

Der inverse Marcus-Bereich – von der Theorie zum Experiment

Von Günter Grampp*

Die theoretischen Arbeiten des mit dem Chemie-Nobelpreis 1992 geehrten R. A. Marcus wurden zunächst von den Experimentatoren nicht als die Herausforderung verstanden, die sie darstellten. Bereits mit dem Erscheinen seiner ersten Arbeit über Elektronentransferereaktionen im Mai 1956^[1], die Aussagen über die Abhängigkeit der Freien Aktivierungsenthalpie einer solchen Reaktion von den Radien der beteiligten Ionen oder Moleküle, von deren jeweiligen Ladungen und vom Lösungsmittel enthält, hätten sie die Möglichkeit gehabt, diese theoretischen Voraussagen einer experimentellen Überprüfung zu unterziehen. Aber selbst die Publikation der Marcus-Kreuzkorrelation^[2], einer einfach anzuwendenden Gleichung, laut der sich die Geschwindigkeitskonstante eines beliebigen Redoxprozesses aus den Geschwindigkeitskonstanten der beteiligten Elektronenselbsttauschreaktionen (das sind Reaktionen vom Typ $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$) vorhersagen lassen sollte, fand bei den Experimentatoren anfangs nur wenig Beachtung.

Die wohl spektakulärste theoretische Voraussage betraf allerdings den Zusammenhang zwischen der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* und der Freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 einer Elektronentransferereaktion^[**], der das Auftreten eines „inversen Marcus-Bereichs“ voraussagte. Dieses ungewöhnliche kinetische Verhalten und seine experimentelle Verifizierung sollen im folgenden kurz dargestellt werden.

Für jede chemische Reaktion spielen zwei Größen eine wichtige Rolle: die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG^* und die Freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 . Letztere drückt aus, ob die Reaktion endergonisch ($\Delta G^0 > 0$), thermoneutral ($\Delta G^0 = 0$) oder exergonisch ($\Delta G^0 < 0$) verläuft. Die Geschwindigkeitskonstante einer Elektronentransferereaktion ergibt sich aus dem üblichen Ansatz gemäß Gleichung (1).

$$k_{\text{et}} = A \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (1)$$

Um die experimentell gemessenen Geschwindigkeitskonstanten mit den nach Gleichung (1) berechneten vergleichen zu können, muß die Theorie nun fundierte Aussagen über die Zusammensetzung der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* und über den präexponentiellen Faktor A treffen. Beides tut die Marcus-Theorie in einer für den Experimentator geeigneten, überprüfbar Form.

Von zentraler Bedeutung ist dabei die Reorganisationsenergie λ (Abb. 1); sie beschreibt die für den Elektronentransfer nötige Umorientierung des Systems aus Reaktanten und Solvathülle. Um den Energiebetrag λ unterscheidet sich, bei gleichen Kernkoordinaten, das Ausgangssystem (R) vom

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Grampp
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 3, W-8520 Erlangen
Telefax: Int. + 9131/85-8307

[**] Zwischen der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* nach Marcus und der klassischen Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* nach Eyring besteht folgender Zusammenhang: $\Delta G^* = \Delta G^* - RT \ln(c^* h N_A / RT)$. Durch die Einheit der Konzentration c^* (mol L⁻¹) wird berücksichtigt, daß k_{et} in Gleichung (1) eine Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung ist, A = präexponentieller Faktor.

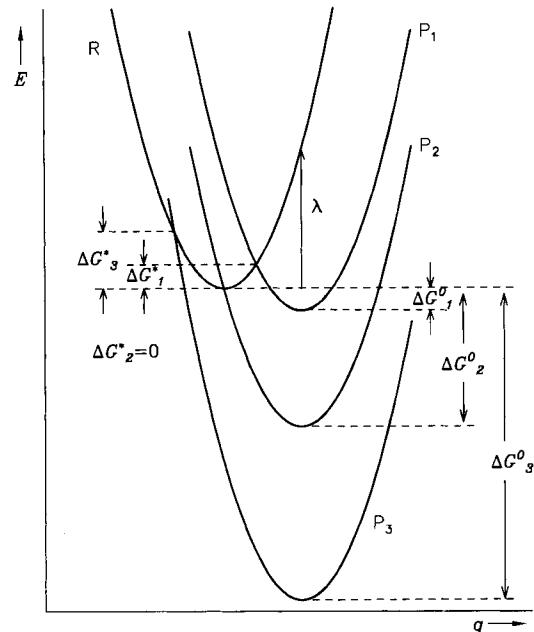


Abb. 1. Die potentiellen Energien E der Reaktanten (R) und der Produkte (P_1 – P_3) dreier Systeme mit unterschiedlichen Freien Reaktionsenthalpien ΔG^0 als Funktion der Kernkonfiguration q . 1: exergonische Reaktion mit $|\Delta G_1^0| > 0$ und $\Delta G_1^* > 0$; 2: exergonische Reaktion mit $|\Delta G_2^0| = \lambda$ und $\Delta G_2^* = 0$; 3: stark exergonische Reaktion mit $|\Delta G_3^0| > \lambda$ und $\Delta G_3^* > 0$ (inverser Marcus-Bereich).

Endsystem (P) (siehe Abb. 1). Die Reorganisationsenergie λ wird in zwei Anteile aufgespalten [Gl. (2)], wobei λ_i , die innere

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (2)$$

Reorganisationsenergie, die Änderung von Bindungslängen und Bindungswinkeln beim Elektronenübergang berücksichtigt und λ_o , die äußere Reorganisationsenergie, die nötige Umorientierung der Solvatmoleküle ausdrückt. Der Solvenceinfluß wird übrigens durch rein physikalische Größen des Lösungsmittels beschrieben, nämlich durch den Brechungsindex n und die Dielektrizitätskonstante ϵ_s , die im Pekar-Faktor $\gamma = (1/n^2 - 1/\epsilon_s)$ zusammengefaßt sind. Dies führt dazu, daß – anders als bei Korrelationen, die sich mit empirischen Lösungsmittelparametern begnügen, – in Auftragungen von $\lg k_{\text{et}}$ gegen γ die Steigung und der Achsenabschnitt eine physikalische Bedeutung erlangen^[3]. Dynamische Lösungsmittelleffekte enthält die ursprüngliche Marcus-Theorie nicht, solche Effekte wurden später miteinbezogen^[4].

Mit rein algebraischen Überlegungen läßt sich aus Abbildung 1 ein Zusammenhang zwischen der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* und der Freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 herstellen [Gl. (3)]. Dies ist der berühmte Ausdruck nach

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right)^2 \quad (3)$$

Marcus, der so stark im Gegensatz zur üblichen chemischen Intuition steht, da er eine quadratische Abhängigkeit der

Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^* von der Freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 vorhersagt.

Erfahrungsgemäß sind ΔG^* und damit die Geschwindigkeitskonstante k einer Reaktion und ΔG^0 voneinander abhängig^[15], und als Folge davon existiert eine Vielzahl „Linearer Freier Energiebeziehungen“, die alle die Proportionalität nach Gleichung (4) beinhalten. Anfänglich hatte es daher

$$\lg k \sim -\Delta G^* \sim \Delta G^0 \quad (4)$$

die Marcus-Theorie schwer, sich durchzusetzen. Während die elementaren Grundlagen, z.B. daß der Elektronentransfer aufgrund des 1. Hauptsatzes der Thermodynamik nur zwischen isoenergetischen Zuständen erfolgen kann, natürlich akzeptiert wurden, erschienen den Chemikern die Auswirkungen von Gleichung (3) eher obskur. Betrachtet man nämlich diese Gleichung genauer, so erkennt man, daß sie eine Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Exergonie der Reaktion voraussagt. Das ist eine direkte Folge des quadratischen Zusammenhangs von ΔG^* und ΔG^0 . Nach einer experimentellen Bestätigung dieses Phänomens, das mit dem Begriff „Marcus Inverted Region“ beschrieben wird, wurde lange Zeit intensiv gesucht. Den Experimentatoren wurde bald klar, daß nur bei photoinduzierten Elektronentransferreaktionen oder bei strahlenchemisch erzeugten energiereichen Systemen eine genügend große Exergonie der Reaktion zu erreichen ist.

Es gibt aber zahlreiche kinetische Untersuchungen, die eindeutig zeigen, daß sich für stark exergonische intermolekulare Elektronentransferreaktionen in Lösung die zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten einem Grenzwert, nämlich dem Wert für diffusionskontrollierte Reaktionen k_{diff} , nähern (Abb. 2). Die klassischen Arbeiten von Rehm und

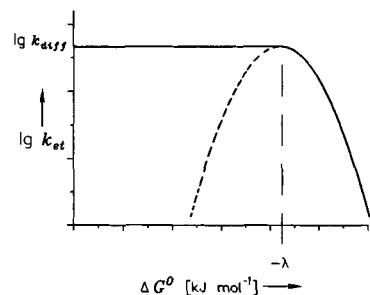


Abb. 2. Die logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten k_e einer Elektronentransferreaktion als Funktion der Freien Reaktionsenthalpie ΔG^0 . Die durchgezogene Linie beschreibt das Rehm-Weller-Verhalten, die gestrichelte kennzeichnet den inversen Marcus-Bereich. Das Maximum dieser Kurve liegt bei $\Delta G^0 = -\lambda$.

Weller^[6] über Fluoreszenzlösung durch Elektronentransfer haben diesen Sachverhalt eindeutig bewiesen. Diese immense Diskrepanz zwischen Marcus-Theorie und Experiment führte anfangs mit Recht zu einigen skeptischen Anmerkungen^[7]. Den Durchbruch erlebte die Marcus-Theorie im Hinblick auf den inversen Bereich erst ca. zwanzig Jahre nach ihrer Veröffentlichung. Das erste Auftreten einer inversen Region wurde von J. R. Miller und dem inzwischen verstorbenen G. L. Closs bei einem strahlenchemisch induzierten intramolekularen Elektronentransfer gefunden^[8a]. Durch die geschickte Verknüpfung von Donor- und Acceptorinheit mit Hilfe eines starren Molekülteils, eines

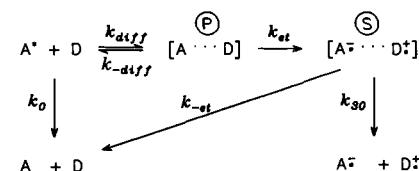
Spacers, konnten sie einen festen Reaktionsabstand zwischen beiden Einheiten verwirklichen. Biphenyl diente als Donor und einige aromatische Kohlenwasserstoffe sowie einfache Chinone als Acceptor. Selbst Konformere mit axial bzw., äquatorial am Spacer angeordneten Einheiten wurden untersucht^[8b]. Durch die Variation von Donor- und Acceptorinheiten, eine wirklich großartige Syntheseleistung, wurden die ΔG^0 -Werte über die einzelnen Redoxpotentiale verändert und die inverse Region erreicht. Eine überzeugende Abnahme der Geschwindigkeitskonstanten k_e für Werte von $|\Delta G^0| > \lambda$ war gefunden worden.

Für eine ganze Reihe von Molekülen mit verbrückten Donor-/Acceptorinheiten wurde das Auftreten des inversen Effekts inzwischen überzeugend nachgewiesen; so wurden Porphyrine mit Chinonen gekoppelt^[9], und die Reaktionsabstände zwischen Donor und Acceptor wurden variiert. Großartige Syntheseleistungen wurden vollbracht, um Moleküle mit verschiedenartigen gesättigten Sechsringssystemen als Verbrückungseinheiten herzustellen, wobei 1,4-Dimethoxynaphthalin und Dicyanethylen als Donor- bzw. Acceptorinheit fungiert^[10]. Elektronentransferreaktionen in Proteinen über große Distanzen^[11] zeigen ebenso diesen Effekt wie photoinduzierte Reaktionen in organischen Gläsern^[12] oder in Schmelzen aromatischer Kohlenwasserstoffe^[13]. Auch bei anorganischen Übergangsmetallkomplexen wurde für den intramolekularen Elektronentransfer zwischen zwei Liganden eine inverse Region nachgewiesen^[14].

Alle bisher genannten Beispiele, und es sind nur einige exemplarisch herausgegriffen, haben gemeinsam, daß es sich um intramolekulare Elektronentransferreaktionen handelt. Für Ladungstrennungsreaktionen, beschrieben durch die Geschwindigkeitskonstante k_{et} in Schema 1, wurde dagegen bisher stets das Rehm-Weller-Verhalten gefunden.

Dieser Befund legte es nahe, sich näher mit dem Vorläuferkomplex \textcircled{P} zu beschäftigen. Man unterscheidet hier zwischen Kontaktionenpaaren und durch Lösungsmittel getrennte Kontaktionenpaare. Der interessierte Leser sei für Einzelheiten auf Lit.^[15] verwiesen. Ohne auf die strukturellen Unterschiede dieser lockeren Komplexe einzugehen, sei nur angemerkt, daß Ladungsrekombinationen bei diesen Komplexen gewisse Ähnlichkeiten mit intramolekularen Elektronentransfers aufweisen. Zum Beispiel entfällt das Zueinanderdiffundieren der Reaktanten, das bei bimolekularen Reaktionen den Vorläuferkomplex \textcircled{P} liefert. Weiterhin sind die Abstände der reagierenden Zentren mehr oder minder fixiert.

Demzufolge gelang es auch, für Ladungsrekombinationen, z.B. für Elektronenrücktransfers mit den Geschwindigkeitskonstanten k_{-et} (Schema 1, den inversen Marcus-Bereich zu finden. Aus photoangeregten Singulettzuständen gebildete Radikalionenpaare aus 9,10-Dicyan- oder 2,6,9,10-Tetracyananthracen als Acceptor und einer großen Zahl aromatischer Kohlenwasserstoffe als Donor ergaben hinsichtlich des



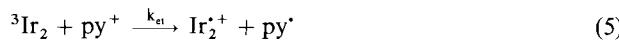
Schema 1. Kinetikschema einer Ladungstrennungsreaktion zwischen einem Donor D und einem Acceptor A. \textcircled{P} = Vorläuferkomplex, \textcircled{S} = Folgekomplex.

Elektronenrücktransfers eindeutige experimentelle Beweise für das Vorhandensein des inversen Bereichs^[16].

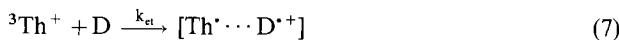
Diese Elektronenrücktransfers erfolgen aus Radikalionenpaaren heraus, die sich aus angeregten Singulettzuständen ableiteten, wobei als Konkurrenzreaktion stets noch die Separation in die freien solvatisierten Ionen $A^{\cdot-}$ und $D^{\cdot+}$ mit der Geschwindigkeitskonstanten $k_{30} (\equiv k_{\text{diff}})$ auftritt (Schema 1).

1989 hatten russische Autoren^[17] den Elektronenrücktransfer an Radikalionenpaaren im Triplettzustand untersucht und ebenfalls einen inversen Marcus-Bereich nachgewiesen. Durch Verwendung eines Lösungsmittels mit niedriger Dielektrizitätskonstante ϵ_s wurde das Auseinanderdiffundieren des Tripletttradikalionenpaares erschwert.

Über Untersuchungen beider hier beschriebener Elektronentransferreaktionen, der Ladungstrennung (k_{et}) und dem Elektronenrücktransfer (k_{-et}), in ein und demselben System gibt es nicht sehr viele Publikationen. Eine neue Arbeit von Gray et al. befaßt sich genau mit dieser Problematik. Den Autoren war es möglich, die Geschwindigkeitskonstante k_{et} der Vorwärtsreaktion an Triplettzuständen des Iridiumkomplexes $[(\text{Ir}(1,5\text{-cyclooctadien})(\mu\text{-pyrazolyl}))_2]_2$ ($= \text{Ir}_2$) mit N -Alkylpyridiniumsalzen (py^+) als Donoren durch Fluoreszenzlöslichversuche zu bestimmen^[18]. Während für die Vorwärtsreaktion nach Gleichung (5) im stark exergonischen Bereich der nahezu diffusionskontrollierte Grenzwert erreicht wird (Rehm-Weller-Verhalten), zeigt die Elektronenrücktransferreaktion gemäß Gleichung (6) eindeutig das inverse Verhalten nach Marcus.



Genau den gleichen Sachverhalt konnten wir bei einem rein organischen Redoxsystem nachweisen. Die Vorwärtsreaktion ausgehend von Triplettzuständen des Farbstoffs Thionin nach Gleichung (7) mit mehreren aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aminen als Donoren zeigt eindeutig das Rehm-Weller-Verhalten, was bereits seit längerem bekannt ist^[19], während die Elektronenrücktransferreaktion gemäß Gleichung (8) wiederum ebenso eindeutig im inversen Marcus-Bereich liegt^[20].



Die eigentlichen Ursachen für das unterschiedliche Reaktionsverhalten sind bis heute Gegenstand theoretischer Untersuchungen. Mehrere Modelle sind entwickelt und auch wieder verworfen worden. So wurden Modelle, die das quantenmechanische Tunneln der Elektronen berücksichtigen, zur Erklärung der inversen Marcus-Region erarbeitet, aber die quantitativen Unterschiede zwischen Rehm-Weller- und Marcus-Verhalten konnten nicht befriedigend erklärt werden^[21].

Energetisch tiefliegende elektronisch angeregte Zustände sollten das Fehlen der inversen Marcus-Region bei Ladungstrennungsreaktionen erklären, ebenso wie die dielektrische Sättigung der Lösungsmittelmoleküle in der ersten Solvatshülle^[22]. Auch wurde vermerkt, daß der Elektronentransfer in intermolekularen und intra- oder pseudointramolekularen Rücktransferreaktionen bei anderen Reaktionsabständen verlaufen kann^[23].

Alle diese Modelle sind experimentell äußerst schwierig zu überprüfen, und so bleibt das Auftreten oder Ausbleiben des inversen Marcus-Bereichs noch ein Feld für ausgiebige theoretische Überlegungen. Der interessierte Leser sei hierzu auf eine kürzlich erschienene Übersicht verwiesen^[24].

Dennoch bleibt uneingeschränkt anzumerken, daß sich sämtliche Voraussagen der Marcus-Theorie über die Kinetik des Elektronentransfers voll bewahrheitet haben^[25] und sie auch Erklärungen für so komplexe Phänomene wie die Ladungstrennung bei der Photosynthese, die Chemilumineszenz, die Speicherung von Sonnenenergie und Elektrodendurchtrittsreaktionen bereit hält. Daher trifft auch die Begründung der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften für die Verleihung des Chemie-Nobel-Preises 1992 an R. A. Marcus voll zu, wenn sie erklärt, es handle sich um eine „wirklichkeitsnahe Theorie“.

- [1] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966.
- [2] R. A. Marcus, *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 21.
- [3] G. Grampp, W. Jaenicke, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 904.
- [4] a) H. Sumi, R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 4894; b) H. Heitele, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *38*, 359.
- [5] F. Scandola, V. Balzani, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2519.
- [6] a) D. Rehm, A. Weller, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834; b) *Isr. J. Chem.* **1970**, *8*, 256.
- [7] N. Sutin, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 3465.
- [8] a) J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047; b) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, *240*, 440.
- [9] a) M. R. Wasielewski, M. P. Niewczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1080; b) M. P. Archev, V. P. Y. Gadzekpo, J. R. Bolton, J. A. Schmidt, A. C. Weedon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1986**, *82*, 2305; c) M. D. Irvine, R. J. Harrison, G. S. Beddard, P. Leighton, J. K. M. Sanders, *Chem. Phys.* **1986**, *104*, 315.
- [10] N. S. Hush, M. N. Paddon-Row, E. Cotsaris, H. Oevering, J. W. Verhoeven, M. Heppner, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *117*, 8.
- [11] a) J. R. Miller, G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7781; b) G. McLendon, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 160.
- [12] J. R. Miller, J. V. Beitz, R. K. Huddleston, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5057.
- [13] K. Kemnitz, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *152*, 305.
- [14] P. Chen, R. Duesing, D. K. Graff, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 5850.
- [15] J. Mattay, M. Vondenhof, *Top. Curr. Chem.* **1991**, *159*, 217.
- [16] a) I. R. Gould, D. Ege, S. L. Mattes, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3794; b) I. R. Gould, J. E. Moser, B. Armitage, S. Farid, *ibid.* **1989**, *111*, 1917; c) I. R. Gould, D. Ege, J. E. Moser, S. Farid, *ibid.* **1990**, *112*, 4290; d) F. Lewitzka, H.-G. Löhmannsröben, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **1990**, *169*, 181.
- [17] P. P. Levin, P. F. Pluzhnikov, V. A. Kuzmin, *Chem. Phys.* **1989**, *137*, 331.
- [18] T. M. McCleskey, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6935.
- [19] U. Steiner, G. Winter, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *55*, 364.
- [20] G. Grampp, G. Hetz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 198.
- [21] R. A. Marcus, P. Siders, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 748.
- [22] a) T. Kakinami, N. Mataga, *Chem. Phys.* **1985**, *93*, 381; b) *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6277.
- [23] a) G. Greiner, P. Pasquini, R. Weiland, H. Orthweiss, H. Rau, *J. Photochem. Photobiol. A*, **1990**, *51*, 179; b) M. Tachiyama, S. Murata, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8441.
- [24] P. Suppan, *Top. Curr. Chem.* **1992**, *163*, 95.
- [25] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, Nr. 8; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, Nr. 8 (Nobel-Aufsatz).