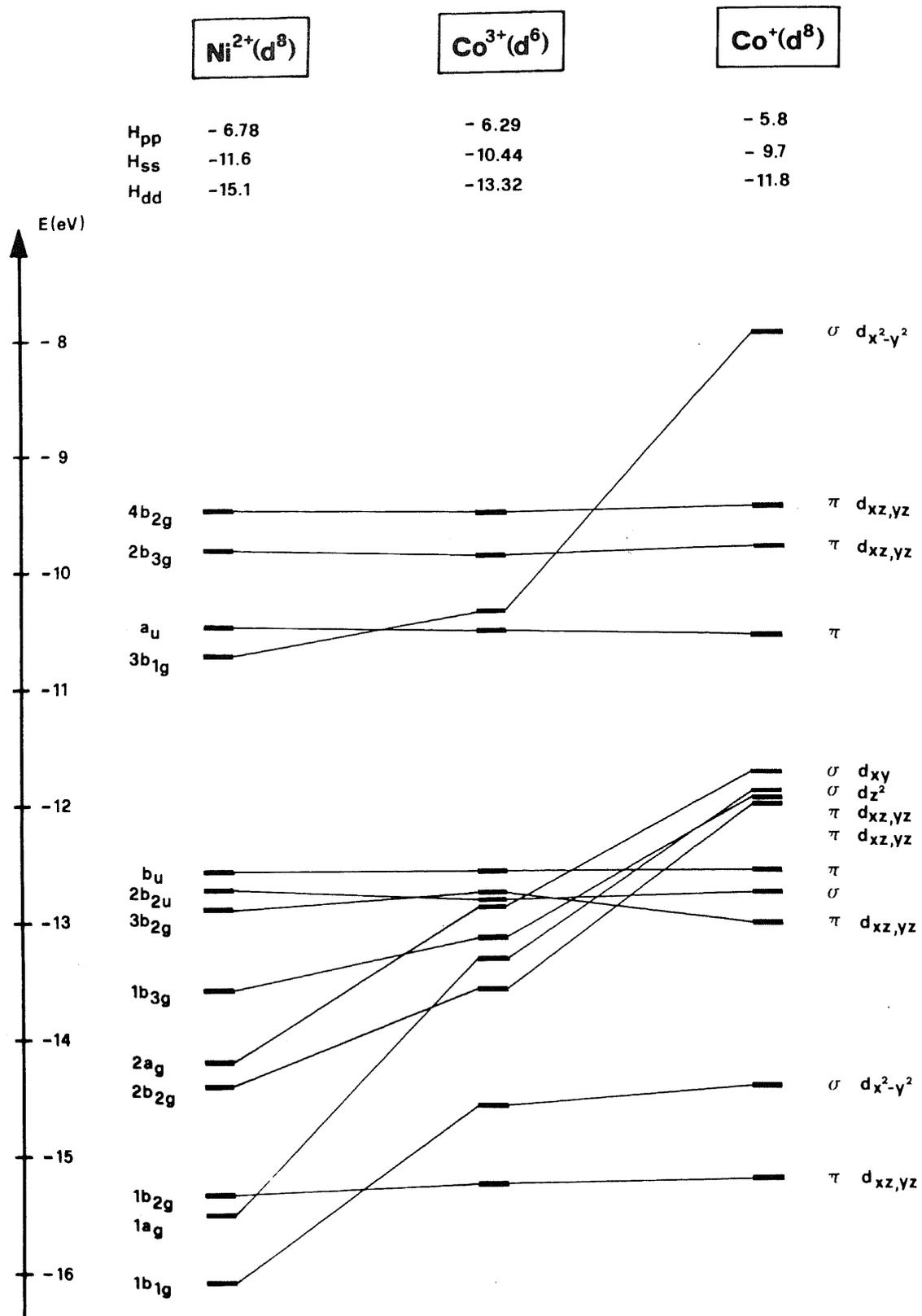
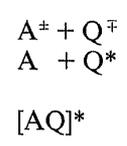
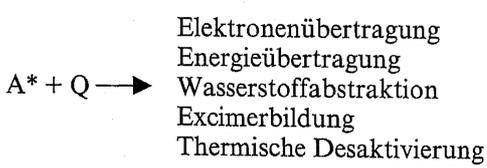


Fig. 5b. Korrelationsdiagramm für den  $Ni^{2\oplus}(d^8)$ -, den  $Co^{3\oplus}(d^6)$ - und den  $Co^{\oplus}(d^8)$ -Komplex (Schema 2). Diejenigen  $\sigma$ -Orbitale, deren Lage sich beim Austausch des Zentralatoms nicht verändert, sind nicht eingezeichnet.

Besonders häufig sind Photoredoxreaktionen untersucht worden, die als bimolekulare Prozesse beschrieben werden können. Man findet in dieser Kategorie viele organische, anorganische und auch «gemischte» Systeme<sup>[21,22]</sup>. Ein Molekül A werde durch Absorption eines Lichtquants in einen elektronisch angeregten Zustand  $A^*$  versetzt. Begegnet  $A^*$  einem Reaktionspartner Q, so kann eines der folgenden Ereignisse bevorzugt werden:



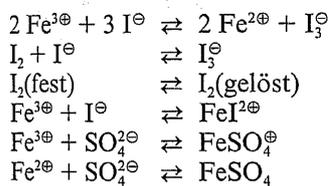
Sehr gut untersuchte Photoredoxsysteme, die sich auch hervorragend als Demonstrationsbeispiele eignen, sind das Thionin/Eisen-Paar  $TH^{\oplus}, Fe^{2\oplus}$  und das Tris(bipyridyl)ruthenium/Eisen-Paar

$[Ru(bpy)_3]^{2\oplus}, Fe^{3\oplus}$ . Einige Zeit bestand die Hoffnung, dass es mit diesen und ähnlichen Photoredoxsystemen gelingen könnte, flüssige Solarzellen herzustellen, welche billiger wären, als die damals er-

häftlichen Halbleiterzellen<sup>[5,23]</sup>. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass alle heute bekannten Systeme dieser Art einen viel zu geringen Wirkungsgrad haben und in der Regel auch nicht genügend reversibel sind<sup>[24]</sup>. Dass die Abschätzung der Energiebilanz solcher Reaktionen völlig falsch ausfallen kann, zeigt der sogenannte Yokohama-Mark 5-Hybridzyklus, der zur photochemisch-thermochemisch-elektrochemischen Wasserspaltung vorgeschlagen wurde<sup>[25]</sup>. In diesem Zyklus wird für die Reaktionsschritte



ein Wirkungsgrad der photochemischen Umwandlung von Sonnenenergie in chemische Energie von 15–20% geschätzt<sup>[26]</sup>. Das Finden von selektivem Elektrodenmaterial, eine mit Antimon<sup>+III</sup>-oxid dotierte n-leitende Zinn<sup>+IV</sup>-oxidkeramik für Fe<sup>3⊕</sup>/Fe<sup>2⊕</sup> und glasartige Kohle für Iod/Iodid<sup>[27]</sup>, hat es uns ermöglicht, diese Reaktion im Detail zu untersuchen<sup>[28]</sup>. Eine theoretische Analyse der experimentellen Ergebnisse hat gezeigt, dass die erwähnte Abschätzung um etwa einen Faktor 50 zu optimistisch ist. Für eine ausreichende Beschreibung dieses Photoredoxsystems ist es notwendig, die folgenden Teilreaktionen zu berücksichtigen:



Zur quantitativen Beschreibung der photostationären Zustände dieses komplexen Systems eignet sich der von *Michaelis*

schon 1935 eingeführte Reduktionsgrad<sup>[29]</sup>, dessen Verallgemeinerung uns gelungen ist<sup>[27,30]</sup>. Der Reduktionsgrad  $r$  ist ein Mass für die Anzahl Redoxäquivalente, die ein System relativ zu einer wohldefinierten Ausgangssituation enthält. Sehr oft ist der totale Fluss von Redoxäquivalenten in einem Photoredoxsystem gleich null. In solchen Fällen ist  $r$  eine Invariante unter Belichtung, weshalb die Kenntnis der Gleichgewichtskonzentrationen als Funktion des Reduktionsgrades eine sehr gute Ausgangslage für die Beschreibung der unter Belichtung erzeugten Nichtgleichgewichtszustände schafft. Dies trifft für das hier interessierende Iod/Eisen-System zu. Ohne auf Einzelheiten einzugehen, seien die Definitionsgleichungen für dieses System angegeben:

$$r = \frac{\{[I^\ominus] + [I_3^\ominus] + [FeI^{2\oplus}] + 2[FeI_2^\oplus]\} + \{[Fe^{2\oplus}] + [FeSO_4]\}}{I_{\text{tot}} + M_0}$$

$$I_{\text{tot}} = [I^\ominus] + 2[I_2(\text{gelöst})] + 3[I_3^\ominus] + [FeI^{2\oplus}] + 2[FeI_2^\oplus] + 2[I_2(\text{fest})] \frac{1}{V}$$

$$M_0 = [Fe^{3\oplus}] + [FeI^{2\oplus}] + [FeI_2^\oplus] + [Fe^{2\oplus}] + [FeSO_4] + [Fe(OH)^{2\oplus}] + 2[Fe_2(OH)_2^{4\oplus}]$$

$$S_0 = [SO_4^{2\oplus}] + [FeSO_4^\oplus] + [FeSO_4]$$

Ausgehend von diesen Gleichungen und Definitionen wurden die in Fig. 6a dargestellten Gleichgewichtskonzentrationen für die angegebenen Werte von  $M_0$ ,  $S_0$  und  $I_{\text{tot}}$  berechnet. Analog sind in Fig. 6b für den photostationären Zustand die Konzentrationen als Funktion des Umsatzes  $\%[\Delta Fe^{2\oplus}]$  an Fe<sup>2⊕</sup> dargestellt (oben) sowie die beiden Halbzellenpotentiale  $E(I_3^\ominus/I^\ominus)$  und  $E(Fe^{3\oplus}/Fe^{2\oplus})$ <sup>[28]</sup>. Einen Weg zur Berechnung komplizierter Gleichgewichte haben wir 1976 beschrieben<sup>[31]</sup>. Mit den von uns gefundenen selektiven Elektroden konnten die in Fig. 6b dargestellten Halbzellenpotentiale gemessen werden. Die Messungen ergaben gute Übereinstimmung mit den berechneten Kurven<sup>[28]</sup>.

Bereits in diesem Beispiel tritt ein Reaktionspartner in fester und gelöster Phase

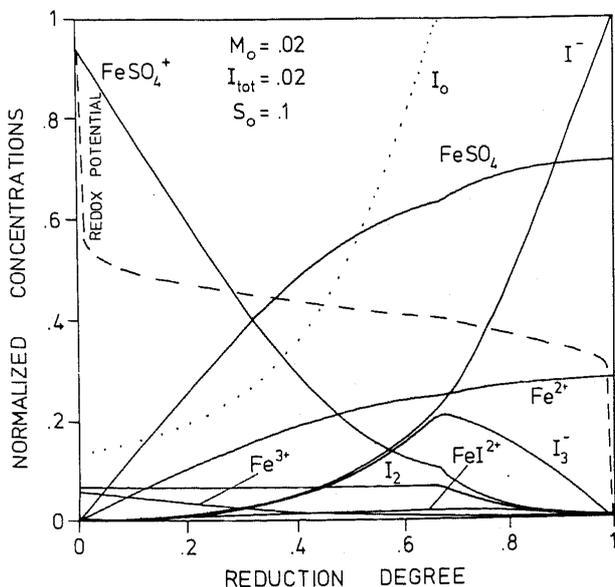


Fig. 6a. Normierte Gleichgewichtskonzentrationen und Gleichgewichtspotential als Funktion des Reduktionsgrades. Die punktierte Linie entspricht dem gesamten gelösten Iodanteil  $I_0(r)$ .

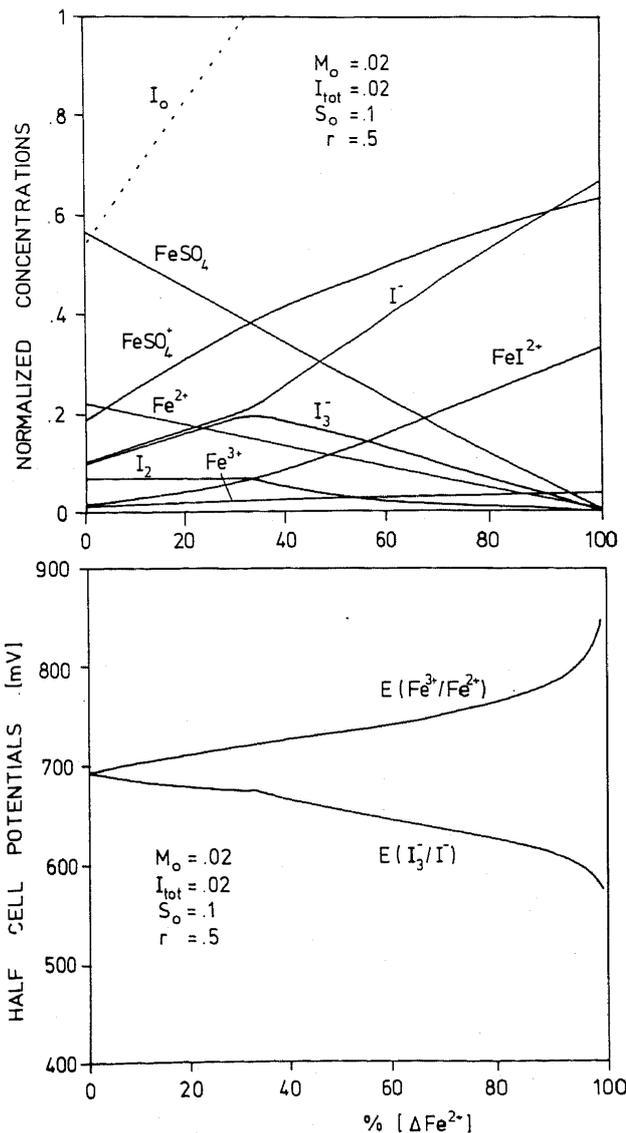


Fig. 6b. Normierte Konzentrationen (oben) und Halbzellenpotentiale (unten) als Funktion des umgesetzten Anteils von Fe<sup>2⊕</sup>. Der Reduktionsgrad beträgt 0.5.

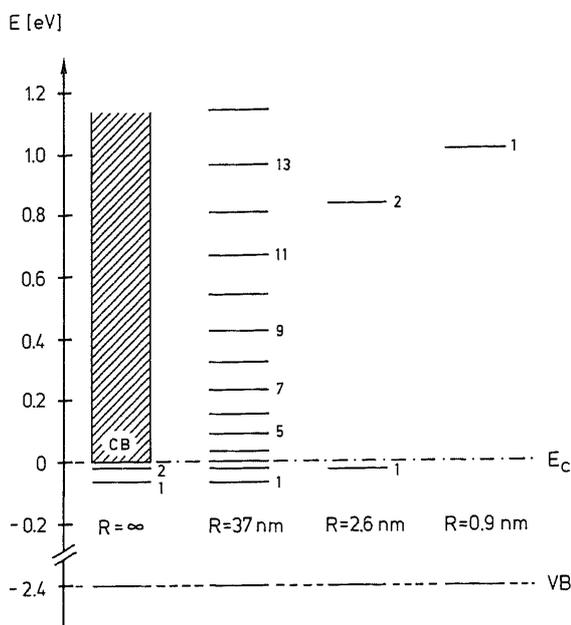


Fig. 7. Excitonenzustände eines sphärisch-symmetrischen Modells als Funktion des Teilchenradius R.

auf. Es handelt sich also um ein heterogenes Photoredoxsystem.

Wir wollen drei Arten von heterogenen Photoredoxsystemen unterscheiden: 1) Systeme, bei denen die feste Phase nur als Quelle oder Senke eines oder mehrerer Reaktionspartner dient; 2) Systeme, bei denen die feste Phase photoaktiv ist, entweder als Absorber oder auch nur als Reaktionspartner, und bei denen sie in dispergierter oder suspendierter Form vorliegt; 3) Systeme, bei denen die feste Phase oder eine auf ihrer Oberfläche adsorbierte Substanz photoaktiv ist, entweder als Absorber oder auch nur als Reaktionspartner, und bei denen sie als makroskopische Elektrode vorhanden ist.

Ein Beispiel für die erste Art von heterogenen Photoredoxsystemen wurde soeben vorgestellt. Photochemische Experimente mit Suspensionen und Dispersionen werden in Abschnitt 3 besprochen. An dieser Stelle sei lediglich auf Untersuchungen an Halbleiterpartikelchen hingewiesen, die zeigen, wie sich photochemische und photophysikalische Eigenschaften der kleinen Teilchen von denen des Bulkmaterials unterscheiden. Besonders auffallend ist die Änderung der Farbe und der Lumineszenz als Funktion der Teilchengrösse. Die Farbe kann bei gleicher chemischer Zusammensetzung von schwarz bis farblos variieren, die Lumineszenz sich von tiefrot bis blau verschieben<sup>[32]</sup>. Dieses Verhalten lässt sich mit einem Excitonen-Modell simulieren.

[Zum Begriff des Excitons: Reflexions- und Absorptionsspektren von Halbleitern zeigen oft Strukturen, wenn die Photonenenergie gerade noch unter der Energielücke liegt, in einem Bereich also, in dem man erwarten würde, dass der Kristall durchsichtig ist. Eine solche Struktur ent-

steht, wenn die Absorption eines Photons mit der Erzeugung eines Excitons einhergeht, sei es in einem direkten oder einem indirekten Prozess. Ein Elektron und ein Loch können durch elektrostatische Wechselwirkung miteinander verbunden sein (analog wie ein Elektron und ein Proton). Das Elektron-Loch-Paar wird als Exciton bezeichnet; es kann sich in einem Kristall bewegen und Anregungsenergie transportieren, ist aber elektrisch neutral].

Henglein et al. verwenden ein sphärisch-symmetrisches Excitonen-Modell, dessen Eigenwerte als Funktion des Radius R in Fig. 7 dargestellt sind<sup>[32a]</sup>.

Für  $R \rightarrow \infty$  konvergieren die Eigenwerte gegen das untere Ende des Leitungsbandes  $E_c$ . Für einen mittleren Teilchendurchmesser findet man zahlreiche eng beisammenliegende Zustände in der Nähe von  $E_c$ . Für sehr kleine Teilchen,  $R = 2.6$  nm, liegt der erste Excitonenzustand noch immer nahe bei  $E_c$ , dann folgt allerdings eine grosse Lücke. Für noch kleinere Teilchen befindet sich der erste Excitonenzustand weit oberhalb der Bandkante. Es wäre interessant, diese Ergebnisse mit denjenigen einer MO-

Rechnung zu vergleichen, um so eine weitere Brücke zwischen der Sprache der Festkörperphysik und der auf molekularen Strukturen basierenden Terminologie zu finden.

Die dritte Art von heterogenen Photoredoxsystemen wird als Photoelektrochemische Anordnung (photoelectrochemical device) bezeichnet. Wegen ihrer grossen Bedeutung sollen in diesem Überblick einige grundlegende Aspekte hervorgehoben werden.

Werden eine Elektrode und eine Gegenelektrode in eine Lösung oder Dispersion getaucht und miteinander über einen Widerstand verbunden, und entsteht unter Belichtung eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden, so spricht man von einer Photoelektrochemischen Anordnung<sup>[33]</sup>. Derartige Anordnungen kann man in zwei grosse Gruppen einteilen<sup>[33a]</sup>.

Item  $\Delta G = 0$ : Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie; in die Gesamtbilanz geht im Idealfall keine chemische Veränderung ein.

Item  $\Delta G \neq 0$ : Lichtenergie wird zur Erzeugung neuer Stoffe verwendet (Photoelektrosynthese).

Weiterhin erweist es sich als sinnvoll, zwei Zellentypen zu unterscheiden:

**Photogalvanische Zellen:** Photopotentiale werden durch Belichtung der Lösung oder Dispersion erzeugt. Die photochemisch erzeugten Ladungsträger wandern dann zu den Elektroden, an denen eine Redoxreaktion stattfindet.

**Photovoltaische Zellen:** Photopotentiale werden durch direkte Belichtung einer Elektrode hervorgerufen. Die Elektrode ist der Chromophor.

Die Photoelektrosynthese-Zellen, die nach dem einen oder dem andern Prinzip arbeiten können, teilt man ein in Zellen, bei denen Lichtenergie in Form von chemischer Energie gespeichert wird (Photoelektrolyse-Zellen,  $\Delta G^0 > 0$ ) und in solche, bei denen die Lichtenergie zur Überwindung einer kinetischen Barriere dient (Photokatalyse-Zellen,  $\Delta G^0 < 0$ ).

$\Delta G = 0$	Umwandlung von Lichtenergie in elektrische Energie	Photogalvanische Zellen
		Photovoltaische Zellen
$\Delta G \neq 0$	Photoelektrosynthese-Zellen	$\Delta G^0 > 0$ Photoelektrolyse-Zellen
		$\Delta G^0 < 0$ Photokatalyse-Zellen

Elektrodenmaterialien der Photovoltaischen Zellen sind immer Halbleiter wie  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CdS}$  etc., die mehr oder weniger stark dotiert sind. Mit solchen Systemen wird gegenwärtig intensiv experimentiert. Die Photoelektrochemie hat sich zum Spezialgebiet der anorganisch-physikalischen Photochemie entwickelt. Es gibt eine Reihe von Beweggründen für dieses Interesse. Einer davon ist die Hoffnung, photoelektrochemische Zellen zu finden, die gegenüber den konventionellen Halbleiterzellen zur Umwandlung von Lichtenergie in elektrischen Strom konkurrenzfähig sind<sup>[33,34]</sup>. Ein anderer Grund ist, dass neuartige Untersuchungen an Phasengrenzflächen durchgeführt werden können sowie dass auf sehr einfache Weise Information über Bänderstrukturen erhalten wird. Besonders gut kann die spektrale Sensibilisierung von farblosen Halbleitermaterialien<sup>[35]</sup> nachgewiesen werden. Spektrale Sensibilisierung spielt bei der Photosynthese der Pflanzen, bei der Photographie und bei vielen photochemischen Reaktionen eine Rolle.

In diesem Zusammenhang sei ein eigenes Experiment an undotierten  $\text{TiO}_2$ -Einkristallen diskutiert, das die Anwendung einer von uns entwickelten Messtechnik (vgl. Abschnitt 3) illustriert. Hierfür ist eine kurze Einführung notwendig.

Wird ein mit einem Elektrolyt in Kontakt stehender Halbleiter mit Licht, das er zu absorbieren vermag, beleuchtet, so erfolgt eine örtliche Ladungspaarbildung durch Transfer eines Elektrons vom Valenzband ins Leitungsband und Bildung eines Lochs im Valenzband. Durch das an der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt wirksame elektrische Feld werden die Ladungsträger räumlich getrennt, was die Rekombinationswahrscheinlichkeit verringert. Die Ladungstrennung erfolgt nur an Ladungsträgerpaaren, die innerhalb der Raumladungsschicht entstehen oder während ihrer Lebensdauer in sie hineindiffundieren. Die Ladungsträgertrennung ist abhängig vom elektrischen Feld der Raumladungsschicht, welche durch den Dotierungsgrad, die Ausdehnung der Randschicht und das von aussen angelegte elektrische Potential bestimmt wird. Im Falle eines stabilen n-dotierten Halbleiters oxidieren die an die Phasengrenze gelangenden Löcher den Elektrolyt. Dies führt zu einer Aufladung des Halbleiters und dadurch zu einer Potentialdifferenz, der Photospannung, gegenüber dem Elektrolyt. Die Photospannung kann maximal die Differenz der Fermi-Potentiale des freien Halbleiters und der Elektrolytlösung erreichen, was der «Flachbandsituation» entspricht. Wird die Differenz grösser, so kehrt sich die Flussrichtung der Ladungsträger um. Es gibt noch andere Mechanismen, die die Photospannung begrenzen. Sind Halbleiter und Elektrolyt durch einen äusseren elektrischen Kontakt verbunden, so können die getrennten Ladungen als Photostrom gemessen werden. Diese Situation ist in Fig. 8 oben dargestellt, wo die

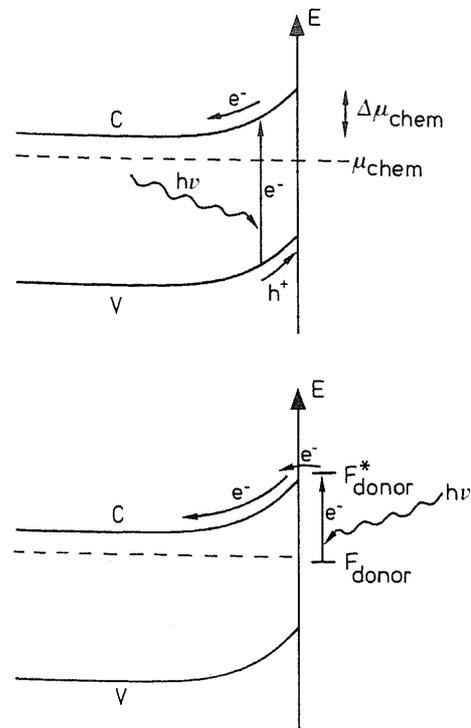


Fig. 8. Oben: Bänderverkrümmung eines n-dotierten Halbleiters an einer Grenzfläche zu Wasser;  $V$  = Valenzband,  $C$  = Leitungsband. – Unten:  $F$  und  $F^*$  charakterisieren den Grundzustand und den ersten elektronisch angeregten Zustand eines Farbstoffmoleküls.

Ladungsträgertrennung an der Verarmungsschicht am Beispiel eines n-Halbleiters schematisch illustriert wird. Die Erzeugungsrates von Ladungsträgern ist bis nahe an die «Flachbandsituation» proportional zur eingestrahelten Lichtintensität, falls die Ladungsträger grosse Beweglichkeit und lange Lebensdauer haben und die Diffusionsstrecke viel grösser ist als die Dicke der Raumladungsschicht. Bei kleiner Diffusionsstrecke und kurzer Lebensdauer können nur noch Elektron-Loch-Paare getrennt werden, die in der Raumladungsschicht entstehen, deshalb sinkt die Quantenausbeute für den Photostrom. Bringt man einen Farbstoff in die Elektrolytlösung und wird dieser auf der Halbleiteroberfläche adsorbiert, so kann unter richtig gewählten Bedingungen, zusätzlich zum oben erwähnten Mechanismus, eine Ladungsträgertrennung an der Interphase Farbstoff/Elektrolyt erfolgen (Fig. 8, unten). Der Farbstoff wird durch Lichtabsorption angeregt. Sodann wird das Elektron vom angeregten Zustand aus in den Halbleiter injiziert und durch das elektrische Feld in der Raumladungsschicht von der Oberfläche entfernt. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit verringert, dass der oxidierte Farbstoff das Elektron wieder einfangen kann.

Die Elektronenübertragung kann stattfinden, wenn das Energieniveau des angeregten Farbstoffs in der Höhe der Lei-

tungsbandkante liegt. Damit die über diesen Mechanismus zustandekommende Sensibilisierung beobachtet werden kann, sollte die Energie des Bänderabstandes viel grösser sein als die Energie, die zur Anregung des Farbstoffs benötigt wird.

Bei unseren Versuchen, spektrale Sensibilisierung an undotierten Rutil-Einkristallen nachzuweisen, zeigte sich, dass die üblicherweise verwendete «lock-in»-Messtechnik, bei der ein Lichtstrahl mit einem «Chopper» unterbrochen und phasengetreu detektiert wird, nicht angewendet werden kann, weil die Photoresponse zu langsam ist. Aber mit einer völlig automatisierten Messanordnung, wie sie in Abschnitt 3 beschrieben wird, erhielten wir die in Fig. 9 dargestellten Ergebnisse. Das Prinzip dieser Messungen besteht darin, dass nur während einer genau definierten Zeit belichtet und vor jeder neuen Belichtung solange gewartet wird, bis das Signal ganz abgeklungen ist. Der Rutil-Einkristall wurde auf eine rotierende Elektrode montiert (während der Messung 1500 Umdrehungen/min). Als Elektrolyt diente eine wässrige  $1\text{N KCl}/0.1\text{NH}_2\text{SO}_4$ -Lösung. Das Potential der Elektrode wurde bei  $0.6\text{ V vs. SCE}$  konstant gehalten, und belichtet wurde bei  $\lambda = 550\text{ nm}$  (Sensibilisator: Rhodamin 6G). Kurve 1 zeigt den Photostrom in Abwesenheit eines Sensibilisators, Kurve 2 nach Zugabe von Farbstoff ( $10^{-6}\text{ mol/L}$ ) und Kurve 3 bei einer Farbstoff-

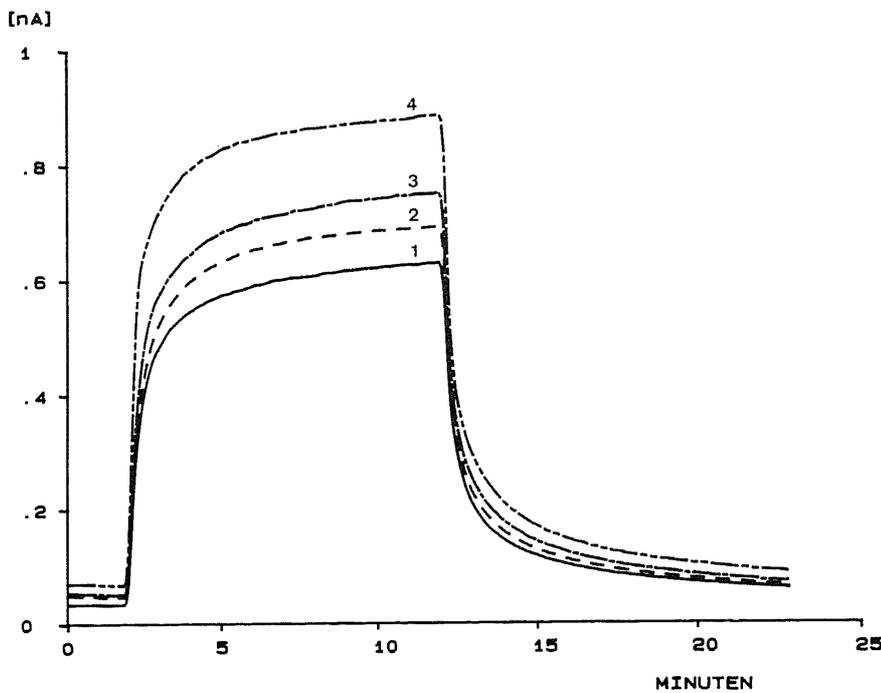


Fig. 9. Sensibilisierung der Photoströme eines undotierten TiO<sub>2</sub>-Einkristalls (Rutil).

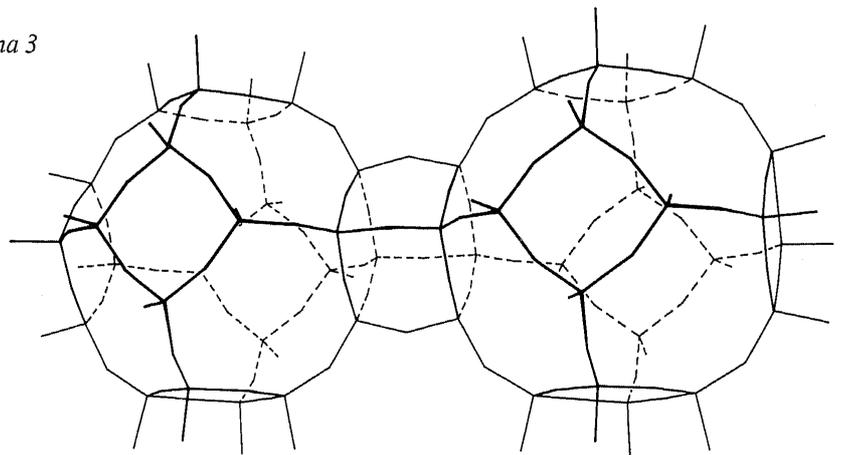
konzentration von 38.6 · 10<sup>-6</sup> mol/L. Die Auswertung einer Konzentrationsreihe von 0 bis 40 · 10<sup>-6</sup> mol/L ergab lineare Abhängigkeit des Photostroms von der Farbstoffkonzentration, wenn die Lichtabsorption des in der Lösung gebliebenen Farbstoffs berücksichtigt wird<sup>[36]</sup>. Es ist interessant, dass die Sensibilisatorwirkung eines Farbstoffs durch Zugabe eines Reduktionsmittels, welches das eingestrahle Licht selbst nicht absorbiert, bis um etwa eine Größenordnung erhöht werden kann<sup>[37]</sup>. Dies zeigt Kurve 4, die nach Zugabe von Hydrochinon (8.4 · 10<sup>-4</sup> mol/L) unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Kurve 3 gemessen wurde.

**3. Photochemische Untersuchungen an metallbeladenen Zeolithen**

Zeolithe sind hydratisierte Aluminosilicate mit dreidimensionalen Gerüsten, die aus SiO<sub>4</sub>- und AlO<sub>4</sub>- Tetraedern aufgebaut sind. Pro AlO<sub>4</sub>-Einheit muss eine negative Ladung durch ein Kation kompensiert werden. Deshalb fungieren Zeolithe unter anderem als Kationenaustauscher. Diese Eigenschaft wird auch zur Herstellung von metallkationen-beladenen Zeolithen genutzt. Die thermische Stabilität sowie die Hydrolysebeständigkeit von Zeolithen hängen sehr stark vom Si/Al-Verhältnis ab, das immer ≥ 1 ist. Die dreidimensionale Struktur der Zeolithe weist eine Vielfalt von Hohlräumen und Kanälen auf. Dadurch sind sie hervorragende Sorbentien für vielerlei Moleküle, was sie als «Molekularsiebe» prädestiniert.

Die Strukturen von Zeolithen wurden bereits in zahlreichen Übersichten beschrieben<sup>[38]</sup>. Neben der in Schema 1 abgebildeten 6-6-Untereinheit (vgl. Abschnitt 2) seien hier nur noch zwei β-Käfige angeführt, die über eine 4-4-Untereinheit verknüpft sind (Schema 3); wir haben sie für quantenchemische Rechnungen ausgewählt.

Schema 3



Der Hohlraum-Radius einer 4-4-Untereinheit beträgt 1.34 Å, der einer 6-6-Untereinheit 1.56 Å und der eines β-Käfigs 6.6 Å. Vergleicht man diese Zahlen mit einigen Atom- und Ionenradien wie r(Cu<sup>2⊕</sup>) = 0.72 Å, r(Cu<sup>⊕</sup>) = 0.96 Å, r(Cu<sup>0</sup>) = 1.35 Å, r(Ag<sup>⊕</sup>) = 1.26 Å, r(Ag<sup>0</sup>) = 1.6 Å, r(Au<sup>0</sup>) = r(Pt<sup>0</sup>) = r(Ni<sup>0</sup>) = r(Zn<sup>0</sup>) = 1.35 Å, so fällt auf, dass eine Reihe von Metallatomen genau in die 4-4-Untereinheit passt. In einer solchen Umgebung wären diese «Atome» mit 12 Sauerstoffatomen koordiniert. Man kennt noch keine dieser Verbindungen. Vor kurzem wurde jedoch über die Synthese von Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> berichtet<sup>[39]</sup>. Somit ist es also möglich, mole-

kulare 4-4-Untereinheiten herzustellen, was den Einschluss und die Charakterisierung von 12fach koordinierten «Metallatomen» erleichtern sollte.

Ag<sup>0</sup> füllt gerade eine 6-6-Untereinheit. In dieser Umgebung ist das Silberatom sogar 18fach koordiniert<sup>[17]</sup>. Ob auch diese Untereinheit als isoliertes Molekül hergestellt werden kann, ist noch ungeklärt.

Ein besonderes Problem stellt sich dann, wenn die einzuschliessenden Atome oder Kationen zu klein sind für den Käfig, aber doch nicht so klein, dass sie in den Ringen koordiniert werden können. Die Potentialtöpfe, in denen sich diese Teilchen dann bewegen, sind so flach, dass keine genaue Kernposition mehr angegeben werden kann. Das Problem lässt sich vielleicht am einfachsten an einem zweiatomigen Gebilde A-B erklären. Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation gilt: Δp · Δq ≥ ħ, wobei Δp die Impulsunschärfe und Δq die Ortsunschärfe bedeutet. Man kann Δq ausdrücken durch

$$(\Delta q)^2 = \langle (q - q_0)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (q - q_0)^2 P(q) dq$$

P(q) ist die Verteilungsfunktion. Wenn wir vereinfachend annehmen, dass auch für die hier interessierenden energiearmen Schwingungen der Potentialtopf in der Umgebung des Minimums harmonisch beschrieben werden darf, so gilt für den n-ten Schwingungszustand:

$$P_n(q) = \chi_n^2(q)$$

wobei χ<sub>n</sub>(q) die Schwingungswellenfunktion darstellt. Einsetzen der Lösung für den harmonischen Oszillator liefert:

$$\Delta q_0 = [(\hbar/2\mu\omega) \cdot (n + 1)]^{1/2}$$

ω ist die Frequenz der Nullpunktsschwingung, μ die reduzierte Masse und ħ = h/2π das Plancksche Wirkungsquantum. Setzt man die reduzierte Masse gleich 1 und die Schwingungsenergie gleich 10 cm<sup>-1</sup>, so ergibt sich eine Ortsunschärfe von 1.3 Å im Schwingungsgrundzustand, d.h. ein weitgehend «verschmierter Kernort». Es ist durchaus denkbar, dass die von uns entdeckte Eigensensibilisierung der O<sub>2</sub>- und

Cl<sub>2</sub>-Entwicklung in wässrigen bzw. auch chloridhaltigen Ag<sup>+</sup>-Zeolith-Dispersionen mit einer derartigen Eigenschaft der Materie zusammenhängt. Für die Beschreibung von Atomen oder Ionen in zu grossen Käfigen müssen diese Überlegungen verfeinert werden. Es ist jedoch deutlich, dass in derartigen Situationen das dem Chemiker

vertraute und liebgewordene Bild fester Kernpositionen ins Wanken gerät. Einem Beispiel dazu sind wir bereits in Abschnitt 2 mit Cu<sup>+</sup> in der 6-6-Untereinheit begegnet (vgl. das MO-Diagramm in Fig. 4). Cu<sup>+</sup> hat einen für den 6-6-Käfig um etwa 0.6 Å zu kleinen Radius. Deshalb «schwimmt» es darin. Weil die Energiemi-

veaus dadurch wesentlich verbreitert werden, müssten die Orbitale 4s\* und 4p\* in Fig. 4 realistischer als breite Balken eingezeichnet werden. Verallgemeinert man dieses Problem, so stellen sich interessante Aufgaben für die Koordinationschemie.

Mein Interesse an der Photochemie von metallbeladenen Zeolithen war ursprüng-

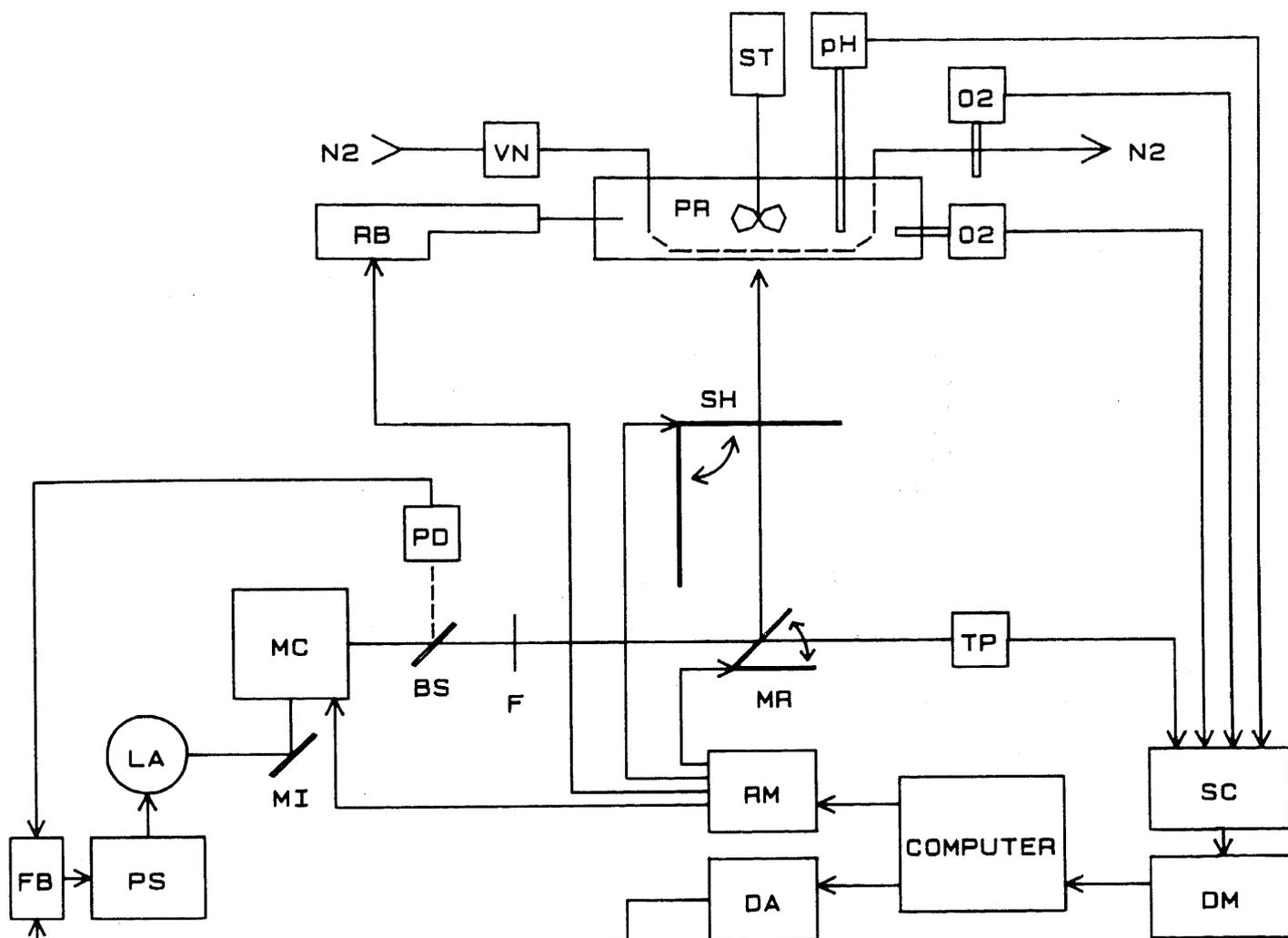


Fig. 10a. Apparatives Schema zur Untersuchung von heterogenen Photoredoxreaktionen. PR: Probenraum, ST: Rührer, pH: pH-Elektrode, O<sub>2</sub>: Clark-Sensor, VN: Doppelnadelventil, N<sub>2</sub>: Stickstoffstrom, RB: Mikrobürette, SH: Verschluss, MR: drehbarer Spiegel, TP: Thermopile, BS: Strahlteiler, PD: Photodiode, MC: Monochromator, LA: Lampe, PS: Stromquelle, FB: Rückkoppler, RM: Relais-Matrix, DA: Digital-Analog-Wandler, SC: Scanner, DM: Digital-Multimeter.

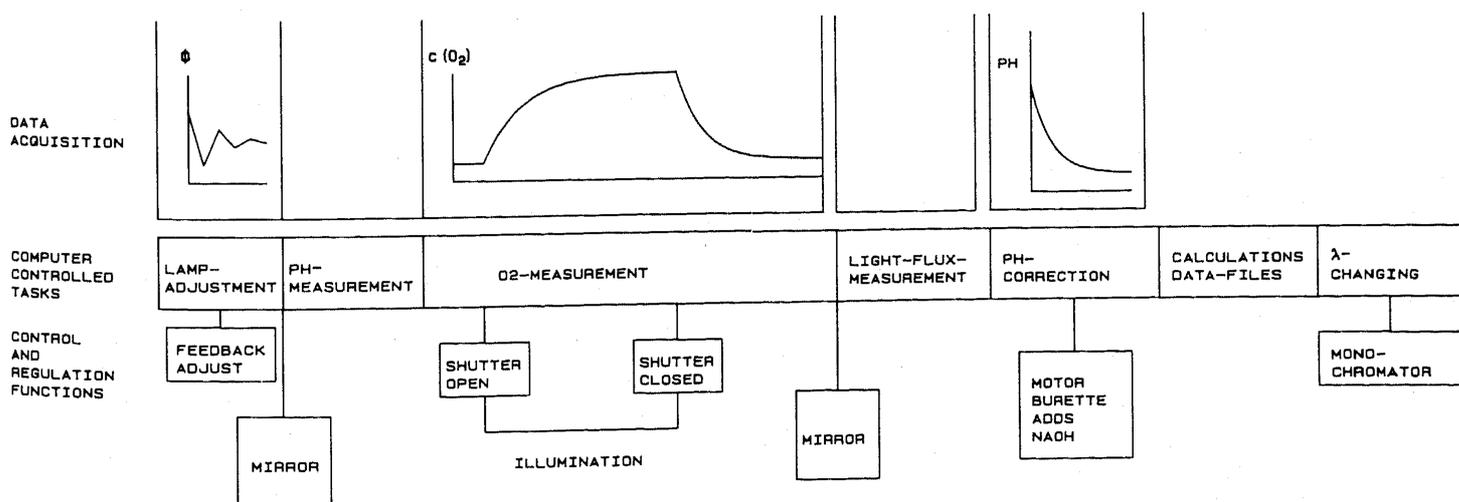


Fig. 10b. Typischer experimenteller Ablauf zur Erfassung eines «Messpunktes».

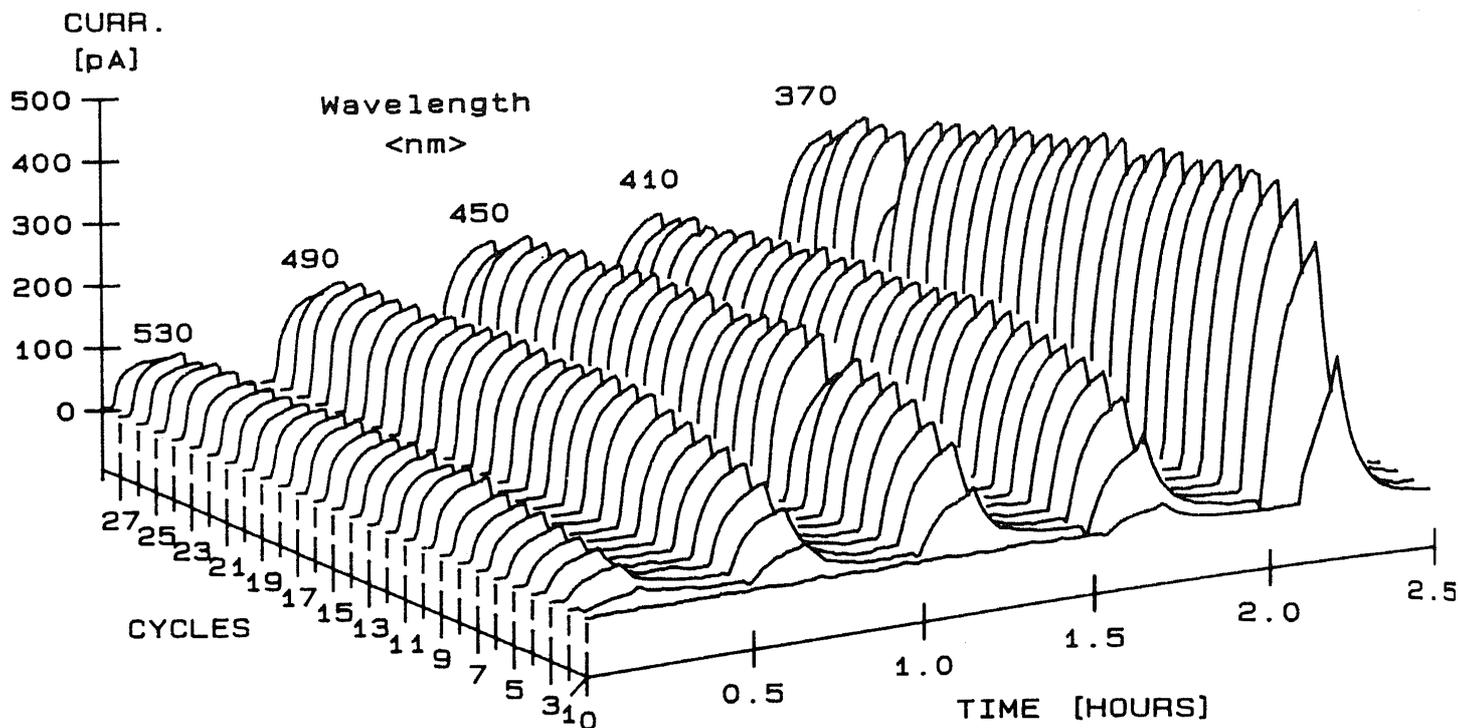
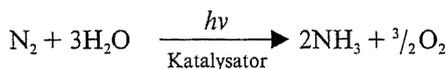
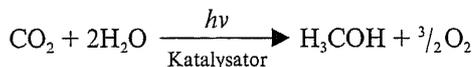
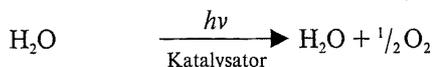
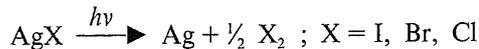


Fig. 11. Eigensensibilisierung der Sauerstoffentwicklung einer wässrigen Ag<sup>⊕</sup>-Zeolith-Dispersion (1 nA s entspricht 3.94 nL O<sub>2</sub>).

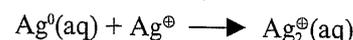
lich nicht durch derartige Fragestellungen motiviert, sondern durch die Beobachtung von Ernst Schumacher, dass wässrige Ag<sup>⊕</sup>-Zeolith-Dispersionen bei UV-Belichtung Sauerstoff freisetzen<sup>[40]</sup>. In Analogie zur Silberphotographie konnte gehofft werden, dass sich ein Weg zur spektralen Sensibilisierung dieser wichtigen Reaktion finden lasse. Photochemische O<sub>2</sub>-Entwicklung aus Wasser mit sichtbarem Licht ist die Voraussetzung für die Schlüsselreaktionen zu einer effizienten Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie in Form von chemischer Energie:



Vor mehr als 100 Jahren berichtete Vogel, dass Silbersalze bei Belichtung Sauerstoff abgeben können<sup>[41]</sup>. In der Schweiz beschäftigten sich später vor allem Baur und Rebmann mit der Photolyse von Silbersalzen und Metalloxiden<sup>[42]</sup>. Ohne auf die fast unübersehbare Vielfalt photochemischer Experimente mit Silberhalogeniden einzugehen, die hauptsächlich durch die Silberphotographie stimuliert waren, möchte ich auf einige weitere ältere Arbeiten hinweisen. 1961 versuchten Zaromb, Lasser und Kahlhammer eine photogalvanische Zelle mit zyklischer Funktionsweise zu entwickeln und stellten fest, dass die Reaktion



nicht direkt genutzt werden könne, weil X<sub>2</sub> zu schnell mit dem gleichzeitig gebildeten Ag rekombiniere<sup>[43]</sup>. Diese Auffassung hat sich als falsch erwiesen. Noch 1980 wurde über Photopotentiale an Ag/AgCl von wenigen mV berichtet<sup>[44a]</sup>, sehr bald danach konnten wir unter günstigeren Versuchsbedingungen Potentiale von mehr als 1 Volt messen<sup>[45,46]</sup>. Butler deutete die Lochbildung bei der Belichtung von AgCl-Elektroden mit der oben angegebenen Reaktion, allerdings ohne Cl<sub>2</sub> nachzuweisen<sup>[44b]</sup>. Erwähnenswert ist die Beobachtung von Narita, dass Ag<sup>⊕</sup>-Ionen, die in synthetischen Zeolith eingebracht werden, je nach Vorbehandlung stark unterschiedliches Lumineszenzverhalten zeigen<sup>[47]</sup>. 1974 veröffentlichten Metzner et al. eine Arbeit unter dem Titel «Light-induced Oxygen Evolution of Unsensitized Silver Chloride», mit der sie eine Hypothese über die Sauerstoffentwicklung bei der Photosynthese der Pflanzen stützen wollten<sup>[48]</sup>. Photoradiolysestudien<sup>[49]</sup> an Ag<sup>⊕</sup>, Au<sup>⊕</sup>, Pt<sup>2⊕</sup> und anderen Edelmetallkationen brachten Information über Reaktionen wie



Beyer et al. wiesen nach, dass die Reduktion von Ag<sup>⊕</sup>-Zeolith Y mit H<sub>2</sub> und die

Reoxidation mit O<sub>2</sub> unter bestimmten Bedingungen reversibel sind<sup>[50]</sup>. 1977 erschienen simultan zwei Publikationen mit den Titeln «Photochemical/Thermal Cleavage of Water on Silver Zeolites»<sup>[40]</sup> und «Cleavage of Water over Zeolites»<sup>[51]</sup>. Etwa zu diesem Zeitpunkt begann ich selbst nach Bedingungen zu suchen, unter denen es möglich sein sollte, reproduzierbare und möglichst quantitative photochemische Experimente an Pulvern und deren wässrigen Dispersionen durchzuführen. Aufbauend auf Erfahrungen<sup>[52]</sup> entwickelte unserer Gruppe die in Fig. 10a skizzierte Apparatur<sup>[53]</sup>.

In Fig. 10b ist ein typischer Messablauf für ein Eigensensibilisierungsexperiment dargestellt. Zuerst wird mit dem Thermopile TP die gewünschte Lichtleistung eingestellt, dann wird der pH-Wert gemessen und wenn nötig durch automatische Zugabe von NaOH oder H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> über eine Mikrobürette nachgestellt. Nun erfolgt die Belichtung während einer vorgegebenen Zeit bei vorgewählter Wellenlänge. Falls nötig wird wiederum der pH-Wert nachgestellt. Während das System im Dunkeln verharrt bis das Mess-Signal abgeklungen ist, werden vom Kleincomputer alle erforderlichen Rechnungen durchgeführt. Der Monochromator wird auf eine neue Wellenlänge nachgeschoben, eventuell findet ein Wechsel der Kantenfilter statt. Dann beginnt der Vorgang neuerlich. Abgesehen von der Belichtung, die immer einer Rechteckfunktion entspricht, können die einzelnen Messabläufe je nach Problem variieren. Als erste wurde mit dieser Apparatur die folgende Reaktion untersucht:

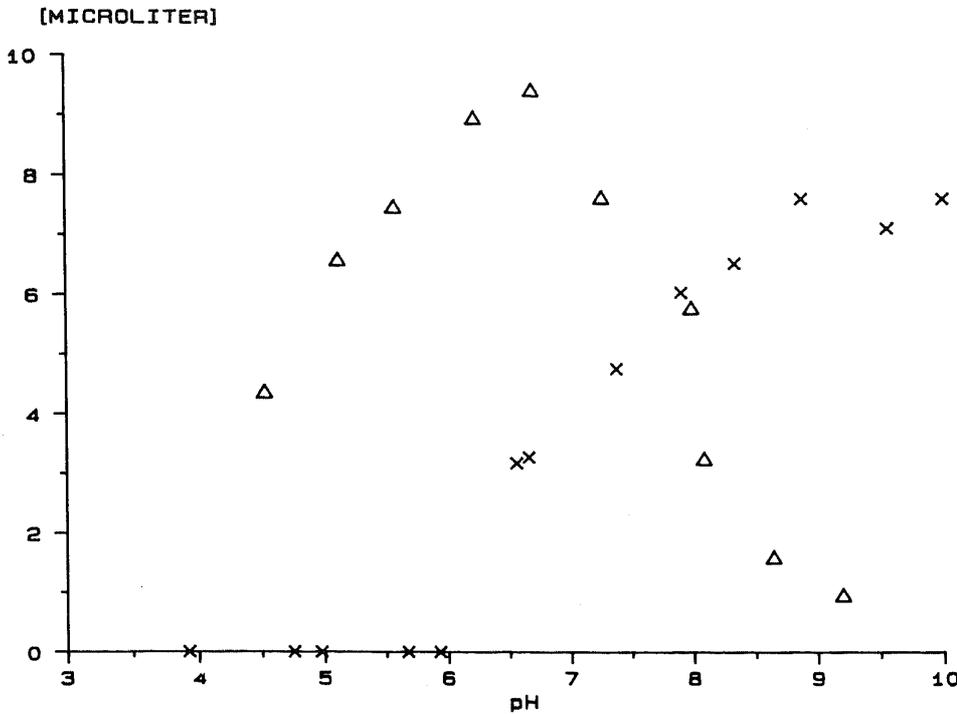
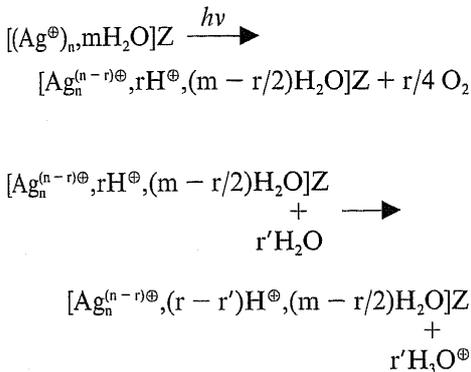


Fig. 12. pH-Abhängigkeit der Sauerstoffentwicklung von wässrigen Ag<sup>+</sup>-Zeolith-Dispersionen. Δ: Zeolith A, ×: Mordenit.



Z symbolisiert das negativ geladene Zeolithgitter. Wie bereits erwähnt, suchten wir nach einem Weg, die schon früher gefundene photochemische O<sub>2</sub>-Entwicklung in wässrigen Ag<sup>+</sup>-Zeolith-Dispersionen spektral zu sensibilisieren. Im Laufe dieser Experimente machten wir eine Beobachtung, die ich Eigensensibilisierung nenne und die es zu bestätigen galt.

Eigensensibilisierung bedeutet, dass ein System, das zunächst unempfindlich ist gegen Belichtung bei einer bestimmten Wellenlänge, nach Belichtung mit Photonen grösserer Energie auch im langwelligen Bereich photoempfindlich wird. Eines unserer Eigensensibilisierungsexperimente, bei dem Sauerstoff nach dem zuletzt angegebenen Reaktionsschema gebildet wird, ist in Fig. 11 dargestellt. Die Schlitzbreite des Monochromators betrug bei diesem Experiment 30 nm.

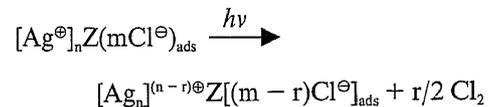
Es ist offensichtlich, dass bei der ersten Belichtung bei λ = 530, 490 und 450 nm kein Sauerstoff gebildet wird, während bereits im zweiten Durchgang bei allen fünf

verwendeten Wellenlängen O<sub>2</sub>-Signale registriert werden<sup>[53]</sup>. Interessant ist, dass die pH-Abhängigkeit der photochemischen Sauerstoffentwicklung sehr stark von der Art des Zeoliths abhängt (vgl. Fig. 12). Um die Systematik dieser pH-Abhängigkeit zu verstehen, sind weitere Experimente notwendig.

Ein anderes Experiment mit der in Fig. 10 gezeigten Apparatur wurde bereits im letzten Teil von Abschnitt 2 diskutiert<sup>[53]</sup>. Als nützlich erwiesen hat sich diese Apparatur auch für die Untersuchung des «Mechanism of the Light Assisted Nucleophilic Acylation of Activated Olefins Catalyzed by Vitamin B<sub>12</sub>» von Walder und Orłinski aus der Gruppe von Scheffold<sup>[54]</sup>.

Ende 1980 hatten wir beobachtet, dass eine wässrige Dispersion eines Ag<sup>+</sup>-Zeoliths nach Zugabe von Natriumchlorid in schwach saurem Milieu beim Belichten im nahen Ultraviolett mit hoher Quantenausbeute (Schätzung: 50%) Chlor freisetzt, das man ohne weiteres riechen kann<sup>[45]</sup>. Zur quantitativen Untersuchung dieser Reaktion musste eine spezielle Chloranalytik ausgearbeitet werden. Nachdem wir bereits einen «Clark-ähnlichen» Wasserstoff-Sensor gebaut<sup>[55]</sup> und die Probleme, die sich bei Verwendung eines Clark-Sensors zum quantitativen Sauerstoffnachweis in photochemischen Untersuchungen an Dispersionen ergeben, studiert hatten<sup>[56]</sup>, versuchten wir, die gleiche Technik für den Chlornachweis anzuwenden. Das Hauptproblem bestand darin, eine für einen Cl<sub>2</sub>-Clark-Sensor geeignete Membran zu finden. Bemerkenswerterweise erwies sich Fluoropor R, FH

0.5 μm, von Millipore als geeignet<sup>[46]</sup>. Die photochemische Chlorentwicklung wird durch folgendes Stöchiometrieschema beschrieben:



Auch diese Reaktion haben wir mit der in Fig. 10 gezeigten Apparatur untersucht und auch hier – analog zur Sauerstoffentwicklung – Eigensensibilisierung beobachtet<sup>[46]</sup>. Das erste zuverlässige Experiment ist in Fig. 13 dargestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass bei diesen Versuchen zwischen einer Graphitelektrode und einem Silberblech, die in die Dispersion eintauchen, nach Belichtung Potentialdifferenzen von mehr als 1 V gemessen werden können. Trotz der grossen treibenden Kraft ([Ag, AgCl:HCl(1M):Cl<sup>-</sup>, 1/2 Cl<sub>2</sub>]; E<sup>0</sup> = 1.14 V) ist die Rekombination 1/2 Cl<sub>2</sub> + Ag → AgCl sehr langsam. Diese Beobachtung steht in krassem Gegensatz zu früheren Befunden anderer Autoren<sup>[43,44]</sup>.

Das Ausmass der Eigensensibilisierung hängt von den Reaktionsbedingungen ab und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Wir betrachten die Eigensensibilisierung der photochemischen O<sub>2</sub>-Entwicklung sowie der photochemischen Cl<sub>2</sub>-Entwicklung als wichtiges Phänomen. Deshalb sind wir dabei, Eigensensibilisierung metallbeladener Zeolithe unter allgemeineren Aspekten zu studieren.

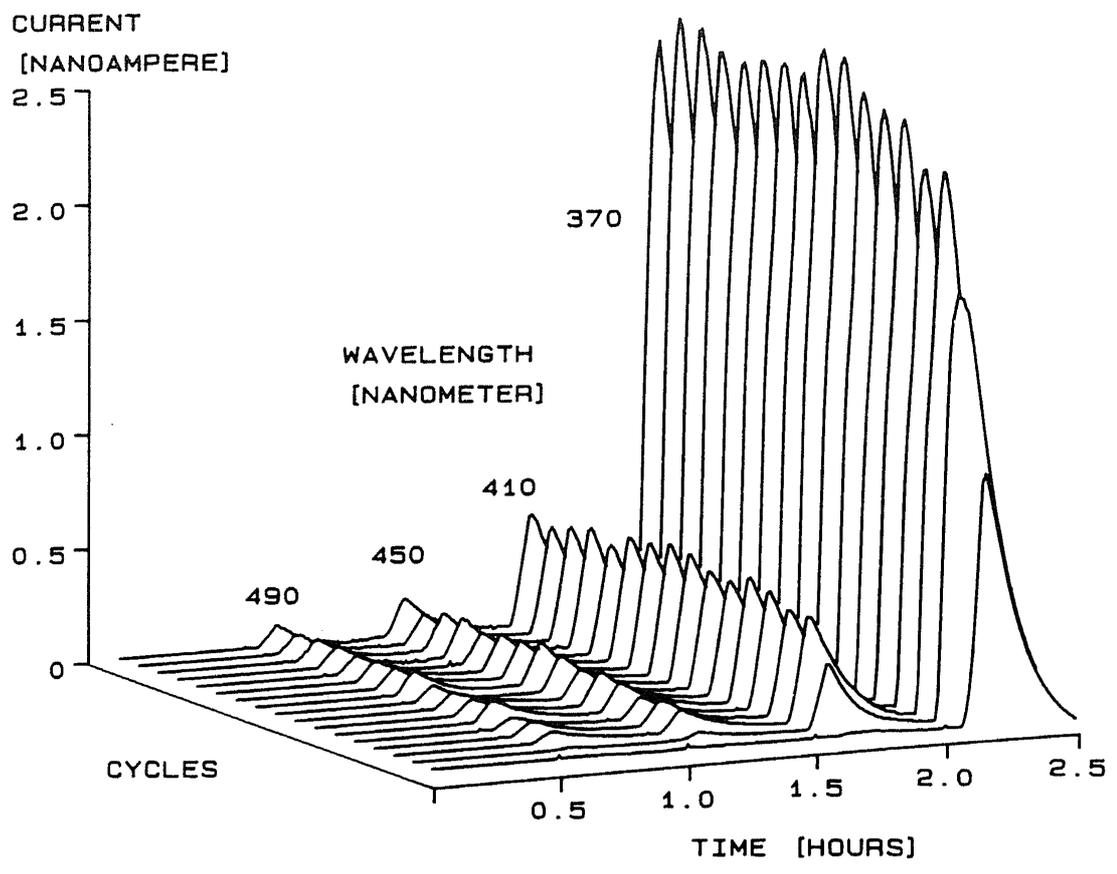
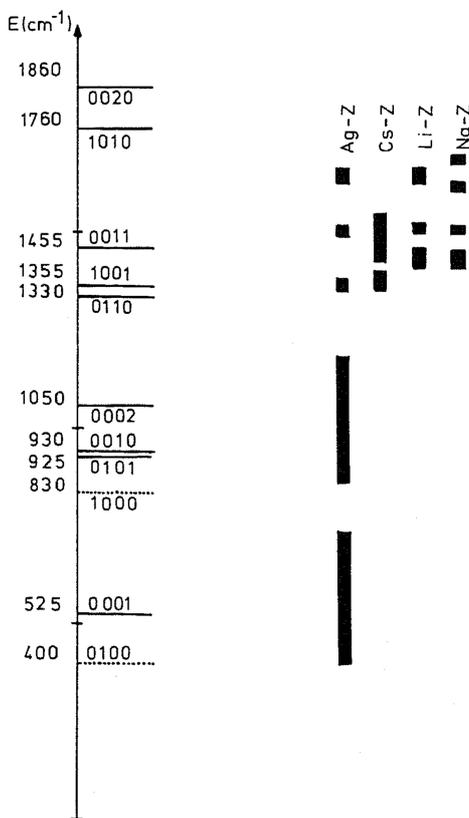


Fig. 13. Eigensensibilisierung der Chlorentwicklung einer wässrigen  $Ag^{\oplus}$ -Mordenit-Dispersion in Gegenwart von  $Cl^{\ominus}$  bei pH 3.8 (1 nA entspricht 208 nmol  $Cl_2$ ).



Es sind bereits zahlreiche IR-spektroskopische Untersuchungen an Zeolithen bekannt<sup>[57,59]</sup>. Durch Verwendung von FTIR-Geräten ist es möglich, die Empfindlichkeit der Messungen drastisch zu erhöhen und zugleich die Messzeiten zu verkürzen. So konnten wir mit dieser Technik die Kinetik einer monomolekularen Oberflächenbelegung von Germanium mit Trichlorsilan bestimmen<sup>[58]</sup>. Eine Reihe von FTIR-Studien an Zeolithen haben *Ozin* et al. publiziert<sup>[59]</sup>. Unser Interesse gilt in erster Linie der Untersuchung der photochemischen Bildung von Metallkatalysatoren auf Zeolithen und deren Wechselwirkung mit  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ . Zu diesem Zweck wurde eine Messzelle konstruiert, mit der es gelingt, etwa 50 bis 100  $\mu m$  dicke Presslinge unter Vakuum zu trocknen, auszuheizen, auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abzukühlen, zu belichten, den gewünschten Reaktanden aus der Gasphase zuzugeben und in gewünschten Intervallen IR-Spektren zu messen. Wichtig dabei ist, dass alle Manipulationen unter völlig kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden können. Über diese Reaktionsapparatur und erste Messergebnisse soll an anderer Stelle berichtet werden<sup>[60]</sup>. Hier sei nur dargelegt, wie im Gebiet der Obertöne und Kombinationsbanden der  $TO_4$ -Schwingungen Banden beobachtet werden können, die spezifisch sind für Kationen im Zeolith. In Fig. 14 sind dazu links die Normalschwingungen, deren erste Obertöne

und Kombinationsschwingungen von  $TO_4(T_0)$ ,  $T = Si, Al$ , angegeben. Die gestrichelt gezeichneten Schwingungsbänder (0100), (1000) $A_2$  werden in Raman-Experimenten beobachtet; die (0001)-Bande entspricht einer  $F_2$ -Beugeschwingung und die (0010)-Bande einer  $F_2$ -Streckschwingung. Mit schwarzen Balken sind die Banden des Transmissionspektrums eines 100  $\mu m$  dicken Presslings von Zeolith A dargestellt. Vier solcher Presslinge des mit verschiedenen Metallionen beladenen Zeoliths wurden während einiger Stunden bei  $10^{-5}$  Torr und  $200^{\circ}C$  getrocknet, dann auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abgekühlt und anschließend die Spektren aufgenommen. Man erkennt, dass im Bereich der Obertöne  $Ag^{\oplus}$ ,  $Cs^{\oplus}$ ,  $Li^{\oplus}$  und  $Na^{\oplus}$  deutlich unterscheidbare Banden aufweisen. Bei Zugabe von etwas Wasser oder  $CO_2$  verändern sich diese Banden auf charakteristische Art. Das Gebiet der Fundamentalschwingungen wurde mit zwei grossen Balken gekennzeichnet. Für Transmissionsmessungen in diesem Gebiet, das sehr starke Adsorptionsbanden enthält, sind dünnere Presslinge erforderlich. Wir bemühen uns, eine Arbeitstechnik zu entwickeln, welche die Herstellung von genügend dünnen Presslingen ermöglichen wird<sup>[60]</sup>.

Was wissen wir bisher über den Mechanismus der Eigensensibilisierung? Feuchte  $Ag^{\oplus}$ -Zeolithe werden bei Belichtung nach kurzer Zeit grau. Unter geeigneten Bedin-

Fig. 14. Schwingungen von Aluminosilicaten. Links: Grundschnwingungen, erste Obertöne und Kombinationsschwingungen. Rechts: Vergleich der Spektren von Ag-Z, Li-Z, Na-Z und Cs-Z im Bereich der Obertöne.

gungen kann man eine kräftige gelbe Lumineszenz dieser grauen Zeolithe beobachten<sup>[61]</sup>. Das bedeutet, dass die graue Farbe keineswegs die Bildung von grossen Silberclustern anzeigt, sondern einfach auf die Überlagerung von mehreren Absorptionsbanden zurückzuführen ist. Eine phänomenologische Erklärung der Eigensensibilisierung geht dahin, dass durch Belichtung im nahen Ultraviolett Chromophore erzeugt werden, die bewirken, dass längerwelliges Licht ebenfalls O<sub>2</sub>- oder Cl<sub>2</sub>-Produktion hervorruft. Wie weit Erkenntnisse aus Matrixspektroskopie an Ag-Teilchen<sup>[62]</sup> und Molekularstrahlexperimente an Metallclustern<sup>[63,64]</sup> zur genaueren Klärung der Mechanismen beitragen können, ist Gegenstand aktueller Untersuchungen. Sicher ist, dass diese Experimente einen der Eckpfeiler beim Aufbau von Modellvorstellungen liefern. Im nächsten Abschnitt werden einige MO-Argumente präsentiert, die diese Aussage stützen.

4. Molekülorbitalüberlegungen

Wie bereits in der Einleitung festgestellt, ist relevante photochemische Forschung ohne Modellvorstellungen quantenchemischen Ursprungs kaum möglich. Von solchen Modellen sind besonders jene hilfreich, die Information über die elektronische Struktur des Grundzustandes und der ersten angeregten Zustände vermitteln. Obwohl in einzelnen einfachen Fällen solche Information aus recht genauen Rechnungen gewonnen werden kann<sup>[68]</sup>, ist man auch heute noch in den meisten Fällen auf einfache Einelektronenmodelle angewiesen, die gegebenenfalls weitgehend korrigiert werden können. Das noch immer erfolgreichste und populärste Einelektronenmodell ist das EHMO (Extended Hückel Molecular Orbitals)-Modell, eine Erweiterung des HMO-Modells<sup>[65,66]</sup> für dreidimensionale Gebilde unter Berücksichtigung des «σ-Elektronengerüsts». Der Erfolg dieses Modells ist wohl auf die sehr geschickte und leicht durchschaubare Verwendung von Messdaten aus der Atom-spektroskopie und Hartree-Fock-Rechen-ergebnissen an isolierten Atomen und Ionen zurückzuführen<sup>[10-12,67]</sup>. Wie in Fig. 4, Fig. 5 und Fig. 17 demonstriert wird, können mit der EHMO-Methode sehr grosse Systeme berechnet werden. Zur Zeit sind wir dabei, das in Schema 3 dargestellte Zeolithgerüst (Teilstruktur mit zwei β-Käfigen, die über eine 4-4-Untereinheit verknüpft sind) zu berechnen, um so Information über das Verhalten von Teilchen wie M<sub>2</sub><sup>⊕</sup>, M<sub>2</sub>, MH, MCO<sub>2</sub>, MN<sub>2</sub>, M(H<sub>2</sub>O) etc. mit M = Ag, Cu, Au, Pt in dieser Umgebung zu gewinnen, die dann mit experimentellen Befunden verglichen wird. Dabei treten Probleme auf, die im folgenden skizziert werden sollen. Es werden Ansätze gezeigt, wie experimentelle Information aus Matrixspektroskopie und Molekularstrahlexperimenten zu ihrer Lösung verwendet werden kann. Wir wollen anhand

von einfachen Überlegungen die *Orbitalstabilisierungs-Energie in einem (ns,ms)-(σ<sub>g</sub>,σ<sub>u</sub>)-Zweiveausystem* untersuchen.

Die Orbitalenergien eines Zweiveausystems können aus

$$(1) \begin{vmatrix} h_A - \epsilon & h_{BA} - \epsilon S \\ h_{AB} - \epsilon S & h_B - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

berechnet werden. h<sub>A</sub> und h<sub>B</sub> bezeichnet man in der Regel als Coulombintegrale, h<sub>AB</sub> = h<sub>BA</sub> als Resonanzintegrale und S als Überlappungsintegral. h<sub>A</sub>, h<sub>B</sub> und h<sub>AB</sub> sind negative Grössen, während S in unserem Fall nur positive Werte annehmen kann (vgl. Lehrbücher der Quantenchemie)<sup>[12,65-67,69]</sup>. Die Lösungen von Gleichung (1) sind:

$$(2) \epsilon_{\pm} = \frac{(h_A + h_B) - 2h_{AB} \cdot S \pm \sqrt{\{h_A + h_B - 2h_{AB}S\}^2 - 4(1 - S^2)(h_A h_B - h_{AB}^2)}}{2(1 - S^2)}$$

Für viele Anwendungen ist es günstig, die Gleichungen (1) und (2) durch |h<sub>A</sub>| zu dividieren, wobei wir voraussetzen: |h<sub>A</sub>| ≥ |h<sub>B</sub>|. Damit können wir die relativen Grössen α = h<sub>B</sub>/|h<sub>A</sub>|, mit -1 ≤ α < 0 und β = h<sub>AB</sub>/|h<sub>A</sub>| einführen<sup>[18]</sup>. Die beste heute bekannte semiempirische Darstellung für β ist die sogenannte «Weighted Wolfsberg Helmholtz»-Näherung<sup>[70]</sup>, die mit den soeben eingeführten Definitionen für α und β folgende Gestalt annimmt:

$$(3) \beta = (k + \Delta + \Delta^4(1 - k)) \cdot S \cdot (\alpha - 1)/2; \Delta = (1 + \alpha)/(1 - \alpha)$$

k ist eine völlig empirische Konstante, die man durch Rechnungen an kleinen Molekülen bestimmen kann und der heute in der Regel der Wert 1.75 zugeordnet wird. Änderungen von k haben meist einen sehr leicht überschaubaren Einfluss auf die Rechenergebnisse. Mit den oben eingeführten relativen Grössen α und β wird Gleichung (2) zu:

$$(4) \epsilon_{\pm} = \frac{\alpha - 1 - 2\beta S}{2(1 - S^2)} \left[ 1 \pm \sqrt{1 + 4(1 - S^2) \frac{\alpha + \beta^2}{(\alpha - 1 - 2\beta S)^2}} \right]$$

Wird die Besetzung der bindenden bzw. antibindenden Orbitale mit n<sub>+</sub> bzw. n<sub>-</sub> bezeichnet und die Besetzung der Atomorbitale φ<sub>A</sub>, φ<sub>B</sub> vor der Bildung der Bindung mit n<sub>A</sub>, n<sub>B</sub>, so lässt sich die Orbitalstabilisierungsenergie wie folgt definieren:

$$(5) \Delta E = (n_+ \epsilon^+ + n_- \epsilon^-) + \left( n_A + n_B \cdot \frac{h_B}{h_A} \right)$$

Wir wollen nun einige Konsequenzen dieser Gleichungen für zweikernige Teilchen ableiten, deren elektronischer Grundzustand in erster Näherung ausgehend von (ns, ms)-Atomorbitalen beschrieben werden kann. Solche Teilchen sind: H<sub>2</sub><sup>⊕</sup>, H<sub>2</sub>, HHe, He<sub>2</sub><sup>⊕</sup>, He<sub>2</sub>, die Alkalimetalldimere Li<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>, Cs<sub>2</sub>, Rb<sub>2</sub>, LiNa, LiK, ..., NaK,

..., KCs, KRb und CsRb, die Erdalkalimetalldimere Be<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>, Ca<sub>2</sub>, Sr<sub>2</sub>, Ba<sub>2</sub>, BeMg, ..., SrBa, die Alkali-Erdalkalimetalldimere LiBe, LiMg, ..., RbBa, die Alkali- und Erdalkalimetallhydride LiH bis BaH, weiter Cu<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>, Au<sub>2</sub>, Zn<sub>2</sub>, Cd<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>, CuAg, CuAu, ..., CdHg, die Kombinationen mit den Alkali- und Erdalkalimetallen und die Hydride CuH bis HgH. Diese stattliche Zahl von Teilchen rechtfertigt den Versuch einer einfachen Übersichtsbeschreibung mit den Gleichungen (4) und (5). Schon früher habe ich gezeigt, dass es nicht möglich ist, stabile homonucleare Dreielektronen-Teilchen im elektronischen Grundzustand mit ns-Funktionen zu beschreiben<sup>[71]</sup>. Sollten die Gleichungen (4) und (5) zur Erklärung von bestimmten Eigen-

schaften nicht ausreichen, so ist als erstes zu untersuchen, wie p- und eventuell d-Funktionen die Resultate beeinflussen.

Zunächst betrachten wir homonucleare Dimere und rufen dazu einige Ergebnisse an H<sub>2</sub><sup>⊕</sup> in Erinnerung<sup>[65]</sup>. Die Beschreibung von H<sub>2</sub><sup>⊕</sup> eignet sich als ein echtes Einelektronenproblem zur Vorbereitung für den Aufbau von Einelektronen-Molekülorbitalen. Die Situation ist vergleichbar mit dem Wasserstoffproblem, das als Ausgangsbasis für den Aufbau der Elektronenkonfiguration von Atomen dient.

Werden die beiden Kerne mit A und B bezeichnet und der Kernabstand mit R, so gilt:

$$A \xrightarrow{R} B$$

$$(6) E \begin{bmatrix} \sigma_u \\ \sigma_g \end{bmatrix} = \frac{A \mp B}{1 \mp S} + V(R);$$

$$\sigma_u = N_u \cdot (1s_A - 1s_B)$$

$$\sigma_g = N_g \cdot (1s_A + 1s_B)$$

V(R) beschreibt die Kern-Kern-Abstossung und N<sub>u</sub>, N<sub>g</sub> sind Normierungskonstanten. Für A und B gilt:

$$A = E_H(\zeta) + \langle 1s_A | (-1/r_B) | 1s_A \rangle$$

$$B = S \cdot E_H(\zeta) + \langle 1s_A | (-1/r_A) | 1s_B \rangle$$

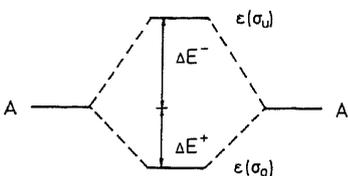
mit E<sub>H</sub>(ζ) = -ζ<sup>2</sup>/2. ζ ist Variationsparameter und kann als effektive Kernladung bezeichnet werden. Für R = 0 wird ζ = 2, im Energieminimum findet man den Wert ζ = 1.228 und für grosses R wird ζ = 1. In der Schreibweise von Gleichung (2) wird die Orbitalenergie eines homonuclearen

(ns,ns) - ( $\sigma_g, \sigma_u$ )-Zweineveausystems beschrieben durch:

$$(7) \quad \varepsilon_{\pm}^* = \frac{A \pm B}{1 \pm S}$$

Dieses Ergebnis kann man auf folgende Weise veranschaulichen:

Schema 4



Die Stabilisierung bzw. Destabilisierung, die ein Elektron im Orbital  $\sigma_g$  bzw.  $\sigma_u$  erfährt, kann nach Gleichung (5) mit

$$(8) \quad \Delta E_+(\sigma_g) = \frac{B - A \cdot S}{1 + S} \quad \text{und}$$

$$\Delta E_-(\sigma_u) = -\frac{B - A \cdot S}{1 - S}$$

angegeben werden; oder wenn man nur nach relativen Grössen fragt, also durch  $|A|$  dividiert:

$$(9) \quad \Delta E_+ = \frac{\beta + S}{1 + S} \quad \text{und}$$

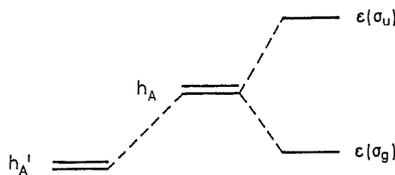
$$\Delta E_- = -\frac{\beta + S}{1 - S}$$

Im EHMO-Modell wird die Annahme gemacht, dass dieses Einelektronenschema auch für Mehrelektronensysteme tendenziell richtige Aussagen enthält und dass es genügt, Valenzelektronen in die Überlegungen einzubeziehen - dass es also möglich ist, eine effektive Kernladung zu definieren.

Wie bereits erwähnt, entspricht dieses Vorgehen in wesentlichen Zügen dem Aufbauprinzip zur Beschreibung der Elektronenkonfiguration der Atome. Elektronen werden unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips in die Einelektronenorbitale eingefüllt. Soll z.B. zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen unterschieden werden, so lässt sich dies durch Antisymmetrisierung der Wellenfunktion und Berechnung des Unterschieds der Elektron-Elektron-Abstoßung in den beiden Zuständen erreichen. Anstelle von A und B führt man die Coulombintegrale  $h_A$  und  $h_B$  ein, die gleich den Valenzorbital-Ionisierungsarbeiten der freien Teilchen gesetzt werden. Infolge von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen und Ladungsverschiebungen, die bei der Bildung von Bindungen auftreten, werden  $h_A$  und  $h_B$  im Molekül oder Verband in der Regel einen anderen Wert aufweisen wie

im freien Teilchen. Für den Fall homonuclearer Wechselwirkungen kann man diesen Sachverhalt wie im Schema 5 skizzieren.

Schema 5



Je nach Situation kann  $h_A$  grösser oder auch kleiner sein als  $h_A'$ . Offensichtlich wird  $h_A$  in  $H_2^+$ ,  $H_2$ ,  $H_2^-$  jeweils verschiedene Werte aufweisen. Diese Ladungsabhängigkeit kann nach einem physikalisch befriedigenden Verfahren durch Verwendung von spektroskopischen Daten von Atomen und deren Ionen auch für gebrochene Zahlen berechnet werden<sup>[12,67]</sup>. Hingegen ist kein systematisches Verfahren für Korrekturen bekannt, die auf Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zurückgehen.

Für eine vergleichende Beschreibung von Dissoziationsenergien,  $\sigma_g \leftrightarrow \sigma_u$ -Übergängen und Ionisierungsarbeiten kann die Orbitalstabilisierungsenergie dann herangezogen werden, wenn entweder  $|h_A - h_A'|$  klein ist oder einen gleichmässigen Verlauf aufweist. Die JA/NEIN-Aussage stabil/unstabil kann allerdings ohne diese Einschränkung gemacht werden. Solche JA/NEIN-Aussagen wurden schon sehr früh gemacht und haben unter anderem zur Definition der Bindungsordnung als Anzahl Elektronen in bindenden Orbitalen minus Anzahl Elektronen in antibindenden Orbitalen geführt<sup>[69]</sup> - ein Schema, das für die Beschreibung von Dreielektronensystemen zu einfach ist (vgl. Fig. 15). Möchte man den Trend der Dissoziationsenergie von  $H_2$ ,  $Li_2$ ,  $K_2$ ,  $Rb_2$ ,  $Cs_2$  beschreiben, so muss man die Orbitalstabilisierungsenergie (5) ausrechnen. Man erhält:

$$(10) \quad \Delta E = |h_A| \cdot 2 \cdot \frac{\beta + S}{1 + S} = |h_A| \cdot 2 \cdot (1 - k) \frac{S}{1 + S}$$

$\Delta E$  ist ein Mass für die Bindungsenergie. Weil das Überlappungsintegral S sich innerhalb dieser Reihe nur wenig ändert ( $S \approx 0.6$ ), folgt, dass die Dissoziationsenergie proportional ist zur Ionisierungsarbeit der Atome. Ein Vergleich mit den Messdaten zeigt, dass diese Voraussage befriedigend erfüllt ist<sup>[63]</sup>. Die adiabatische Ionisierungsarbeit sollte nach diesem Modell proportional sein zu

$$(11) \quad -E_+ = |h_A| \cdot \frac{1 + kS}{1 + S}$$

und damit proportional zu  $|h_A|$ . Diese Voraussage ist sowohl für die homonuclearen

als auch für die heteronuclearen Alkalimetallidmere sehr gut erfüllt, obwohl  $|h_A' - h_A|$  ziemlich gross ist. Weil  $|h_A' - h_A|$  im Falle der dimeren Ionen  $X_2^{\oplus}$  gleich null ist, kann man die im Vergleich zu den neutralen Molekülen  $X_2$  grosse Dissoziationsenergie der Ionen dieser Differenz zuordnen:

$$(12) \quad D_0(X_2^{\oplus}) \approx D_0(X_2)/2 + 2 \cdot |h_A' - h_A|$$

In Tabelle 1 sind die auf Li normierten Ionisierungsarbeiten der Atome und die adiabatischen Ionisierungsarbeiten der Dimere zusammengestellt.

Tabelle 1. Normierte Ionisierungspotentiale.

Atomsymbol	$IP(X)/IP(Li)$	$IP(X_2)/IP(Li_2)$
X		
H	-2.54	-3.0
Li	-1.0	-1.0
Na	-0.95	-0.95
K	-0.80	-0.79
Rb	-0.77	-0.76
Cs	-0.72	-0.72

Die Energie, die für die elektronische Anregung  $\sigma_u \leftarrow \sigma_g$  benötigt wird, entspricht  $E_+ + E_-$  und ist gegeben durch

$$(13) \quad \Delta(\sigma_g - \sigma_u) = |h_A| \cdot (k - 1) \cdot 2 \cdot \frac{S}{(1 - S^2)}$$

und somit wiederum proportional zu  $h_A$ .

Diese Beispiele sollten zeigen, wie durchsichtig der Zusammenhang zwischen Parametern und experimentellen Grössen beim EHMO-Modell ist. Es bleibt zu prüfen, ob die Elektron-Elektron-Wechselwirkung über die experimentell ermittelte Differenz  $|h_A - h_A'|$  parametrisiert werden kann.

Viel von dieser Einfachheit bleibt auch bei komplizierteren Systemen erhalten, wie wir sie in den vorangegangenen Abschnitten unter praktischen Aspekten erörtert haben. Wenn man allerdings versucht, mit Gleichung (10) Bindungslängen zu berechnen, so ist das Resultat  $R = 0$ . Der Grund dafür ist, dass wir die Kern-Kern-Abstoßung nicht berücksichtigt haben. Ohne Berücksichtigung der Kern-Kern-Abstoßung kann man Aussagen über Bindungslängen nur dann machen, wenn positive und negative Beiträge von Überlappungsintegralen und/oder gefüllte bindende und antibindende Orbitale miteinander konkurrieren. Wie man im Rahmen des EHMO-Modells die Kern-Kern-Abstoßung für Neutralteilchen berücksichtigen kann, haben *Anderson* und *Hoffmann* bereits vor mehr als 10 Jahren gezeigt<sup>[72]</sup>. Ausgehend vom Hellman-Feynmann-Theorem wird die Energie eines Moleküls als Funktion des Abstandes in zwei Teile zerlegt: eine Wechselwirkung zwischen den ungestörten Atomen im Abstand  $R$ , die wir

mit  $E_K(R)$  bezeichnen wollen, und ein Glied, das die Umverteilung der Elektronendichte berücksichtigt und das gleich der Extended-Hückel-Energie  $E_{EHMO}(R)$  gesetzt wird.

$$(14) E(R) = E_K(R) + E_{EHMO}(R)$$

Wir haben gefunden, dass dieser Ansatz zu befriedigenden Ergebnissen führt, wenn zur Berechnung von  $E_{EHMO}(R)$  die «weighted formula» verwendet wird, und wenn bei heteronuclearen Systemen Ladungsiteration in einem Abstand, der etwa dem Energieminimum entspricht, angewendet wird<sup>[17,61]</sup>. Ein Schönheitsfehler in der Arbeit von Anderson und Hoffmann besteht darin, dass  $E_K(R)$  bezüglich Vertauschung der Atome A und B nicht invariant ist. Man kann dies durch Verwendung des arithmetischen Mittels  $E_K(R) = 0.5(E_K(R_{A-B}) + E_K(R_{B-A}))$  korrigieren.

$$(15) E_K(R) = \frac{Z_A \cdot Z_B}{R} - \frac{1}{2} \left[ Z_A \int \frac{\rho_B}{|R-r|} dr + Z_B \int \frac{\rho_A}{|R-r|} dr \right]$$

$Z_A, Z_B$  sind die Rumpfladungen an den Zentren A, B, und  $\rho_A, \rho_B$  sind die Elektronendichten an diesen Zentren. Für Slater-Orbitale können diese Integrale in geschlossener Form angegeben werden<sup>[61]</sup>.

$$(16) \int \frac{\rho_B}{|R-r|} dr = \frac{1}{R} \sum_{nl} b_{nl} \left[ 1 - \frac{e^{-2\zeta_{nl}R}}{2n} \sum_{\rho=1}^{2n} (2R\zeta_{nl})^{2n-\rho} - \rho \cdot \frac{\rho}{(2n-\rho)!} \right]$$

$nl$  kennzeichnet Haupt- und Nebenquantenzahlen der Slater-Orbitale und  $b_{nl}$  deren Besetzung. Für «double  $\zeta$ »-Funktionen ist diese Formel entsprechend zu interpretieren.

Diese einfachen Überlegungen sind kein Ersatz für gute ab-initio- oder Pseudopotential-Rechnungen<sup>[73,74]</sup>. Sie können aber dazu dienen, eine schnelle Übersicht zu gewinnen, gröbere Zusammenhänge zu erkennen und eventuell das EHMO-Modell besser zu parametrisieren, so dass es Aussagen über grössere Systeme erlaubt.

Im Falle von drei Elektronen erhält man für die Orbitalstabilisierungsenergie

$$(17) \Delta E = 2\Delta E^+ + \Delta E^- = |h_A| \cdot \frac{\beta + S}{1 + S} \cdot \left[ 1 - \frac{2S}{1 - S} \right]$$

oder mit  $\beta = -k \cdot S$

$$(18) \Delta E = -(k-1) \cdot |h_A| \cdot \frac{S}{1+S} \cdot \left[ 1 - \frac{2S}{1-S} \right]$$

Das Vorzeichen von  $\Delta E$  wird durch den Ausdruck in der Klammer bestimmt. Für  $S < \frac{1}{3}$  wird  $\Delta E$  negativ, für  $S > \frac{1}{3}$  wird  $\Delta E$  positiv. Dreielektronensysteme werden demzufolge als wenig stabil und mit grossen Bindungslängen vorausgesagt, Vierlektronensysteme als völlig instabil.

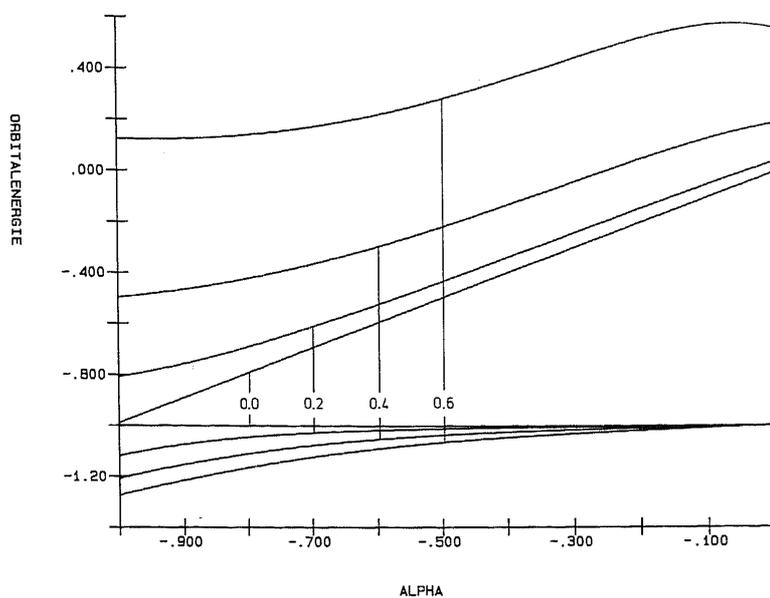


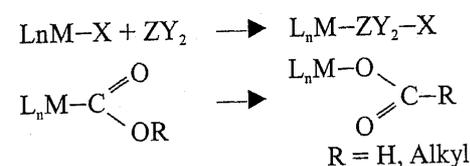
Fig. 15. Orbitalenergien ( $\sigma_g, \sigma_u$ ) als Funktion von  $\alpha = h_B/|h_A|$  für vier verschiedene Werte des Überlappungsintegrals  $S = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ .

Als Bemerkung zu den heteronuclearen Dimeren möchte ich auf den interessanten Verlauf der Orbitalenergien als Funktion von  $\alpha$  hinweisen. Er ist in Fig. 15 für einige Werte des Überlappungsintegrals  $S$  (0.0, 0.2, 0.4, 0.6) dargestellt. Man erwartet aufgrund dieses Bildes z. B. für den Verlauf der Dissoziationsenergien

$$D_e(\text{Li}_2^{\oplus}) > D_e(\text{LiNa}^{\oplus}) > D_e(\text{LiK}^{\oplus}) > D_e(\text{LiRb}^{\oplus}) > D_e(\text{LiCs}^{\oplus})$$

was den experimentellen Beobachtungen entspricht<sup>[63c]</sup>.

Im Zusammenhang mit Versuchen zur Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie interessieren wir uns für die photochemische Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu Ameisensäure oder Methanol. Reduktion von  $\text{CO}_2$  verläuft in Gegenwart von Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallen nach dem allgemeinen Schema<sup>[75]</sup>:



Wenn einmal eine Metall-Kohlenstoff-Bindung gebildet ist, sollte der Isomerisierungsschritt unter Bildung der C-H- oder C-Alkyl-Bindung nicht mehr schwierig sein. Da photochemisch feindisperse redu-

zierte Silberteilchen leicht hergestellt werden können, erforschen wir die Wechselwirkung dieser Teilchen mit  $\text{CO}_2$  in einer käfigartigen Umgebung (vgl. Schema 3). Als Antwort auf die Frage nach der Wechselwirkung eines freien Ag-Atoms mit einem  $\text{CO}_2$ -Molekül fanden wir zwei energetisch begünstigte Anordnungen. In Fig. 16 ist der Energieverlauf als Funktion des OCO-Winkel  $\beta$  dargestellt. Der berechnete Ag-C-Abstand für die Struktur 1 beträgt 2.8 Å. Koordination des Ag-Atoms mit beiden Sauerstoffatomen von  $\text{CO}_2$  erweist sich als wesentlich ungünstiger als die Strukturen 1 und 2. 1 wird von der EHMO-Rechnung stabiler vorausgesagt als 2, was im Widerspruch zu Berichten anderer Autoren steht, die diese Konformation nicht einmal in Betracht gezogen haben<sup>[76]</sup>. Damit sind die Voraussetzungen für das vorher angegebene Reaktionsschema zur Reduktion von  $\text{CO}_2$  günstig.

Ich möchte diesen Fortschrittsbericht mit der Skizze von EHMO-Rechnungsergebnissen an einem grossen Eisenkomplex (Schema 6) schliessen, den wir «als Ganzes in den Computer gesteckt» haben. Am Ende von Abschnitt 2 wurde ein Sensibilisierungsexperiment an einem Rutil-Einkristall beschrieben. Dieses Experiment war eine Vorstudie zu einer  $d \rightarrow \pi^* \rightarrow$  Leitungsband-Sensibilisierung, die wir schon seit längerem auf eine etwas spezielle Art durchführen wollen. Als Liganden erscheinen uns *p*-substituierte Phenyl-terpyridine geeignet, für die erst eine Synthesemethode ausgearbeitet werden musste<sup>[77]</sup>. Geeignete Metallzentren sind  $\text{Fe}^{\text{II}}$  und  $\text{Ru}^{\text{II}}$ . Die Rutheniumkomplexe haben den für photochemische Untersuchungen grossen Vorteil zu lumineszieren, was die Eisenkomplexe jedenfalls bei Raumtemperatur nicht tun. Für Sensibilisierungsexperimente darf man aus diesem Befund nicht

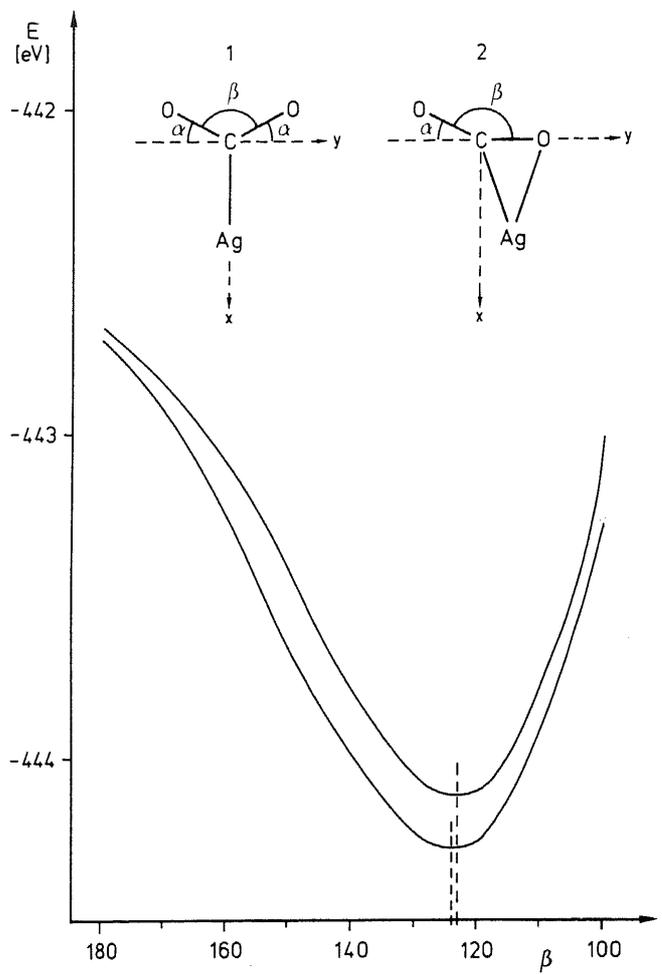


Fig. 16. Energie der stabilsten Konformere von  $AgCO_2$ , als Funktion des Winkels  $\beta$ .  $d(Ag-C) = 2.8 \text{ \AA}$ ,  $d(C-O) = 1.15 \text{ \AA}$ .

zu viele Schlüsse ziehen, weil die Sensibilisierung mit der strahlungslosen Desaktivierung in Konkurrenz steht. Dennoch wäre es interessant zu wissen, weshalb der  $Ru^{II}$ -Komplex luminesziert und der  $Fe^{II}$ -Komplex nicht. In Fig. 17 ist das Korrelationsdiagramm für die Ligandorbitale und  $Fe^{II}$ -Orbitale zum Aufbau des in Schema 6 gezeigten Komplexes dargestellt.

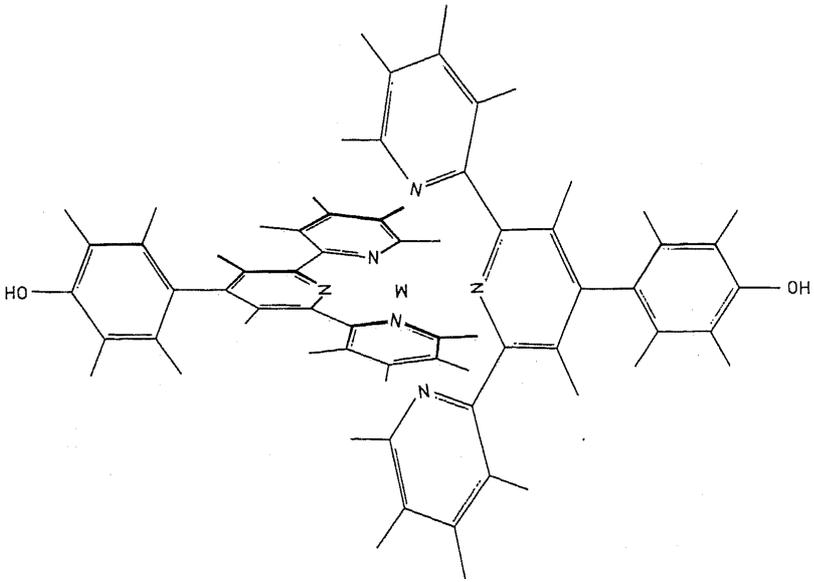
Aus diesem Diagramm geht hervor, dass das einfache  $t_{2g}^6 eg$ -Ligandenfeldmuster für ein «low-spin  $d^6$ »-Metall in annähernd oktaedrischer Umgebung im wesentlichen noch zutrifft. Als Folge der Symmetrieeinbidrigung spalten die drei höchsten besetzten Orbitale in ein zweifach und ein einfach entartetes auf. Sie weisen zwischen 60 und 70% d-Charakter auf. Der längst-

wellige Elektronenübergang wird als  $d-\pi^*$  berechnet, wie erwartet. Fast bei gleicher Energie erscheinen weitere Übergänge, die man als  $d-d$  charakterisieren kann.  $d-\pi^*$  und  $d-d$ -Zustände sollten entweder mischen oder es sollte ein rascher Wechsel von einem Zustand in den andern stattfinden können. Dadurch ist eine starke Kopplung zu Eisen-Ligand-Schwingungen zu erwarten, was thermische Relaxationen sehr wahrscheinlich macht. Im Gegensatz dazu wird derselbe  $d-d$ -Übergang im  $Ru^{II}$ -Komplex bei etwa 2 eV höherer Energie vorausgesagt. Somit kann der für den  $Fe^{II}$ -Komplex wichtige Relaxationsmechanismus hier nicht mehr ins Spiel kommen. Die Lebensdauer des  $d-\pi^*$ -Zustandes wird wesentlich heraufgesetzt, was eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen strahlenden Übergang zur Folge hat. Wir haben in Ethanol-Gläsern bei 77 K je nach Bedingungen Lumineszenzabklingzeiten zwischen 11 und 13  $\mu s$  gemessen. Eine genauere Beschreibung der elektronischen Zustände würde Antisymmetrisierung der Wellenfunktion und Berücksichtigung der unterschiedlichen Elektron-Elektron-Wechselwirkung im elektronischen Grundzustand und den angeregten Zuständen verlangen<sup>[78]</sup>.

Dieses Beispiel sollte nochmals verdeutlichen, dass es anhand von EHMO-Rechnungen möglich ist, auch an grossen Systemen mit relativ geringem Rechenaufwand wichtige Einsichten zu gewinnen, die auf andere Weise nicht erhältlich sind. Sie geben dadurch Anstoss zu neuen Experimenten.

Das Zustandekommen dieser Arbeit verdanke ich vor allem der Mitwirkung von Robert Beer, Heribert Bürgy, Lars Forss, Konrad Hädener, Thomas Hugentobler und Werner Spahni. René Bühler hat die meisten Zeichnungen angefertigt und Peter Bornhauser die Rechnungen an  $Ag(CO_2)$  ausgeführt. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die finanzielle Unterstützung des Projektes NF 2.227.-084.

Schema 6



Eingegangen am 24. Februar 1986 [FR 23]

[1] a) J.A. Campbell: *Allgemeine Chemie. Energetik, Dynamik und Struktur chemischer Systeme*, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim (1980); b) U. Schurath, *Chem. Unserer Zeit* 11 (1977) 181.  
 [2] a) D. Oesterhelt, *Angew. Chem.* 88 (1976) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 17; b) D.C. Neckers, *J. Chem. Educ.* 50 (1973) 164.  
 [3] a) E. Schumacher, *Chimia* 21 (1967) 426; b) T.H. James: *The Theory of the Photographic Process*, 4. Ed., Macmillan, New York (1977).  
 [4] a) J. Kosar: *Light-Sensitive Systems, Chemistry, and Application of Nonsilver Halide Photographic Processes*, Wiley, New York (1965); b) E. Scharer, L. Grimm, K.-J. Hilke, *Chem. Unserer Zeit* 9(1975) 163; c) R.J. Araujo, *J. Chem. Educ.* 62 (1985) 472.

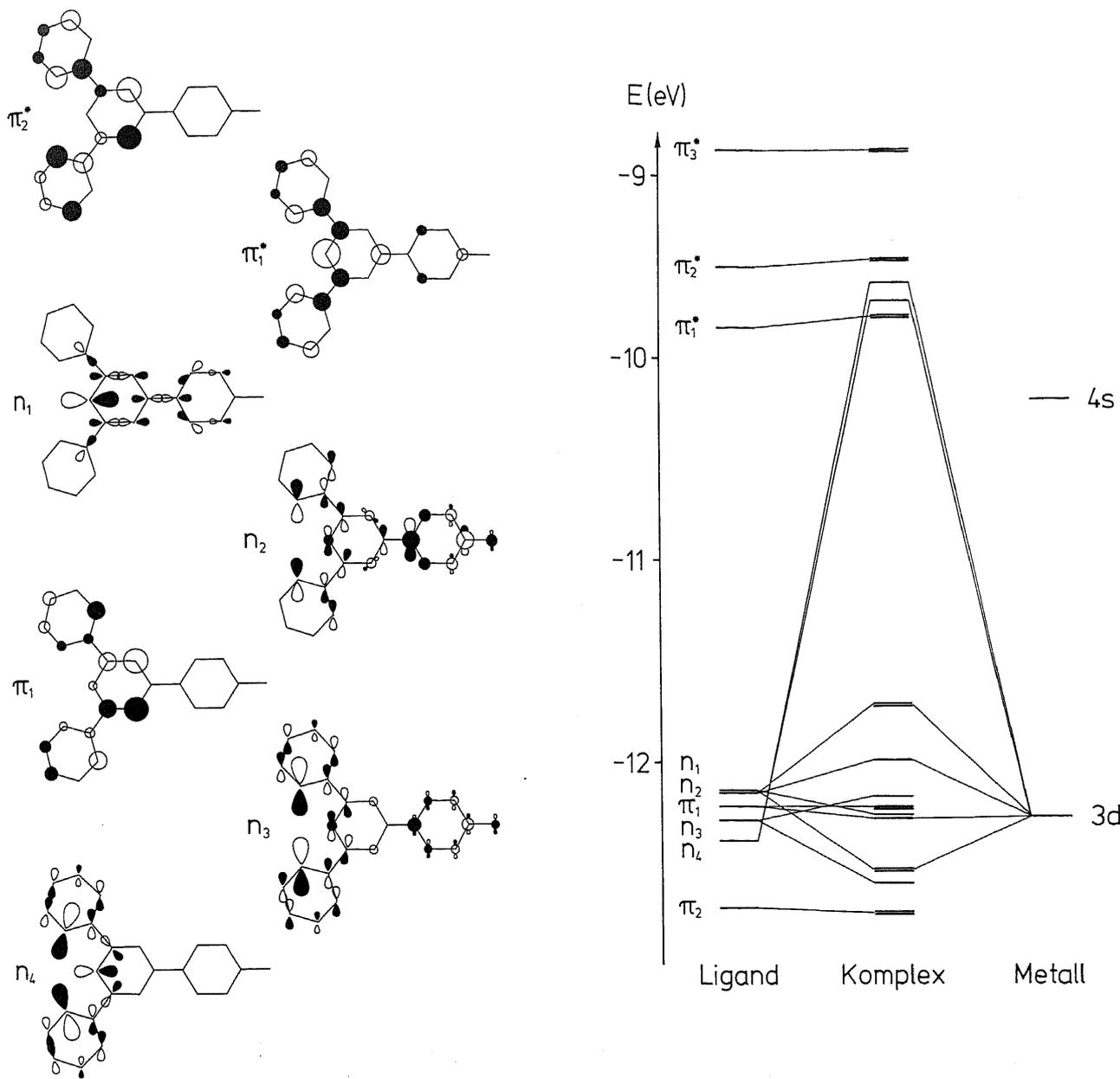


Fig. 17. Korrelationsdiagramm der Ligandorbitale von p-hydroxysubstituierten Phenyl-terpyridinliganden und Fe<sup>2+</sup>-Orbitale zum Aufbau des Komplexes.

[5] a) V. Balzani, F. Bolletta, L. Moggi, M. Gleria, *Chim. Ind. (Milano)* 56 (1974) 129, 201; b) M. Archer, *J. Appl. Electrochem.* 5 (1975) 17; c) S. Claesson, L. Engström: *Solar Energy - Photochemical Conversion and Storage* (National Swedish Board for Energy Source Development NE 1977: 6), Liber Tryck, Stockholm (1977); d) E. Schumacher, *Chimia* 32 (1978) 193; e) G. Calzaferri, *Chimia* 32 (1978) 241; f) J. S. Connolly: *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Academic Press, New York (1981); g) G. Calzaferri, in *Solar Energy '85 - Proc. Summer School Igls, Austria, 31 July-9 August 1985* (ESA SP-240, Nov. 1985), p. 93.

[6] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23 (1955) 1833.

[7] a) C. K. Jørgensen: *Oxidation Numbers and Oxidation States*, Springer-Verlag, Berlin (1969); b) H. Taube, *Angew. Chem.* 96 (1984) 315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 329.

[8] R. S. Mulliken, W. B. Pearson: *Molecular Complexes*, Wiley-Interscience, New York (1969).

[9] G. Calzaferri, F. Felix, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 730.

[10] M. Wolfsberg, L. Helmholz, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 837.

[11] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1397.

[12] C. J. Ballhausen, H. B. Gray: *Molecular Orbital Theory*, Benjamin, New York (1965).

[13] C. K. Jørgensen, *Acta Chem. Scand.* 11 (1957) 166.

[14] G. Calzaferri, H. R. Grüniger, *Helv. Chim. Acta* 62 (1979) 1112.

[15] G. Calzaferri, M. Gori, H. R. Grüniger, W. Spahni, in W. L. Wallace, A. J. Nozik, S. K. Deb (Ed.): *Photoelectrochemistry: Fundamental Processes and Measurement Techniques*, Vol. 82-3, p. 264, The American Electrochemical Society, Pennington, NJ (1982).

[16] P. Davidovits, D. L. McFadden: *Alkali Halide Vapors*, Academic Press, New York (1979).

[17] G. Calzaferri, L. Forss, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

[18] G. Calzaferri, L. Forss, *Chem. Phys. Lett.* 103 (1984) 296.

[19] G. Calzaferri, K. Meier, unveröffentlichte Ergebnisse (1978).

[20] K. Meier, R. Scheffold, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2361.

[21] N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA (1978).

[22] a) V. Balzani, V. Carassiti: *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic Press, London (1970); b) V. Balzani, F. Bolletta, M. T. Gandolfi, M. Maestri, *Top. Curr. Chem.* 75 (1978) 3; c) A. W. Adamson, P. D. Fleischauer: *Concepts of Inorganic Photochemistry*, Wiley-Interscience, New York (1975).

[23] a) W. J. Albery, M. D. Archer, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 688; b) C. T. Lin, N. Sutin, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 97; c) C. Daul, O. Haas, A. von Zelewsky, *J. Electroanal. Chem.* 112 (1980) 51.

[24] G. Calzaferri, in J. Rabani (Ed.): *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Part A, Weizmann Science Press of Israel (1982), p. 81-113.

[25] T. Otha, N. Kamiya, M. Yamaguchi, N. Gotoh, T. Otagawa, S. Asakura, *Int. J. Hydrogen Energy* 3 (1978) 203.

[26] N. Getoff, in *Solar Energy '85 - Proc. Summer School Igls, Austria, 31 Juli-9 August 1985* (ESA SP-240, Nov. 1985), p. 103.

[27] G. Calzaferri, H. R. Grüniger, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 950.

[28] Vgl.: J. Baumann, H. R. Grüniger, G. Calzaferri, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 118 (1979) 11.

[29] L. Michaelis, *Chem. Rev.* 16 (1935) 243.

[30] G. Calzaferri, J. Baumann, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 118 (1979) 129.

[31] T. Dubler, C. Maissen, G. Calzaferri, *Z. Naturforsch. B31* (1976) 569.

[32] a) A. Fojtik, H. Weller, U. Koch, A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 88 (1984) 969; b) H. Weller, A. Fojtik, A. Henglein, *Chem. Phys. Lett.* 117 (1985) 485; c) R. Rossetti, S. Nakahara, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1086; d) J. M. Nedeljković, M. T. Neandović, O. I. Mičić, A. J. Nozik, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 12.

- [33] a) H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.* 58 (1975) 263; b) H. Tributsch, *Z. Naturforsch. A32* (1977) 972; c) A. J. Nozik, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 29 (1978) 189; d) R. Memming, *Photochem. Photobiol.* 16 (1972) 325; e) A. Hammett, M. P. Dare-Edwards, R. D. Wright, K. R. Seddon, J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 3280.
- [34] a) B. Parkinson, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 431; b) A. Heller, K. C. Chang, B. Miller, *J. Electrochem. Soc.* 124 (1977) 697.
- [35] a) H. Gerischer, F. Willig, *Top. Curr. Chem.* 61 (1976) 31; b) M. T. Spitler, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 330.
- [36] R. Beer, «Spektrale Sensibilisierung an undotierten Titandioxid-Einkristallen», Diplomarbeit, Universität Bern (1984).
- [37] H. Tributsch, H. Gerischer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 82 (1978) 437.
- [38] a) D. W. Breck: *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York (1974); b) W. M. Meier: *Zeolite Structures in Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London (1968); c) C. A. Fyfe, J. M. Thomas, J. Klinowski, G. C. Gobbi, *Angew. Chem.* 95 (1983) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 259; d) V. S. Ramdas, J. M. Thomas, P. W. Bette-ridge, A. K. Cheetham, E. K. Davis, *ibid.* 96 (1984) 629 bzw. 23 (1984) 671.
- [39] V. W. Day, W. G. Klemperer, V. V. Mainz, D. M. Nillar, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8262.
- [40] a) E. Schumacher, unveröffentlichte Forschungsvorschläge (1972); b) S. Leutwyler, E. Schumacher, *Chimia* 31 (1977) 475.
- [41] H. Vogel, *Ann. Phys. (Leipzig)* 119 (1863) 497.
- [42] E. Baur, A. Rebmann, *Helv. Chim. Acta* 4 (1921) 256.
- [43] S. Zaromb, M. E. Lasser, F. Kalhammer, *J. Electrochem. Soc.* 108 (1961) 42.
- [44] a) J. M. Clear, J. Corish, D. Feakins, H. W. Sidebottom, W. E. Wagehome, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 634; b) M. A. Butler, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1985.
- [45] G. Calzaferri, *Chimia* 35 (1981) 209.
- [46] G. Calzaferri, W. Spahni, *J. Photochem.* 32 (1986) 151.
- [47] K. Narita, *J. Lumin.* 4 (1971) 73.
- [48] H. Metzner, K. Fischer, *Photosynthetica* 8 (1974) 257; 9 (1975) 327.
- [49] A. Henglein, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 81 (1977) 556.
- [50] H. Beyer, P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 72 (1976) 674.
- [51] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1977) 128.
- [52] B. Sulzberger, «Experimente zur Photochemischen Energiespeicherung mit metallbeladenen Zeolithen», Dissertation, Universität Bern (1983).
- [53] G. Calzaferri, S. Hug, T. Hugentobler, B. Sulzberger, *J. Photochem.* 26 (1984) 109.
- [54] L. Walder, R. Orlinski, unveröffentlicht.
- [55] H. R. Grüniger, B. Sulzberger, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2375.
- [56] B. Sulzberger, G. Calzaferri, *J. Photochem.* 19 (1982) 321.
- [57] a) D. Barthomeuf, *Acta Phys. Chem.* 24 (1978) 71; b) E. N. Flaninger, H. Kathami, H. A. Szymanski, *Adv. Chem. Ser.* 101 (1971) 201.
- [58] G. Calzaferri, M. Gori, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1617.
- [59] M. D. Baker, J. Godber, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3033.
- [60] a) R. Beer, H. Bürgy, G. Calzaferri, unveröffentlicht; b) H. Bürgy, «IR-Spektroskopie von Zeolithen» Diplomarbeit, Universität Bern (1986).
- [61] L. Forss, Dissertation, Universität Bern (1987), in Vorbereitung.
- [62] a) W. Schulze, H. U. Becker, H. Abe, *Chem. Phys.* 35 (1978) 177; b) K. Kermisant, G. A. Thompson, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* 82 (1985) 4739.
- [63] a) A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 453; b) M. Kappes, P. Radi, M. Schär, E. Schumacher, *Chimia* 39 (1985) 187; c) M. Kappes, M. Schär, P. Radi, E. Schumacher, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 1499; d) M. Kappes, M. Schär, P. Radi, E. Schumacher, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 1863.
- [64] K. Hilpert, K. A. GINGERICH, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 739.
- [65] E. Heilbronner, H. Bock: *Das HMO-Modell und seine Anwendung*, Verlag Chemie, Weinheim (1968).

- [66] T. A. Albright, J. K. Burdett, M. H. Whangbo: *Orbital Interaction in Chemistry*, Wiley, New York (1985).
- [67] S. P. McGlynn, L. G. Vanquickenborne, M. Kinoshita, D. G. Carroll: *Introduction to Applied Quantum Chemistry*, Holtz, Rinehart and Winston, New York (1972).
- [68] Vgl. z. B.: S. D. Peyerimhoff, *Faraday. Symp. Chem. Soc.* 19 (1984) 63.
- [69] C. A. Coulson: *Valence*, Oxford University Press, Oxford (1952).
- [70] J. H. Ammeter, H. B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3686.
- [71] G. Calzaferri, *Chem. Phys. Lett.* 87 (1982) 443.
- [72] A. B. Anderson, R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 4271.
- [73] W. Müller, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3311.

- [74] P. Fuentalba, L. V. Szentpaly, H. Stoll, F. X. Franschio, H. Preuss, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 99 (1983) 213.
- [75] a) S. Inoue, N. Yamazaki: *Organic and Bio-Organic Chemistry of Carbon Dioxide*, Kodansha Tokyo (1982); b) G. Calzaferri, «Photochemische Umwandlung und Speicherung von Sonnenenergie», Bericht zuhanden der Eidgenössischen Kommission zur Nutzung von Sonnenenergie (KNS), Oktober (1984).
- [76] G. A. Ozin, H. Huber, D. McIntosh, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1472.
- [77] W. Spahni, G. Calzaferri, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 450.
- [78] W. Spahni, Dissertation, Universität Bern (1986), in Vorbereitung.

## Sonnenenergie in der Organischen Chemie: Photokatalytische Elektrosynthese eines Pheromons\*\*

Beat Steiger, Lorenz Walder\* und Rolf Scheffold\*

Professor Ernst Schumacher zum 60. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** A completely sun-powered photocatalytic electrosynthesis of the pheromone ( $\pm$ )-4-methyl-3-heptanone (**1**) from ethyl bromide (**2**) and 2-methyl-1-penten-3-one (**3**) is described. Solar energy is used simultaneously 1. for homogeneous photochemistry using vitamin B<sub>12</sub> as photo- and electrocatalyst, 2. for biasing the cell voltage with Si solar cells, and 3. for solvent convection. The sun-reactor produced **1** at an average rate of ca. 170 mmol per m<sup>2</sup> of total sun-exposed surface area and per day (24 h, August in Bern). This corresponds to an efficiency of ca.  $1 \cdot 10^{-8}$  mol/J at an average solar radiation input of ca. 200 W/m<sup>2</sup>. Selective C-C-bond formation in the sun-reactor is supposed to be of general applicability.

Steigende Energienachfrage, limitierte Vorräte an fossilen Energieträgern und Schadstoffemissionen bei deren Umwandlung in andere Energieformen haben bewirkt, dass neue Technologien der Energiewandlung und -speicherung intensiv erforscht werden und die Nutzung sogenannter alternativer Energiequellen an Bedeutung gewonnen hat. Die direkte, photo-

voltaische Wandlung des Sonnenlichts in elektrische Leistung hat heute einen hohen technischen Stand erreicht (so sind mit modernen Photoelementen Wirkungsgrade von ca. 20% realisierbar<sup>[3]</sup>). Vielfältig sind die Konzepte zur direkten Umwandlung von Sonnenenergie in lagerfähige, chemisch gespeicherte Formen. Sie sind von prinzipiellem Interesse, da es sich um kombinierte Systeme mit Leistungswandlung und photochemisch oder photoelektrochemisch gekoppelter Energiespeicherung handelt<sup>[4,5]</sup>. Zwar bleibt ihr Wirkungsgrad deutlich hinter demjenigen einer Solarzelle zurück, dem (rein energetischen) Vergleich mit photosynthetisierenden Pflanzen halten sie aber durchaus stand (die für «energy farming» in Frage kommenden Bio-Spitzenreiter wie Zuckerrübe oder Mais erreichen kurzfristig Speicherwirkungsgrade von ca. 3–4% und übers Jahr gemittelt 0.5–2.5%<sup>[6]</sup>). Pflanzen sind aber

\* Korrespondenz: Dr. L. Walder oder Prof. Dr. R. Scheffold  
Institut für Organische Chemie  
Universität Bern  
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

\*\* 20. Mitteilung über Synthese und Reaktionen porphyrinoider Metallkomplexe. Teil der von L. W. geleiteten Lizentiatsarbeit von B. S. Wir danken Dr. Jaques Bersier, Ciba-Geigy AG, Basel, für Beratung im Bereich der Konstruktionsmaterialien und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung. – 18. und 19. Mitteilung: [1,2].