

ANGEWANDTE CHEMIE

105. Jahrgang 1993

Heft 8

Seite 1161–1280

Elektronentransferreaktionen in der Chemie – Theorie und Experiment (Nobel-Vortrag) **

Von Rudolph A. Marcus *

Die Untersuchung von Elektronentransferprozessen hat sowohl in der Chemie als auch in der Biologie seit dem Ende der vierziger Jahre stark zugenommen. Die theoretischen und experimentellen Entwicklungen auf diesem Gebiet sowie seine Beziehungen zu anderen Arten chemischer Reaktionen bieten uns eine fesselnde Geschichte, für die viele Fäden zu einem Ganzen gebündelt werden mußten. Ich werde hier sowohl Geschichtliches als auch aktuelle Entwicklungen sowie meine eigenen Forschungsbeiträge schildern.

1. Elektronentransferexperimente seit den späten vierziger Jahren [***]

Die ersten Experimente auf dem Gebiet der Elektronentransferreaktionen waren „Isotopenaustauschreaktionen“ (Selbsttauschareaktionen) und später dann „Kreuzreaktionen“. Daß solche Experimente möglich wurden, hatte zwei Hauptgründe. Erstens waren nach dem Zweiten Weltkrieg zahlreiche radioaktive Isotope verfügbar, die die Untersuchung einer großen Zahl von Elektronenaustauschreaktionen zwischen Isotopen in wässriger Lösung, wie die in Gleichung (1) und (2), erst ermöglichten. Das Sternchen kennzeichnet dabei jeweils das radioaktive Isotop.



[*] Prof. Dr. R. A. Marcus
Noyes Laboratory of Chemical Physics
California Institute of Technology
MS 127-72
Pasadena, CA 91125 (USA)
Telefax: Int. + 91/818-7928485

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1993. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck einer deutschen Fassung des Vortrags.

[***] Dieser Beitrag ist nicht konsequent mit Literaturverweisen versehen. Die im Anhang genannten wichtigsten Literaturzitate sind folgendermaßen zuzuordnen: Unter [1] sind einige meiner wichtigen Publikationen vor allem aus der Zeit von 1956–1965 zusammengefaßt, [2] enthält wesentliche zusammenfassende Übersichten, [3] zusätzliche Arbeiten, die Tabelle 1 und den Abbildungen zugrunde liegen, und [4] klassische Publikationen zu unimolekularen Reaktionen.

Diese typischen Elektronenselbsttauschareaktionen, wie sie später genannt wurden, nachdem neben der Isotopen-technik auch andere Methoden zu ihrer Untersuchung angewendet worden waren, weisen in zweierlei Hinsicht vereinfachende Vorteile auf:

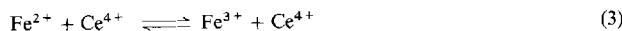
1) Die Reaktionsprodukte sind mit den Reaktanten identisch. Dies eliminiert eine Größe, die die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion normalerweise stark beeinflußt, nämlich die relative thermodynamische Stabilität von Reaktanten und Produkten (Gibbs-Reaktionsenergie ΔG°).

2) Bei dieser Art von einfachen Elektronentransferreaktionen wird keine chemische Bindung gebrochen oder neu gebildet.

Die Elektronenselbsttauschareaktionen repräsentieren somit die einfachste Art von chemischen Reaktionen. Ergebnisse, die direkt in dieser Einfachheit begründet waren, sollten jedoch weitreichende Konsequenzen nicht nur für das Gebiet des Elektronentransfers, sondern auch für das Studium anderer chemischer Reaktionen haben.

Der zweite Faktor, der das Studium der Elektronentransferreaktionen befrißt hat, war das Aufkommen neuer instrumenteller Techniken, die Untersuchungen der Kinetik schneller chemischer Reaktionen ermöglichen. Auch Elektronentransferreaktionen gehören gemeinhin zu den schnellen Reaktionen, so daß viele Untersuchungen an ihnen erst mit diesen neuen Methoden möglich wurden. Ein Beispiel ist die „Stopped-flow“-Methode, die zuerst von N. Sutin zur Untersuchung von anorganischen Elektronentransferreaktionen eingesetzt wurde. Sie ermöglichte die Untersuchung

von bimolekularen Reaktionen in Lösung im Millisekundenbereich, damals eine schnelle Zeitskala. Auf diese Art konnten Elektronentransfer „Kreuzreaktionen“, das sind Reaktionen zwischen zwei verschiedenen Redoxpaaren, z.B. Reaktion (3), untersucht werden. Die Ergebnisse stützten die früheren Untersuchungen von Elektronenselbsttauschreaktionen.



Eine durch theoretische Befunde angeregte vergleichende Studie dieser beiden Reaktionstypen, der Selbsttauschreaktionen und der Kreuzreaktionen, sollte später große Bedeutung für das Gebiet der Elektronentransferreaktionen und auch für andere Bereiche erlangen.

Auch auf dem Gebiet der Elektrochemie haben die neuen Nachkriegstechniken neue Gebiete erschlossen, z.B. machten sie die Untersuchung des schnellen Elektronentransfers an Metallektroden erst möglich. Vorher konnten nur relativ langsame elektrochemische Reaktionen, z.B. die Entladung von H_3O^+ an einer Elektrode unter H_2 -Entwicklung, ausführlich untersucht werden. Sie beinhalteten den Bruch und die Neubildung von chemischen Bindungen.

In der Zwischenzeit sind auf zahlreichen Gebieten Untersuchungen zum Elektronentransfer durchgeführt worden (Abb. 1). Einige dieser Messungen wurden erst durch den

Einfluß auf die elektrochemische Durchtrittsgeschwindigkeitskonstante untersucht werden.

Einige der Untersuchungen von Elektronentransferreaktionen in Lösung weisen eine geschickte Kombination von kinetischen Messungen mit organischen oder anorganischen Syntheseprinzipien oder mit spezifischer Mutagenese auf, um so bislang unzugängliche Informationen zu erhalten. Der Einsatz von chemisch modifizierten Proteinen zur Untersuchung der Abstandsabhängigkeit des Elektronentransfers, vor allem durch Gray et al., hat eine Vielzahl weiterer Untersuchungen angeregt.

Das Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment war in vielen Bereichen, in denen der Elektronentransfer eine Rolle spielt, vielfältig und aufregend, und beide haben sich gegenseitig stimuliert. Im folgenden schildere ich die Theorie des Elektronentransfers und das angesprochene Wechselspiel zwischen ihr und den Experimenten.

2. Die frühen Erfahrungen

Meine eigene Beschäftigung mit dem Elektronentransfer begann auf einem ziemlichen Umweg. Basis war die experimentelle Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten während meiner Zeit als Doktorand an der McGill University (1943–1946) und als Postdoc am National Research Council (NRC) of Canada (1946–1949). Eine darauf folgende Beschäftigung mit der Theorie der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten während einer Postdoc-Zeit an der University of North Carolina führte zu dem, was heute als RRKM-Theorie (Rice, Ramsperger, Kassel, Marcus) bekannt ist.

Die unimolekularen Reaktionen gehören ebenfalls zu den Gebieten mit langem und intensivem Wechselspiel zwischen Theorie und Experiment. Die RRKM-Theorie erfreut sich daher einer vielfältigen Anwendung und wird heutzutage meist nur noch mit ihrem Akronym angeführt oder mit Verweisen auf Publikationen über sie^[4], anstatt die Originalliteratur zu zitieren.

Nach diesen theoretischen Arbeiten als Postdoc ging ich 1951 ans Polytechnic Institute of Brooklyn und fragte mich, welche theoretischen Studien ich wohl machen sollte, nachdem die RRKM-Artikel geschrieben waren (1951/1952). Ich erinnere mich lebhaft daran, wie damals mein Freund und Kollege am Polytechnic Institute, Frank Collins, jeden Tag in mein Büro herunter kam, immer mit neuen Ideen zur Theorie der Transportvorgänge in Flüssigkeiten, einem Gebiet, das er gerade bearbeitete, während mir keine theoretischen Fragestellungen einfielen.

Vielleicht war der Umstand, daß ich einige Zeit keine theoretischen Arbeiten durchführte, im Nachhinein gesehen ein sehr glücklicher: Indem ich die Untersuchungen zur Theorie unimolekularer Reaktionen, für die es damals zu wenige experimentelle Daten gab, um ein beständiges Interesse wachzuhalten, nicht fortsetzte, war ich für das Studium völlig anderer Probleme offen. Begonnen habe ich dann jedoch zunächst ein Projekt zur experimentellen Untersuchung von Gasphasenreaktionen, angeregt durch meine früheren Studien am NRC und durch die RRKM-Arbeiten.

Ich hielt damals auch Vorlesungen über statistische Mechanik, und eines Tages fragte mich ein Student, Abe Kotilar, zu einem speziellen Problem bei Polyelektrylyten. Dies

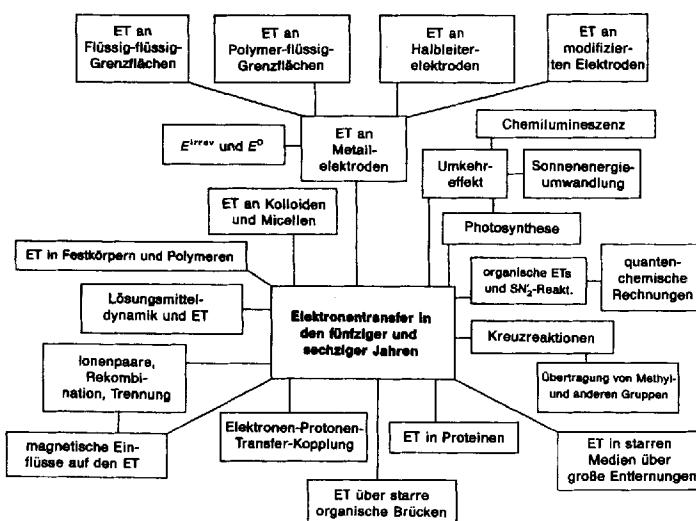


Abb. 1. Eine Auswahl der Forschungsgebiete, bei denen Elektronentransfers (ETs) eine Rolle spielen (Marcus und Siddarth [2]).

Einsatz noch neuerer Techniken, insbesondere der Laser-technik, möglich und lieferten Ergebnisse im Piko- und Sub-pikosekundenbereich. Kürzlich wurden in einer Nicht-Laser-Methode Nanometer-Mikroelektroden eingesetzt, um noch schnellere elektrochemische Prozesse zu untersuchen, als es bisher möglich war.

Andere neue Methoden, die sehr wichtig sind, um die Ergebnisse theoretischer Studien zum Elektronentransfer an Elektroden experimentell zu testen, nutzen eine auf der Elektrode adsorbierte geordnete Monoschicht aus langketigen organischen Verbindungen, um die Analyse verschiedenartigster Effekte zu erleichtern. So kann z.B. die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung variiert werden und deren

führte dazu, daß ich zwei Arbeiten zu diesem Thema veröffentlichte (1954 und 1955). Eine dieser Arbeiten erforderte eine beträchtliche Erweiterung meiner Kenntnisse über Elektrostatik, um beispielsweise die verschiedenen Methoden zur Berechnung der Gibbs-Energie solcher Systeme vergleichen zu können. Zur Erinnerung, bei Polyelektrylyten wechselwirken die Ionenladungen eines organischen oder anorganischen Molekülgerüstes miteinander und mit dem Lösungsmittel.

Während dieser Phase las ich die entsprechenden Abschnitte der Bücher über Elektrostatik, die mir zur Verfügung standen. (Das Buch von Mason, Professor am Caltech, und Weaver erwies sich später als besonders hilfreich!) Als ich dann kurz danach einige Arbeiten über Elektronentransfers, ein völlig neues Gebiet für mich, in die Hände bekam, war ich einigermaßen vorbereitet für die Probleme, die da anlagen.

3. Auf dem Weg zu einer Elektronentransfertheorie

3.1. Einleitung

Mein erster Kontakt mit Elektronentransfers geht auf das Jahr 1955 zurück, als ich zufällig eine Symposiumsausgabe des *Journal of Physical Chemistry* von 1952 über dieses Gebiet in die Hände bekam. Ein Artikel von Bill Libby erregte meine Aufmerksamkeit; er nutzte das Franck-Condon-Prinzip zur Erklärung des experimentellen Befundes, daß einige Selbsttauschreaktionen zwischen kleinen Kationen in wässriger Lösung, z.B. Reaktion (1), verhältnismäßig langsam ablaufen, während der Elektronentransfer zwischen größeren Ionen, z.B. zwischen $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und $[Fe(CN)_6]^{4-}$ sowie MnO_4^- und MnO_4^{2-} , relativ schnell abläuft. Libby erklärte diese Beobachtung mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips, wie in Abschnitt 4.1 dargelegt werden wird.

Das Franck-Condon-Prinzip wurde intensiv in der Spektroskopie zur Interpretation von Spektren elektronisch und schwingungsangeregter Moleküle angewendet. Seine Anwendung zur Erklärung chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten war neu und erregte meine Aufmerksamkeit.

Libby gab eine überschlagsmäßige Berechnung der Energiebarriere für die Solvation an, die die Reaktion verlangsamte. Ich fühlte instinktiv, daß obwohl das Franck-Condon-Prinzip sicherlich irgendwie eine Rolle spielte, die Berechnung selbst falsch war. Der nächste Monat, den ich mit dem Studium dieses Problems verbrachte, war für mich sehr arbeitsreich. Um das Umfeld deutlicher zu machen, werde ich zuerst etwas abschweifen und die Theorie vorstellen, die damals zur Beschreibung anderer Arten von chemischen Reaktionen verwendet wurde und die auch heute noch nützlich ist.

3.2. Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit

Chemische Reaktionen werden oft über die Bewegung der Reaktantenatome auf einer Potentialhyperfläche beschrieben. Diese Potentialhyperfläche beschreibt die elektronische Energie des Gesamtsystems als Funktion aller Atompositionen. Ein bekanntes Beispiel ist die Übertragung eines

Atoms B oder einer Gruppe B von einem Molekül AB auf ein Molekül C [Gl. (4)]. Konkrete Beispiele sind der



H-Atomtransfer in $HI + Br \rightarrow I + HBr$ und der Methylgruppentransfer von einem aromatischen Sulfon zu einem anderen.

Um die Bewegung der Atome bei diesen Reaktionen anschaulicher zu machen, wird die Energiefunktion häufig in Form von Höhenlinien konstanter Energie in dem Raum dargestellt, der durch die zwei Größen als Koordinatenachsen aufgespannt wird, die für die Reaktion am wichtigsten sind, z.B. in (4) die AB-Bindungslänge und der Abstand des AB-Massenschwerpunktes von C (Abb. 2).

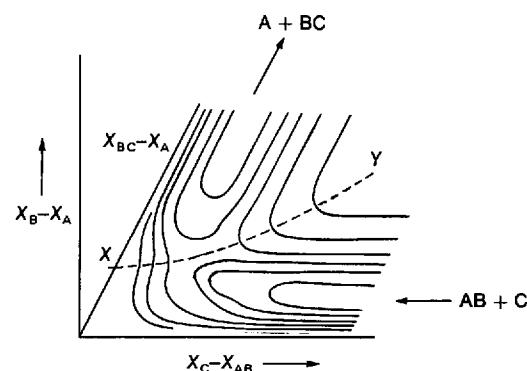


Abb. 2. Höhenlinien der Energiefunktion für die Reaktion (4) für den Fall einer kollinearen Reaktion. X_A = Koordinaten von A etc.

Das reagierende System wird zunächst durch einen Punkt im unteren rechten Bereich, dem „Reaktantental“ beschrieben. Falls das System genügend Energie enthält und diese günstig auf die verschiedenen Bewegungen verteilt ist, kann es den „Gebirgspaß“, d.h. den Sattelpunkt, der das Reaktantental vom „Produkttal“ im linken oberen Teil von Abbildung 2 trennt, überwinden und so die Reaktionsprodukte liefern. Die Linie XY in Abbildung 2 trennt die Systeme, die spontan in den Zustand im Reaktantental übergehen können, von denjenigen, die in den im Produkttal übergehen können; sie ist damit mit einer Wasserscheide vergleichbar. In der Sprache der Chemiker symbolisiert diese Linie den Übergangszustand der Reaktion.

In der Theorie des Übergangszustandes wird häufig ein Quasigleichgewicht zwischen dem Übergangszustand und den Reaktanten formuliert und dann mit Hilfe der statistischen Mechanik für Gleichgewichtszustände die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion berechnet. Eine dynamische Grundlage statt dieser offensichtlichen Ad-hoc-Annahme der Theorie des Übergangszustandes, die vielleicht Chemikern nicht so bekannt ist, wie sie es verdienen würde, wurde schon 1938 von dem Physiker und ehemaligen Chemieingenieur Eugene Wigner vorgestellt. Er beschrieb das reagierende System klassisch mechanisch in einem mehrdimensionalen Raum aus Orts- und Impulskoordinaten. Wigner konnte zeigen, daß das Quasigleichgewicht sich dynamisch ergibt, wenn jede Trajektorie eines sich bewegenden Punktes, der in diesem vieldimensionalen Raum das reagierende System beschreibt, den Sattelpunkt nicht wieder in die Gegen-

richtung überquert und wenn zusätzlich im Reaktantental eine Boltzmann-Verteilung der Reaktanten vorliegt. In neuerer Zeit wurde dieses Rücküberqueren in klassisch mechanischen Untersuchungen chemischer Reaktionen häufig analysiert. Meist spielen solche Rücküberquerungen keine große Rolle; eine Ausnahme sind nichtadiabatische Reaktionen, auf die ich in Abschnitt 4.1 noch eingehen werde.

In der Praxis wird die Theorie des Übergangszustandes so verallgemeinert, daß sie so viele Koordinaten enthält, wie nötig sind, um das reagierende System zu beschreiben. Falls das System durch den Potentialwall, den „Paß“, quantenmechanisch hindurchtunnellen kann, sind weitere Verfeinerungen der Theorie nötig, die auch durchgeführt wurden. Ein Beispiel für Reaktionen, bei denen Tunneln auftritt, sind Wasserstoffübertragungsreaktionen bei niedrigen Temperaturen. Das prinzipielle Problem, das hier zutage trat, war, daß die Bewegungen im Übergangszustandsbereich nicht dynamisch separiert werden konnten.

4. Die Theorie des Elektronentransfers

4.1. Grundsätzliche Überlegungen

Ich habe bereits darauf hingewiesen, daß bei Elektronentransferreaktionen keine chemische Bindung gebrochen oder neu gebildet wird. Daher ist ein etwas anderes Modell zur Beschreibung dieser Reaktionen nötig als das des Übergangszustandes.

In der erwähnten Veröffentlichung von 1952 wies Libby darauf hin, daß durch die Übertragung eines Elektrons von einem reagierenden Ion oder Molekül auf ein anderes zwei neue Ionen oder Moleküle gebildet werden, die sich jeweils in einem ungünstigen Solvatationszustand befinden, da die Atome des Lösungsmittels nicht genügend Zeit haben, sich während des schnellen Elektronentransfers neu zu orientieren. So ist bei der Reaktion (1) die Koordination des entstehenden Fe^{2+} -Ions durch die nächsten polaren Lösungsmittelmoleküle noch die, die für das Fe^{3+} -Ion richtig war. Analoge Überlegungen gelten für das bei der Reaktion neu gebildete Fe^{3+} -Ion. Dagegen sind bei Elektronenselbsttauschreaktionen zwischen „komplexen“ Ionen, z.B. bei $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$, die Reaktanten größer und somit ist die Änderung der elektrischen Feldstärke in der Umgebung der Ionen durch den Elektronenübertritt geringer. Die ursprüngliche Lösungsmittelumgebung wird daher derjenigen für die veränderte Ladung ähnlicher und damit die Energiebarriere der Reaktion kleiner sein. Auf diese Weise erklärte Libby den schnelleren Elektronentransfer bei diesen komplexen Ionen.

Weitere Bestätigungen für diese Theorie lieferte die sich auf dem Symposium anschließende Diskussion z.B. zum Elektronenselbsttausch zwischen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, der sehr langsam verläuft. Dies konnte man damit erklären, daß sich die Gleichgewichtslängen der Co-N-Bindungen im Co^{III} - und im Co^{II} -Ion stark unterscheiden und somit die Ionen im Moment der Bildung ungünstige Schwingungsparameter aufweisen.

Nach dem Durcharbeiten von Libbys Arbeit und den Diskussionsbeiträgen des Symposiums erkannte ich, daß etwas an diesem Bild für thermische Reaktionen mich störte, nämlich, daß der Energieerhaltungssatz verletzt wurde: Die Io-

nen werden nach dieser Theorie in einer ungünstigen Umgebung hoher Energie gebildet, aber der einzige Weg, auf dem dies geschehen könnte, wäre die Absorption von Licht (vertikaler Übergang) und nicht eine Dunkelreaktion. Libby hatte das Franck-Condon-Prinzip scharfsinnig in die Theorie chemischer Reaktionen eingeführt, aber irgendetwas fehlte noch.

In der bisherigen Diskussion wurde wie in Libbys Abhandlung angenommen, daß die elektronische Wechselwirkung zwischen den Reaktanten, die den eigentlichen Elektronentransfer bewirkt, relativ schwach ist. Diese Annahme kann auch heute noch für die meisten dieser Reaktionen als gültig betrachtet werden. Für diesen Fall schwacher Wechselwirkungen erhebt sich dann aber die Frage: Wie ist es dem System im Dunkeln möglich, sowohl dem Franck-Condon-Prinzip als auch dem Energieerhaltungssatz zu gehorchen? Ich erkannte, daß Fluktuationen in einer Reihe von Kernkoordinaten nötig sind – sowohl in den Orientierungskoordinaten der Lösungsmittelmoleküle als auch in allen anderen Koordinaten, deren wahrscheinlichste Werte in den Produkten sich von denen in den Reaktanten unterscheiden. Durch solche Fluktuationen wäre es möglich, daß die Kernkoordinaten Werte annehmen, die sowohl dem Franck-Condon-Prinzip als auch dem Energieerhaltungssatz gehorchen und so einen Elektronentransfer auch ohne Lichteinwirkung ermöglichen.

Für Reaktionen gemäß Gleichung (1) ist in Abbildung 3 jeweils eine mögliche Anordnung der Lösungsmittelmoleküle für den Anfangs- und den Endzustand dargestellt. Vor

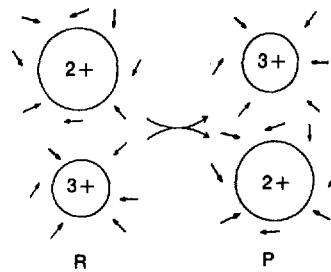


Abb. 3. Schematische Wiedergabe der Lösungsmittelumgebung von Reaktanten R und Produkten P für die Reaktion (1). Die längeren $\text{M}-\text{OH}_2$ -Bindungen des Dikations sind durch einen größeren Ionenradius symbolisiert (Sutin [2]).

dem Elektronentransfer sind unbedingt Fluktuationen ausgehend vom ursprünglichen Ensemble von Gleichgewichtsgeometrien nötig, und nach ihm muß ein Relaxationsprozeß wieder zu einem neuen Gleichgewichtsensemble führen.

Die Theorieformulierung lief dann folgendermaßen: Die potentielle Energie U_r des Ausgangssystems aus Reaktanten und Lösungsmittelmolekülen ist eine Funktion von vielen Hunderten einzelnen Koordinaten des Systems – Koordinaten, die unter anderem den Ort und die jeweilige Orientierung von Lösungsmittelmolekülen und somit z.B. von deren Dipolmomenten beschreiben, weiterhin Schwingungskoordinaten der Reaktanten, besonders diejenigen der inneren Koordinationssphäre der reagierenden Ionen (zum Beispiel weiß man aus EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure)-Experimenten, daß die innere Koordinationssphäre der Ionen Fe^{2+} und Fe^{3+} in Wasser aus sechs Wassermolekülen besteht). Das heißt, daß nicht mehr nur zwei oder

ein paar wichtige Koordinaten wie bei Reaktion (4) zur Beschreibung genügen.

Nach dem Elektronentransfer haben die Reaktanten dann Ladungen, die den Produkten entsprechen, und daher ist die potentielle Energie des Systems durch U_p , die potentielle Energie der Produkt- und Lösungsmittelmoleküle, gegeben. Die Edukt- und Produkt-Potentialhyperflächen schneiden sich, wenn man die elektronische Kopplung, die den Elektronentransfer bewirkt, vernachlässigt. Für ein System mit N Koordinaten ist dieser Schnitt eine $(N - 1)$ -dimensionale Fläche, die in dieser Näherung den Übergangszustand der Reaktion beschreibt. Die momentan noch vernachlässigte elektronische Wechselwirkung ist der Grund für die bekannte Aufspaltung der beiden Potentialhyperflächen in der Nähe des Schnittpunktes (Kreuzungsverbot). Eine schematische Darstellung der beiden Potentialhyperflächen ohne die erwähnte Aufspaltung zeigt Abbildung 4.

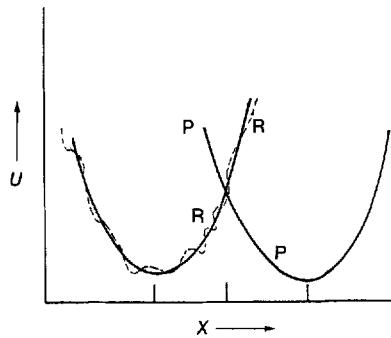


Abb. 4. Profile der Potentialhyperflächen für die Reaktanten und ihre Umgebung (R) sowie für die Produkte und ihre Umgebung (P). Durchgezogene Kurven: schematische Darstellung. Gestrichelte Kurve: ebenfalls schematische, aber etwas realistischere Darstellung. Die typische Aufspaltung am Schnittpunkt von U_r und U_p ist weggelassen (Marcus und Siddarth [2]). X = Kernkoordinaten.

Die bisher vernachlässigte elektronische Kopplung und die Wechselwirkung zwischen den Elektronen- und den Kernbewegungen in der Nähe der Schnittfläche S ermöglichen den Elektronentransfer auf S . Klassisch ausgedrückt, erfolgt der Elektronentransfer auf S bei konstanten Orts- und Impulskoordinaten der Atome und somit wird dem Franck-Condon-Prinzip Genüge getan. Da zusätzlich auf der Schnittfläche die potentiellen Energien U_r und U_p gleich sind, ist auch der Energieerhaltungssatz erfüllt. Der exakte Verlauf eines Elektronentransfers hängt vom Ausmaß der elektronischen Wechselwirkung ab und von der Geschwindigkeit, mit der das System die Sattelregion S durchläuft. (Der Elektronentransfer wurde beispielsweise mit der wohlbekannten eindimensionalen Landau-Zener-Gleichung für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Potentialkurven in der Nähe des Kreuzungspunktes als Näherung beschrieben.)

Falls die durch die elektronische Wechselwirkung zwischen Donor und Acceptor hervorgerufene Aufspaltung groß genug ist, geht das System von der U_r -Hyperfläche auf die nach dem Sattelpunkt energetisch günstigere U_p -Hyperfläche über. Damit ist ein Elektronentransfer ohne Einwirkung von Licht möglich. Falls aber die Aufspaltung sehr klein ist („nichtadiabatische Reaktionen“), ist die Wahrscheinlichkeit für das System, das Produkttal zu erreichen,

ebenfalls klein. Diese Wahrscheinlichkeit kann mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie, z.B. mit Fermis „goldener Regel“, die eine Verbesserung gegenüber der eindimensionalen Landau-Zener-Gleichung darstellt, berechnet werden.

Es gibt somit sowohl Ähnlichkeiten als auch Unterschiede bei Elektronentransferreaktionen und Reaktionen gemäß Gleichung (4), deren Potentialhyperfläche in Abbildung 2 gezeigt ist. In beiden Fällen sind Fluktuationen in den Koordination nötig, um den Übergangszustand zu erreichen. Da jedoch beim Elektronentransfer so viele Koordinaten wichtig werden können, weil sich die Ladungsverteilung beim Durchlaufen der Übergangsregion stark und ziemlich abrupt ändert, waren völlig andere Näherungen nötig, um die Einzelheiten der Theorie für diesen Reaktionstyp zu formulieren.

4.2. Ausformulierung

In der ersten Arbeit von 1956 habe ich die im vorigen Abschnitt dargelegten Ideen über den Elektronentransfer vorgestellt und dabei das Lösungsmittel als dielektrisches Kontinuum behandelt, um die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten zu erleichtern. Im Übergangszustand ist die ortsabhängige dielektrische Polarisation $P_\mu(r)$ des Lösungsmittels, herrührend von der Lage und den Schwingungen der Lösungsmittelmoleküle, nicht im Gleichgewicht mit den Ladungen der Reaktanten oder Produkte. Sie stellt vielmehr eine makroskopische Fluktuation dieser Ladungen dar. Die elektronische Polarisation der Lösungsmittelmoleküle dagegen kann sich sehr schnell auf solche Fluktuationen einstellen und wird deshalb durch die Ladung der Reaktanten und durch die momentane Polarisation $P_\mu(r)$ bestimmt.

Aufbauend auf diesen Grundideen war es dann nötig, eine Methode zur Berechnung der elektrostatischen Gibbs-Energie G eines solchen Systems zu entwickeln, dessen Polarisationsfunktion $P_\mu(r)$ man noch nicht kannte. Das Auffinden eines reversiblen Weges zu diesem Systemzustand führte mich zur gesuchten Gibbs-Energie G . Durch Minimierung von G unter Beachtung des Franck-Condon-Prinzips, das sich darin widerspiegelt, daß der Elektronentransfer auf der Schnittfläche der beiden Potentialhyperflächen stattfindet, konnte ich die unbekannte Polarisationsfunktion $P_\mu(r)$ und damit G für den Übergangszustand berechnen. Die Geschwindigkeitskonstante konnte dann mit Hilfe der Theorie des Übergangszustandes und dieser Gibbs-Energie G berechnet werden.

Während dieser Arbeiten las ich unter anderem eine schöne Publikation von Platzmann und Franck (1952) über die optischen Absorptionsspektren von Halogenid-Ionen in Wasser und später Arbeiten der Physiker Pekar und Fröhlich (1954) über die nahe verwandte Polarontheorie. Soweit ich mich erinnere, war die erste Gleichung, die ich für G nach einem Monat intensiver Arbeit erhielt, ziemlich umständlich. Aber nach einigen Gleichungsumstellungen ergab sich ein einfacher Ausdruck, und ich hatte das Gefühl, auf dem richtigen Weg zu sein, besonders da ich dieselben Ergebnisse auch auf einem etwas anderen, unabhängigen Weg erhalten konnte. Zudem erhielt man den üblichen Ausdruck, wenn man die Einschränkung einer beliebigen $P_\mu(r)$ -Funktion aufgibt, was mich noch sicherer machte. Die erfolgreiche theore-

tische Erklärung des Mechanismus und der Kinetik des Elektronentransfers war in der Tat einer der aufregendsten Momente in meinem wissenschaftlichen Leben.

Der Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion lautet gemäß (5), wobei ΔG^* durch Gleichung (6)

$$k = A \exp(-\Delta G^*/k_B T) \quad (5)$$

$$\Delta G^* = \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda}\right)^2 \quad (6)$$

gegeben ist. Die Größe A in Gleichung (5) hängt von der Art der Elektronentransferreaktion ab (z.B. ob sie inter- oder intramolekular ist). ΔG^0 ist die Gibbs-Standardreaktionsenergie der Reaktion (sie ist für Elektronenselbsttauschreaktionen gleich Null). λ ist ein „Reorganisationsterm“, zusammengesetzt aus einem lösungsmittelabhängigen (λ_0) und einem Schwingungsanteil (λ_i) [Gl.(7)].

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_i \quad (7)$$

In einem Zweisphärenmodell für die Reaktanten wird λ_0 ausgedrückt durch die Ionenradien a_1 und a_2 , wobei innere Koordinationssphären in den Radien enthalten sind, den Zentrumshabstand R der beiden Reaktanten, die optische (D_{op}) und die statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels (D_s) und schließlich die Ladung Δe , die zwischen den Reaktanten ausgetauscht wird [Gl. (8)].

$$\lambda_0 = (\Delta e)^2 (1/2a_1 + 1/2a_2 - 1/R) (1/D_{op} - 1/D_s) \quad (8)$$

Aus Gründen der Vereinfachung sind die vorwiegend elektrostatischen Arbeitsterme, die in bimolekularen Reaktionen bei der Annäherung der Reaktanten und der Trennung der Produkte eine Rolle spielen, in Gleichung (6) weggelassen.

Im Ausdruck für den Schwingungsterm λ_i (9) sind Q_j^r und Q_j^p die Gleichgewichtswerte für die j-ten Normalschwin-

$$\lambda_i = \frac{1}{2} \sum_j k_j (Q_j^r - Q_j^p)^2 \quad (9)$$

gungskoordinaten Q der Reaktanten bzw. Produkte, und k_j ist die zugehörige reduzierte Kraftkonstante der Form $2k_j^r k_j^p / (k_j^r + k_j^p)$. (Als Näherung hatte ich eine Symmetriebeziehung für den Schwingungsanteil der Potentialhyperfläche genutzt, um die einfachen Ausdrücke (6)–(9) zu erhalten, und diesen Ansatz numerisch getestet.)

1957 veröffentlichte ich die Ergebnisse von λ_i -Berechnungen, die auf den Streckschwingungen der innersten Koordinationssphäre eines jeden Reaktanten basierten. (Die für λ_i verwendete Gleichung veröffentlichte ich 1960.) Bereits 1956 hatten George und Griffiths eine Arbeit über Elektronenselbsttauschreaktionen publiziert, in der sie nur den reinen Schwingungsanteil aus den Änderungen der Bindungslängen berücksichtigten und Korrelationen zwischen den Bindungen vernachlässigten.

Anschließend erweiterte ich die Theorie, um auch den Elektronentransfer an Elektroden behandeln zu können, und verbreitete diese Arbeit 1957 als Naval Research Report. Die Ergebnisse wurden 1959 auch in einer wissenschaftlichen Zeitschrift publiziert. Zuvor hatte ich wenig Erfahrung auf diesem Gebiet, und meine Arbeit über den elektrochemischen Elektronentransfer wurde wesentlich erleichtert durch das Lesen eines schönen und logisch geschrie-

benen Übersichtsartikels von Roger Parsons über die elektrostatischen Gleichgewichtsbedingungen an der geladenen Grenzfläche zwischen Metallelektrode und Lösung.

In den Arbeiten von 1957 und 1965 konnte ich zeigen, daß die elektrochemische Geschwindigkeitskonstante ebenfalls durch die Gleichungen (5)–(9) ausgedrückt werden kann. A berücksichtigt dann allerdings die andere „Geometrie“ der Begegnung der Reaktionspartner, der Ausdruck $1/2a_2$ in Gleichung (8) fehlt jetzt, da es nur ein Ion als Reaktanten gibt, und R ist nun der zweifache Abstand des geladenen Teilchens von der Elektrodenoberfläche (Spiegelbildmethode der Elektrostatik). Die Größe $e\eta$ ersetzt ΔG^0 in Gleichung (6), wobei e die übertragene Ladung ist und η die Überspannung, d.h. die Potentialdifferenz zwischen Metall und Lösung, die sich aus dem Vergleich mit dem Potential ergibt, das vorläge, wenn die Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion gleich groß wären. Diese Geschwindigkeitskonstanten sind gleich, wenn die Minima der beiden G -Kurven in Abbildung 5 den gleichen Ordinatenwert haben.

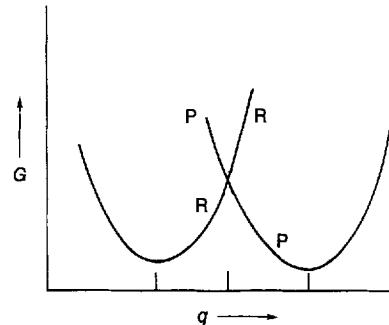


Abb. 5. Darstellung der Gibbs-Energien der Reaktanten mit ihrer Umgebung (R) und der Produkte mit ihrer Umgebung (P) als Funktion der Reaktionskoordinate q . Die drei vertikalen Striche auf der Abszisse kennzeichnen, von links nach rechts, die G -Werte für die Reaktanten, den Übergangszustand und die Produkte (Marcus und Siddarth [2]).

Für den Fall $|e\eta| < \lambda$ werden die Elektronen entweder aus den Energieniveaus nahe dem Fermi-Niveau des Metalls heraus oder in sie hinein übertragen. Aufgrund des Kontinuums an Energiezuständen in Metallen wurde vorhergesagt, daß der unten beschriebene „inverse Effekt“ bei diesen Reaktionen nicht auftritt. Das bedeutet, daß das elektrochemische Analogon zu Gleichung (6) nur im Bereich $|e\eta| < \lambda$ anwendbar ist: Im Fall einer intrinsisch sehr exothermen Elektronentransferreaktion an einer Elektrode kann nämlich die zwischenzeitlich auftretende Exothermie dadurch abgebaut werden, daß das Elektron höhere unbesetzte Energieniveaus des Metalls besetzt, falls es auf das Metall übertragen wird, – oder, falls das Elektron vom Metall abgegeben wird, daß es aus einem tiefliegenden besetzten Niveau entnommen wird. In beiden Fällen sind die beteiligten Niveaus weit vom Fermi-Niveau entfernt. (Der inverse Effekt sollte jedoch auftreten für Elektronentransferreaktionen an Halbleiterelektroden mit einem engen Leitungsband.)

Nach diesen ersten Überlegungen zum Elektronentransfer, die alle auf dem Modell des dielektrischen Kontinuums für das Lösungsmittel außerhalb der ersten Koordinationssphäre aufbauten, führte ich eine rein molekulare Betrachtungsweise der Reaktanten ein. Unter Anwendung der statistischen Mechanik wurde in der Arbeit von 1960 das

Lösungsmittel als ein Ensemble von Dipolen beschrieben, und später, 1965, verwendete ich eine allgemeine Ladungsverteilungsfunktion für Reaktanten- und Lösungsmittelmoleküle.

Ebenfalls in der Arbeit von 1960 gelang mir die rigorose Einführung einer allgemeinen Reaktionskoordinate in dieses vieldimensionale Koordinatensystem. Diese allgemeine Koordinate ist identisch mit der Größe $U_p - U_r$, der Differenz der potentiellen Energien von Produkten und Reaktanten jeweils mit der Lösungsmittelumgebung (siehe auch A. Warshel, 1987). Diese Koordinate ist somit im gesamten N -dimensionalen Raum definiert.

Die Gibbs-Energie G_r eines Systems, das das Lösungsmittel und die Reaktanten umfaßt, und die entsprechende Gibbs-Energie G_p für die Produkte konnten jetzt als Funktionen einer allgemeinen Reaktionskoordinate definiert werden. (Im Gegensatz dazu werden Reaktionen, wie sie in Abbildung 2 dargestellt sind, gewöhnlich durch eine lokale Reaktionskoordinate definiert, die nahe des Weges vom Reaktantental über den Sattelpunkt ins Produkttal verläuft.)

Die potentiellen Energien U_r und U_p im vieldimensionalen Koordinatensystem sind einfache Funktionen der Schwingungscoordinaten, aber komplizierte Funktionen von den Hunderten von relevanten Lösungsmittelkoordinaten. Es existieren viele lokale Minima, die verschiedenen stabilen Lösungsmittelanordnungen entsprechen. Ich führte jedoch das Modell der „kleinen Auslenkungen“ ein, nach dem jede hypothetische Änderung der Ladung der Reaktanten eine dazu proportionale Änderung der dielektrischen Polarisation des Lösungsmittels hervorruft. (Kürzlich wandte ich den zentralen Grenzwertsatz an, um diese Näherung besser als mit der einfachen Störungstheorie zu verstehen, und werde diese Ergebnisse in Kürze publizieren.) Mit dieser Näherung ließen sich die Gibbs-Energien G_r und G_p als quadratische Funktionen der Reaktionskoordinate beschreiben.

Dieser Ansatz hatte einschneidende Konsequenzen. Er machte eine Beschreibung der Reaktion durch parabolische Gibbs-Energie-Kurven in einfacher und anschaulicher Weise möglich (siehe Abb. 5). Dadurch wurden die aus den Gleichungen abgeleiteten Vorhersagen leichter verständlich. Weiterhin war es wichtig, die Gibbs-Energien und nicht nur die potentiellen Energien zu verwenden, da bei vielen Kreuzreaktionen große Entropieänderungen aufgrund von Änderungen bei den starken Ionen-Lösungsmittel-Wechselwirkungen auftreten. (Eine Auftragung von G ist als eindimensionale Darstellung gerechtfertigt, während eine Auftragung der potentiellen Energie bestenfalls einen Schnitt durch die komplizierten Funktionen U_r und U_p im N -dimensionalen Raum darstellt.)

Dank der neuen statistisch mechanischen Behandlung von 1960 und 1965 konnte ich auch zeigen, daß gewisse Beziehungen zwischen den Geschwindigkeitskonstanten, die bereits 1956 mit der Annahme eines dielektrischen Kontinuums erhalten worden waren, allgemeiner gelten. Diese Beziehungen basierten zum Teil auf den Gleichungen (5) und (6) sowie (ursprünglich über die Gleichungen (8) und (9)) auf der Näherungsbeziehung (10), in der λ_{12} das λ der Kreuzreaktion und λ_{11} und λ_{22} die λ der jeweiligen Selbsttauschareaktionen sind.

$$\lambda_{12} \cong 1/2 (\lambda_{11} + \lambda_{22}) \quad (10)$$

5. Aus der Theorie abgeleitete Vorhersagen

In der Arbeit von 1960 hatte ich eine Liste von Vorhersagen, die sich aus diesen Beziehungen ableiteten, zusammengestellt – teilweise, um eine Diskussion mit Experimentatoren während einer Tagung der Faraday Society über Oxidations-Reduktions-Reaktionen anzuregen, bei der ich meine Ergebnisse vorstellte. Zu diesem Zeitpunkt sah ich bestimmt noch nicht vorher, daß viele Experimentatoren versuchen würden, meine Voraussagen zu überprüfen. Eine der Voraussagen, die am meisten überprüft wurde, war die „Kreuzrelation“. Diese Beziehung, die aus den Gleichungen (5), (6) und (10) folgt, verknüpft die Geschwindigkeitskonstante k_{12} einer Kreuzreaktion mit den beiden Selbsttauschgeschwindigkeitskonstanten k_{11} und k_{22} sowie mit der Gleichgewichtskonstanten K_{12} der Reaktion [Gl. (11)], wo-

$$k_{12} \cong (k_{11} k_{22} K_{12} f_{12})^{1/2} \quad (11)$$

bei f_{12} eine Funktion von k_{11} , k_{22} und K_{12} ist, die man kennt und deren Wert gewöhnlich nahe bei Eins liegt.

Eine andere Vorhersage aus der Arbeit von 1960 betraf das, was ich damals den inversen Bereich nannte: In einer Reihe verwandter Reaktionen mit ähnlichen λ -, aber verschiedenen ΔG^0 -Werten sollte eine Auftragung von ΔG^* gegen ΔG^0 gemäß Gleichung (6) zuerst eine fallende Kurve liefern, wenn ΔG^0 von Null zu negativen Werten läuft, an der Stelle $\Delta G^0 = -\lambda$ durch Null gehen und anschließend für noch stärker negative Werte von ΔG^0 eine wieder ansteigende Kurve ergeben. Die anfängliche Abnahme von ΔG^* mit zunehmend negativen Werten von ΔG^0 entspricht dem erwarteten Verlauf bei chemischen Reaktionen und ähnelt dem bekannten Verlauf von Brønsted-Auftragungen bei säure- oder basenkatalysierten Reaktionen oder den Tafel-Auftragungen zu elektrochemischen Reaktionen. Ich bezeichnete diesen Bereich der ΔG^0 -Werte als normalen Bereich.

Dagegen wurde für den Bereich von $-\Delta G^0 > \lambda$, den inversen Bereich, ein unerwartetes Verhalten – unerwartet zu mindest bis zur Vorstellung meiner Theorie – vorhergesagt.

Dieser inverse Bereich kann mit den Abbildungen 6 und 7 leicht veranschaulicht werden. Schrittweises Ändern von ΔG^0 zu negativeren Werten, dargestellt durch ein vertikales Verschieben der G -Kurve für die Produkte nach unten, ver-

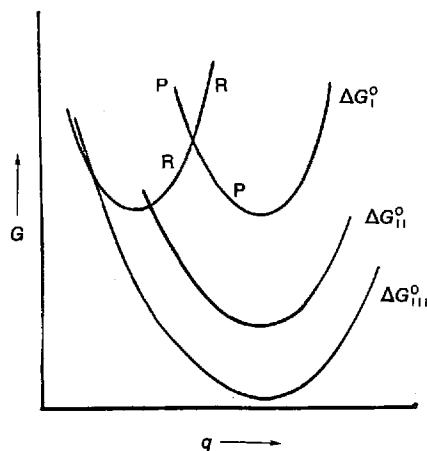


Abb. 6. Auftragung von G gegen die Reaktionskoordinate q für die Reaktanten (R) und die Produkte (P) für drei verschiedene Werte von ΔG^0 , gekennzeichnet mit I bis III (vgl. Abb. 7) (Marcus und Siddarth [2]).

kleinert die Gibbs-Aktivierungsenergie ΔG^* , die durch den Schnittpunkt der Reaktanten- und Produktkurven gegeben ist. Aus Abbildung 6 kann man erkennen, daß diese Barriere bei einem bestimmten ΔG^0 verschwindet und anschließend wieder zunimmt.

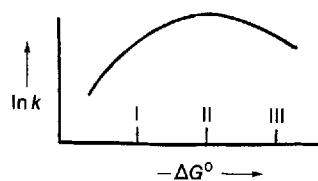


Abb. 7. Auftragung von $\ln k$ gegen $-\Delta G^0$. Die Punkte I und III sind im normalen bzw. im inversen Bereich, während Punkt II mit dem Maximum von $\ln k$ der Stelle $-\Delta G^0 = \lambda$ entspricht (Marcus und Siddarth [2]).

Andere Voraussagen behandelten die Beziehung zwischen den Geschwindigkeitskonstanten von elektrochemischen und den entsprechenden Elektronenselbsttauschreaktionen in Lösung, die numerische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k und, im Falle von nichtspezifischen Lösungsmittelleffekten, die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels. Das experimentelle Überprüfen einiger dieser Voraussagen verzögerte sich durch ein verlängertes Freiessemester, das ich von 1960–1961 am nahegelegenen Courant Mathematical Institute mit dem Besuch von Vorlesungen und Seminaren verbrachte.

6. Experimentelle Überprüfung theoretischer Vorhersagen

Um 1962, während eines meiner Besuche an Brookhaven National Laboratory, zeigte ich Norman Sutin die theoretischen Vorhersagen von 1960. Norman selbst hatte mit seiner Stopped-flow-Apparatur eine Reihe von Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten gemessen und kannte weitere Werte, die es ermöglichten, die Kreuzrelation [Gl. (11)] zu überprüfen. Es waren etwa sechs solcher Datensätze verfügbar. Ich erinnere mich noch lebhaft an unsere steigende Erregung, als ein beobachteter k_{12} -Wert nach dem anderen mehr oder weniger gut mit der Vorhersage übereinstimmte. Später habe ich dann diese und andere Ergebnisse, die Vorhersagen von 1960 betrafen, zusammengefaßt und 1963 publiziert. Diese Veröffentlichungen scheinen, vielleicht indem sie deutlich machten, daß die früher publizierten Ausdrücke nicht nur abstrakte Formeln waren, sondern konkret angewendet werden konnten, zusammen mit den Ergebnissen vieler Tests durch Sutin und andere eine Vielzahl nachfolgender Überprüfungen der Kreuzrelation und anderer Vorhersagen angeregt zu haben. Ein paar Beispiele für den Kreuzrelationstest sind in Tabelle 1 angegeben.

Der ermutigende Erfolg der experimentellen Überprüfungen von 1963 legte die Annahme nahe, daß die neue Theorie allgemeiner gültig war als die von 1960 mit ihren Näherungen wie Lösungsmitteldipolen und unveränderten Kraftkonstanten. Dies regte mich an, 1965 eine noch allgemeinere Formulierung zu publizieren. Zusätzlich stellte ich eine einheitliche Theorie des Elektronentransfers in Lösung und an Metallelektroden vor und verallgemeinerte so meine frühere

Tabelle 1. Vergleich berechneter und experimentell bestimmter k_{12} -Werte (Bennett [3]).

Reaktion [a]	$k_{12} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	exp. ber.
$[\text{IrCl}_6]^{2-} + [\text{W}(\text{CN})_6]^{4-}$	6.1×10^7	6.1×10^7
$[\text{IrCl}_6]^{2-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	3.8×10^5	7×10^5
$[\text{IrCl}_6]^{2-} + [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	1.9×10^6	9×10^5
$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{W}(\text{CN})_6]^{4-}$	5.0×10^6	4.8×10^6
$[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	3.0×10^4	2.9×10^4
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + [\text{W}(\text{CN})_6]^{4-}$	4.3×10^4	6.3×10^4
$\text{Ce}^{IV} + [\text{W}(\text{CN})_6]^{4-}$	$> 10^8$	4×10^8
$\text{Ce}^{IV} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	1.9×10^6	8×10^6
$\text{Ce}^{IV} + [\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$	1.4×10^7	1.3×10^7
$L\text{-}[\text{Co}(\text{--}j\text{pdta})]^{2-} + [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}$	8.1×10^4	$\geq 10^5$
$L\text{-}[\text{Fe}(\text{--}j\text{pdta})]^{2-} + [\text{Co}(\text{edta})]^-$	1.3	1.3
$L\text{-}[\text{Fe}(\text{--}j\text{pdta})]^{2-} + [\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$	2.2×10^2	1.0×10^3
$[\text{Cr}(\text{edta})]^{2-} + [\text{Fe}(\text{edta})]^-$	$\geq 10^6$	10^9
$[\text{Cr}(\text{edta})]^{2-} + [\text{Co}(\text{edta})]^-$	$\text{ca. } 3 \times 10^5$	4×10^7
$[\text{Fe}(\text{edta})]^{2-} + [\text{Mn}(\text{Cydta})]^-$	$\text{ca. } 4 \times 10^5$	6×10^6
$[\text{Co}(\text{edta})]^{2-} + [\text{Mn}(\text{Cydta})]^-$	0.9	2.1
$[\text{Fe}(\text{pdta})]^{2+} + [\text{Co}(\text{Cydta})]^-$	1.2	1.8
$[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+} + [\text{Co}(\text{bpy})_3]^{3+}$	6.4	3.2
$[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}$	2.8×10^2	1.1×10^2
$[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+} + [\text{Co}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	6.8×10^2	6.4×10^4
$[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+} + [\text{Co}(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$	1.4×10^3	6.4×10^4
$[\text{Co}(\text{terpy})_2]^{2+} + [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	7.4×10^4	2×10^{10}
$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} + \text{MnO}_4^-$	6×10^3	4×10^3
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + \text{MnO}_4^-$	1.3×10^4	5×10^3
$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	1.5×10^3	4.2×10^3
$[\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	8.4×10^4	4.2×10^5
$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	3.4×10^5	7.5×10^6
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	1.5×10^4	3×10^4

[a] pdta = Propylendiamintetraacetat, bpy = Bipyridin, edta = Ethylenediamintetraacetat, Cydta = *trans*-1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraacetat, terpy = Terphenyl, phen = Phenanthrolin, en = Ethylenediamin.

Abhandlung von 1957 über den elektrochemischen Elektronentransfer.

Der beste experimentelle Beleg für das Auftreten des inversen Bereiches wurde 1984 von Miller, Calcaterra und Closs geliefert, fast 25 Jahre, nachdem er vorhergesagt worden war. Dieses erfolgreiche Experiment, das später auch für andere Elektronentransferreaktionen in anderen Laboratorien gelang, ist in Abbildung 8 veranschaulicht. Mögliche Gründe dafür, daß der inverse Bereich bei früheren Untersuchungen nicht nachgewiesen wurde, sind mannigfaltig und wurden an anderer Stelle diskutiert.

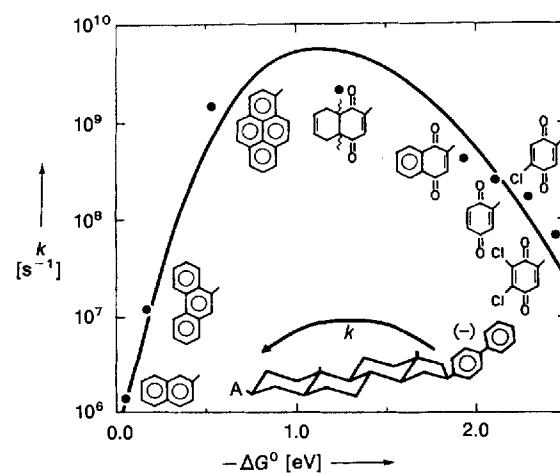


Abb. 8. Inverser Bereich beim chemischen Elektronentransfer von einer Biphenylgruppe auf einen Acceptor A. Dihydronaphthochinon markiert den Übergang vom normalen (links) zum inversen Bereich (rechts). Die durchgezogene Kurve wurde für $\lambda_o = 0.75$ und $\lambda_i = 0.45$ eV berechnet. $\omega = 1500 \text{ cm}^{-1}$ steht für die Frequenz der hochfrequenten Schwingungen (Miller et al. [3]).

Zu früheren indirekten Hinweisen auf das Auftreten des inversen Bereiches gehört die Beobachtung, daß Elektronentransferreaktionen mit stark negativen ΔG^0 -Werten Chemilumineszenz zeigen können: Falls sich bei solchen Reaktionen die G_r - und G_p -Kurven im inversen Bereich bei einem sehr großen Wert für ΔG^* kreuzen, kann der Elektronentransfer zu einer energetisch leichter erreichbaren G_p -Kurve erfolgen, die einen elektronisch angeregten Zustand der Produkte beschreibt und sich mit der G_r -Kurve im normalen Bereich und mit kleiner Aktivierungsenergie ΔG^* schneidet (Abb. 9). Tatsächlich konnten Bard et al. bei einigen Reaktionen die 100proz. Bildung eines elektronisch angeregten Reaktionsproduktes und Chemilumineszenz beobachten.

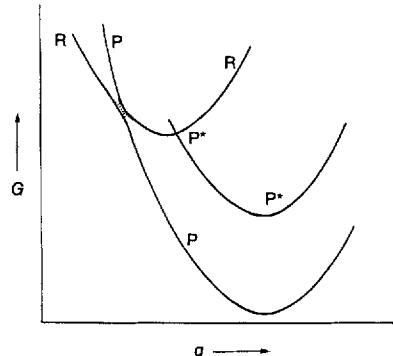


Abb. 9. Bevorzugte Bildung elektronisch angeregter Produkte zur Vermeidung eines Übergangs im inversen Bereich (Marcus und Siddarth [2]).

Eine weitere Folgerung aus den Gleichungen (5) und (6) ist der lineare Zusammenhang zwischen $k_B T \ln k$ und $-\Delta G^0$, falls $|\Delta G^0/\lambda|$ klein ist, und analog für Elektrodenreaktionen, wenn ΔG^0 durch $e\eta$, das Produkt aus übertragener Ladung und Überspannung, ersetzt wird. Beide Folgerungen wurden in einer Vielzahl von Beispielen experimentell bestätigt. Kürzlich konnte auch in mehreren Experimenten der Verlauf von Auftragungen von $\ln k$ gegen $e\eta$, wie er nach den theoretischen Gleichungen zu erwarten war, bestätigt werden. Mit den in neuerer Zeit verwendeten geordneten organischen Monoschichten auf Elektroden, die dazu dienen, den Elektronentransfer zu verlangsamen oder redoxaktive Reagenzien an die Elektrode zu binden, in jedem Fall aber dazu, einen diffusionskontrollierten Verlauf der Reaktion ganz oder zumindest weitgehend zu verhindern, wurden Untersuchungen zum Verhalten von $\ln k$ als Funktion von $e\eta$ sehr erleichtert.

Vergleiche zwischen Experiment und Theorie schlossen auch die Berechnung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten von Selbstaustauschreaktionen, den Lösungsmittelinfluß auf diese Geschwindigkeiten einen Effekt, der manchmal durch Ionenpaarbildung in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante verkompliziert wird, und Untersuchungen zu Charge-Transfer-Spektren, wie sie aus (12)



resultieren, cin. Hier ist die Frequenz des Maximums des Absorptionsspektrums, v_{\max} , gegeben durch Gleichung (13).

$$\hbar v_{\max} = \lambda + \Delta G^0 \quad (13)$$

Die Anwendung von Gleichung (13), mit λ gemäß Gleichung (8) definiert, hat zu vergleichenden Untersuchungen sowohl über den Reaktionsabstand als auch über die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels geführt.

Des weiteren wurden vergleichende Untersuchungen von Selbstaustauschreaktionen in Lösung und den entsprechenden Elektronentransferreaktionen an Elektroden durchgeführt. Ein Beispiel hierfür zeigt Abbildung 10, nach der die Geschwindigkeitskonstanten der Selbstaustauschreaktionen um zwanzig Größenordnungen variieren. Die Abweichun-

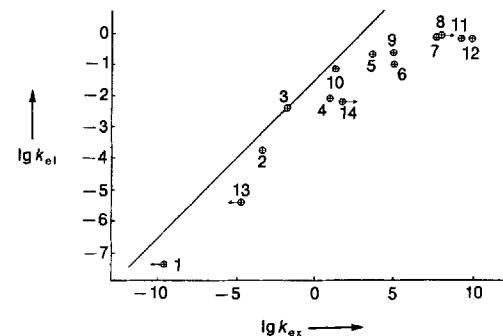


Abb. 10. Vergleich von Elektronenselbstaustauschreaktionen in Lösung, deren Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} ca. zwanzig Zehnerpotenzen überstreichen, mit den entsprechenden Elektronentransferreaktionen an Metallelektroden (k_{el}) (Cannon [2]). Die Gerade mit einer Steigung von $1/2$ zeigt den theoretisch zu erwarten Zusammenhang. $1 = [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $2 = \text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$, $3 = \text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$, $4 = \text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $5 = \text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$, $6 + 9 = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $7 = [\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^-/[\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4]^{2-}$, $8 = [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $10 = [\text{Co}(\text{phen})_3]^{3+}/[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$, $11 = [\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{3+}/[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $12 = \text{Perylen}/\text{Perylen}^{++}$, $13 = \text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$, $14 = \text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^{+}$.

gen bei großen k -Werten vom linearen Zusammenhang sind gegenwärtig Gegenstand erneuter Untersuchungen der schnellen Elektrodenreaktionen unter Einsatz der Mikroelektrodentechnik. Kürzlich wurde auch eine neue Art von Elektronentransfer, der Transfer an Flüssig-flüssig-Phasengrenzen, experimentell untersucht. Um diesen zu behandeln, habe ich die Kreuzrelation auf dieses Zweiphasensystem erweitert. Es ist klar, daß von diesen neuen Untersuchungen vieles gelernt werden kann. (Die Untersuchungen zum Ionentransfer in solchen Zweiphasensystemen gehen übrigens auf Nernst und Planck um die Jahrhundertwende zurück.)

7. Andere Anwendungen und Erweiterungen der Theorie

Wie aus Abbildung 1 zu entnehmen ist, hat sich das Studium von Elektronentransfers beständig und stetig wachsend in viele Richtungen entwickelt. Eine dieser Richtungen sind biologische Untersuchungen, die inzwischen detaillierte experimentelle und theoretische Arbeiten zum photosynthetischen und zu anderen Proteinsystemen umfassen.

Die dreidimensionale Struktur eines Photosynthesezentrums, des ersten Membranproteins, das so charakterisiert wurde, konnten Deisenhofer, Michel und Huber bestimmen, die dafür 1988 den Nobel-Preis für Chemie erhielten. Abbildung 11 zeigt die Struktur des analysierten bakteriellen Photosynthesezentrums, wobei das Proteingerüst, das die Komponenten des Reaktionszentrums zusammenhält, nicht dargestellt ist.

In diesem photosynthetischen System wird zunächst elektronische Anregung von einem „Antennen“-Chlorophyll, in Abbildung 11 nicht gezeigt, auf das „special pair“ BChl_2 übertragen. Dieses transferiert dann innerhalb von ca. 3 ps ein Elektron auf ein Phäophytin BPh, von dem es innerhalb von 200 ps auf das Chinon Q_A und von dort auf das Chinon Q_B übergeht. (Daran schließen sich weitere chemische Reaktionen mit den getrennten Ladungen auf beiden Seiten der von dem Photosynthesereaktionszentrum überbrückten Membran an.)

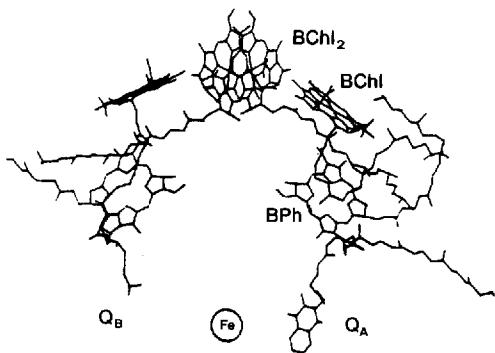


Abb. 11. Die redoxaktiven Spezies, die am ersten Ladungstrennungsschritt in einem bakteriellen Photosynthescenztrum beteiligt sind (Deisenhofer et al. und Yeates et al. [3]). Zur Bedeutung der Abkürzungen siehe Text.

Um ein unnötiges Vergeuden der Anregungsenergie des special pair zu vermeiden, ist es unabdingbar, daß $-\Delta G^0$ für den ersten Elektronentransfer zu BPh klein ist. (Es beträgt nur ungefähr 0.25 eV bei einer Gesamtanregungsenergie für BChl_2^* von 1.38 eV.) Damit der Elektronentransfer auch mit zwei weiteren unerwünschten Nebenreaktionen, der Fluoreszenz und dem strahlungslosen Übergang von BChl_2^* , konkurrieren kann, ist es weiterhin nötig, daß ΔG^* für den ersten Elektronentransfer klein ist, d.h. daß nach Gleichung (6) auch λ klein sein muß. Die Abmessungen der Reaktanten sind groß, und die Proteinumgebung ist großenteils unpolar, was zu kleinen λ -Werten führt [siehe Gl. (8)]. Wie es scheint, hat die Natur tatsächlich ein System hervorgebracht, das den gewünschten Anforderungen voll entspricht.

Um eine andere Form des Energieverlustes zu unterbinden, ist es weiterhin wichtig, daß der unerwünschte Elektronenrücktransfer von BPh^- zu BChl_2^+ nicht neben dem zweiten Elektronentransfer von BPh^- zu Q_A abläuft. Dazu ist es nötig, daß der Elektronenrücktransfer, eine Elektron-Loch-Rekombination, langsam ist, obwohl es sich um einen sehr stark exothermen Prozeß handelt (ca. 1.1 eV). Es wurde vermutet, daß das kleine λ und der Effekt des inversen Bereiches eine bedeutende Rolle dabei spielen, diese essentielle Voraussetzung für die Effizienz der Photosynthesereaktion zu schaffen.

Inzwischen wird intensiv an der Synthese von Systemen gearbeitet, die das Verhalten von natürlichen photosynthetischen Systemen simulieren und damit andere Wege zur Speicherung von Sonnenenergie eröffnen können. Das gegenwärtige Wissen über die Abläufe in der Natur hat dazu einige Richtlinien geliefert. Im Zusammenhang mit diesen Studien und mit denen zum Elektronentransfer in anderen Proteinen

sind auch einige Experimente zum Elektronentransfer über große Entfernungen von Bedeutung. Zuerst wurden diese Untersuchungen von Miller et al. an Gläsern durchgeführt. In neuerer Zeit wurden sie auf Verbindungen ausgedehnt, in denen ein Donor- und ein Acceptorteil durch eine starre Brücke verbunden sind. Dabei wurde unter anderem der Einfluß einer variablen Brückenlänge untersucht. Eine theoretische Abschätzung der Abstandsabhängigkeit des Elektronentransfers wurde erstmals von Hopfield durchgeführt, der eine rechteckige Barriere als Modell verwendete und die Barrierenhöhe auf molekularer Ebene abschätzte.

In ihren Untersuchungen zum Elektronentransfer über große Entfernungen an chemisch veränderten Proteinen haben kürzlich Gray et al. systematisch die Abstands- und Ortsabhängigkeit des elektronischen Faktors untersucht. Dies gelang durch das Anbringen von geeigneten Elektronendonoren oder -acceptoren an den interessierenden Stellen im Protein. Für jede dieser Kombinationen wurde der Reaktant so gewählt, daß die Bedingung $-\Delta G^0 \approx \lambda$ erfüllt war, d.h. daß k am Maximum der entsprechenden $\ln k/\Delta G^0$ -Auftragung lag [vgl. Gl. (5) und (6)]. Dann hängt k nicht mehr von ΔG^* ab. Da ΔG^* seinerseits abstandsabhängig ist [vgl. Gl. (8)], ist es weiterhin wünschenswert, daß es ungefähr Null wird, so daß die relativen k -Werte aus den verschiedenen Kombinationen nur noch den elektronischen Faktor widerspiegeln. Dutton et al. haben die Ergebnisse für zahlreiche Reaktionen ähnlich behandelt, wobei sie, wenn möglich, k -Werte aus dem Maximum der jeweiligen $\ln k/\Delta G^0$ -Auftragung verwendeten. Bei diesen Untersuchungen interessierte vor allem, ob es einen einfachen exponentiellen Abfall des elektronischen Faktor mit dem Abstand zwischen Donor und Acceptor gibt, oder ob Abweichungen von diesem monotonen Verhalten aufgrund lokaler struktureller Faktoren auftreten.

Auch in der Organischen Chemie befriedigte die Elektronentransfertheorie eine Rolle experimenteller Arbeiten über Reaktionenmechanismen, hauptsächlich von Eberson, aber auch z.B. von Shaik und Pross, die analysierten, ob Reaktionen auch nach einem Elektronentransfer- statt nach einem konventionellen Mechanismus ablaufen könnten.

Theoretische Berechnungen zu Donor-Acceptor-Wechselwirkungen, anfänglich von McConnell und Larsson ausgeführt, später auch von anderen, darunter von meiner Arbeitsgruppe, wurden zur Behandlung des Elektronentransfers über große Entfernungen herangezogen. Die Verfahren wurden kürzlich auf große Proteinsysteme übertragen. Bei unseren Studien zusammen mit Siddarth haben wir ein Suchverfahren mit „künstlicher Intelligenz“ angewendet, um die Zahl der in die Untersuchungen einbezogenen Aminosäuren zu begrenzen.

Ein anderes sehr aktives Forschungsgebiet im Bereich des Elektronentransfers ist die Behandlung der Lösungsmitteldynamik, aufbauend auf einer richtungsweisenden Behandlung allgemeiner chemischer Reaktionen von Kramers (1940). Wichtige spätere Beiträge speziell für Elektronentransferreaktionen wurden von vielen Autoren geliefert. Die Lösungsmitteldynamik beeinflußt die Geschwindigkeitskonstante des Elektronentransfers dann, wenn das Lösungsmittel sich genügend träge verhält. Wie ich kürzlich zusammen mit Nadler und Sumi gezeigt habe, kann der dynamische Lösungsmittelleffekt auch durch Schwingungsbeiträge λ_i zu λ beeinflußt werden.

Computergestützte Studien wie die von David Chandler et al. zum $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Elektronenselbsttausch ermöglichen es beispielsweise, den parabolischen Verlauf der G -Kurven zu bestätigen, und zwar auch für erstaunlich starke Fluktuationen in G . Diese Autoren haben ihre Untersuchungen auch auf dynamische und quantenmechanische Effekte der Kernbewegungen ausgedehnt. Die ersten Untersuchungen der quantenmechanischen Effekte von Kernbewegungen bei Elektronentransferreaktionen wurden 1959 von Levich und Dogonadze durchgeführt, die einen harmonischen Oszillator als Modell für das polare Lösungsmittel annahmen und mit der Störungstheorie arbeiteten. Ihre Methode war denjenigen verwandt, die Huang und Rhys (1951) sowie Kubo und Toyozawa (1954) zur Lösung anderer Probleme angewendet hatten.

Es gab wichtige Folgeuntersuchungen mehrerer Autoren zu diesen quantenmechanischen Effekten, z.B. die erste Diskussion von Quanteneffekten aufgrund der Reaktantschwingungen durch Sutin (1962) und die wichtigen Beiträge von Jortner et al. in den Jahren 1974 und 1975, die die Näherung von Levich und Dogonadze zur Beschreibung der hochfrequenten Anteile der Reaktantschwingungen mit dem klassischen Ausdruck für polare Medien kombinierten, den ich schon früher beschrieben hatte. Diese quantenmechanischen Effekte beeinflussen unter anderem die Temperaturabhängigkeit von k .

Fortschritte mit einem mehr klassischen Ansatz wurden kürzlich von Savéant erreicht: Er zeigte, wie Gleichung (6) modifiziert werden muß, um auch Reaktionen beschreiben zu können, bei denen eine chemische Bindung als Folge eines Elektronentransfers gespalten wird. Solche Reaktionen ($\text{M(e)} + \text{RX} \rightarrow \text{M} + \text{R} + \text{X}^-$) hatte er zuvor experimentell untersucht, wobei R eine Alkylgruppe, X ein Halogenatom und M eine Metallelektrode waren.

Eine besonders wichtige frühe Entwicklung stammt von Taube aus den fünfziger Jahren, der für seine Arbeiten 1983 den Nobel-Preis erhielt. Taube führte als erster die Idee zweier verschiedener Mechanismen des Elektronentransfers ein, den „Outer“- und den „Inner“-sphere-Elektronentransfer, die er auch experimentell untersuchte. Seine experimentellen Arbeiten über die Charge-Transfer-Spektren stark wechselwirkender („Creutz-Taube“-Ion, 1959, 1973) und schwach wechselwirkender Systeme waren ebenso richtungsweisend. Beachtenswert sind auch Hushs theoretische Arbeiten über Charge-Transfer-Spektren, sowohl die über die Intensitäten, als auch die über die Absorptionsmaxima (1967), die seine früheren Arbeiten über Elektronentransfersgeschwindigkeiten (1961) ergänzten.

Die Theorie des Elektronentransfers wurde auch auf andere Arten chemischer Reaktionen übertragen. Dies gilt besonders für die $\Delta G^*-\Delta G^0$ -Beziehung und für die Kreuzrelation, die z.B. auf die Übertragung von Atomen, Protonen und Methylgruppen angewendet wurden. (Um die Stabilität gemischter „Dimere“ AHB^+ mit der der reinen „Dimere“ AHA^+ und BHB^+ in Beziehung zu setzen, wurden sogar Gleichungen analog zu (6) und (10) aufgestellt, die an Stelle der Energiebarrieren die jeweiligen Bindungsenergien enthielten.)

Da die Übertragung größerer Teilchen, wie es Atome sind, eine starke elektronische Wechselwirkung voraussetzt, beschreiben sich schneidende parabolische Gibbs-Energie-Kurven diesen Sachverhalt nicht besonders gut, und andere

theoretische Näherungen waren notwendig. Aus diesem Grund griff ich 1968 das „Bindungsenergie-Bindungsordnungs“-Modell von H. Johnston auf, um damit Reaktionen vom Typ (4) behandeln zu können. Der dabei erhaltene einfache Ausdruck für ΔG^* ist Gleichung (6) sehr ähnlich für den Fall, daß $|\Delta G^0/\lambda| < 1/2$ ist, unterscheidet sich aber von dieser dadurch, daß kein inverser Bereich auftritt. Für λ ergibt sich wieder Gleichung (10), und es wird auch eine der Kreuzrelation [Gl. (11)] ähnliche Beziehung erhalten. Diese Kreuzrelation wurde für den Methylgruppentransfer von E. Lewis getestet, und die $\Delta G^*-\Delta G^0$ -Beziehung wurde für verschiedene Transferreaktionen unter anderem von den Arbeitsgruppen um Albery und Kreevoy genutzt oder überprüft.

Es ist natürlich befriedigend zu sehen, wie die eigenen Theorien angewendet werden. Ein kürzlich erschienener Artikel zeigt den beachtlichen Zuwachs an Arbeiten auf, die sich auf die Publikationen von 1956 und 1964 stützen, und verweist damit zugleich auf die beeindruckenden und fortlaufenden Aktivitäten auf diesem Gebiet. Meine obigen Anmerkungen über die vielen Elektronentransferstudien und den Einfluß der Elektronentransfertheorie auf das Studium vieler anderer Arten von Reaktionen spiegelt natürlich nur eine kleine Auswahl dieser breitgefächerten Untersuchungen wider.

Mein Dank gebührt meinen vielen Forscherkollegen auf dem Gebiet des Elektronentransfers, besonders Norman Sutin, mit dem ich so viele dieser Themen in den letzten dreißig oder mehr Jahren diskutiert habe. Ich möchte auch meinen Studenten und Postdoktoranden danken, die für mich eine stete Quelle der Stimulation waren, sowohl auf dem Gebiet des Elektronentransfers als auch auf meinen anderen Forschungsgebieten. Meine Forschungen wurden zu einem erheblichen Teil vom Office of Naval Research und später auch durch die National Science Foundation gefördert. Die Unterstützung durch beide Institutionen hält bis zum heutigen Tag an, und ich bin dafür sehr dankbar.

*Meinen Nobel-Vortrag schloß ich mit einer persönlichen Note, einem Dia meines Großonkels Henrik Steen, der im Jahre 1892 nach Schweden kam. Er promovierte 1915 an der Universität Uppsala in Theologie und wirkte als Erzieher und Verfasser von pädagogischen Büchern. Wie ich in meinem Lebenslauf für das Buch *Les Prix Nobel* anmerkte, war er ein Idol meiner Kindheit. Der Besuch meiner schwedischen Verwandten – einige Dreißig seiner Nachkommen leben hier – bei meiner Reise nach Schweden zur Entgegennahme des Nobel-Preises war eine besonders innige Erfahrung für mich und meine Familie. Irgendwie fühle ich, daß ich ihm Dank schulde, und es ist wohl angebracht, ihm diesen Dank hier auszusprechen.*

Eingegangen am 10. März 1993 [A 914]
Übersetzt von Priv.-Doz. Dr. Günter Grampp, Erlangen

-
- [1] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 966, 979; *ibid.* **1957**, *26*, 867, 872; *Trans. N.Y. Acad. Sci.* **1957**, *19*, 423; *ONR Tech. Rep.* 12, Project NR 051-331, **1957**, nachgedruckt in *Spec. Top. Electrochem.* **1977**, 181; *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 155; *Discuss. Faraday Soc.* **1960**, *29*, 21; *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 853, 2889; *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 1858; *ibid.* **1963**, *39*, 1734; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1964**, *15*, 155; *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679, 1261; *ibid.* **1965**, *43*, 2654, Berichtigung; *ibid.* **1970**, *52*, 2803; *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 891.
 - [2] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta* **1985**, *811*, 265, siehe das komplette Heft *Adv. Chem. Ser.* **1991**, 228; M. D. Newton, N. Sutin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1984**, *35*, 437; N. Sutin, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 441;

M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767; R. D. Cannon, *Electron Transfer Reactions*, Butterworths, London, **1980**; L. Eberson, *Electron Transfer Reactions in Organic Chemistry*, Springer, New York, **1987**; *Photoinduced Electron Transfer*, Vol. 1–4 (Hrsg.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, New York, **1988**; J. F. Endicott, D. H. Macartney in *Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions*, Vol. 7 (Hrsg.: M. V. Twigg), Plenum, New York, **1991**, Kapitel 1 bzw. 2, und früher Bände; R. A. Marcus, P. Siddarth in *Photoprocesses in Transition Metal Complexes, Biosystems and Other Molecules: Experiment and Theory* (Hrsg.: E. Kochanski), Kluwer, Norwall, MA, USA, **1992**, S. 49; S. S. Shaik, H. B. Schlegel, S. Wolfe, *Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry*, J. Wiley, New York, **1992**; N. Sutin, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1817; weitere Publikationen in *Chem. Rev.* **1992**, *92*, (3); *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (R. A. Marcus Commemorative Issue).

- [3] L. E. Bennett, *Prog. Inorg. Chem.* **1973**, *18*, 1; J. R. Miller, L. T. Calcaterra, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3047; J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *J. Mol. Biol.* **1984**, *180*, 385; R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 848; J. Deisenhofer, H. Michel, *ibid.* **1989**, *101*, 872 bzw. **1989**, *28*, 829; T. G. Yeates, H. Komiyama, D. C. Rees, J. P. Allen, G. Feher, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1987**, *84*, 6438.
- [4] P. J. Robinson, H. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions*, J. Wiley, New York, **1972**; W. Forst, *Theory of Unimolecular Reactions*, Academic Press, New York, **1973**; siehe auch die neuere Veröffentlichung von R. G. Gilbert, S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell, Oxford, **1990**.
- [5] *Science Watch* **1992**, *3* (9), S. 8.

WUT ZUR LÜ KE

Hat schon wieder ein anderer die Angewandte?
Statt vor Wut zu kochen: Lückenlos auf dem
neuesten Stand mit einem persönlichen
Abonnement!

Anruf oder Fax genügt

VCH

Tel. (06201) 606199, Fax (06201) 606328
Postfach 101161, D-69451 Weinheim