

- Zerfall des Komplexes auslöste, wie IR-Spektren vor und nach einminütiger Bestrahlung belegten. Bei unserer Messanordnung (Spektrometer der Fa. Oriel Instruments, ausgerüstet mit einer Xe-, HgXe- oder Hg-Lichtbogenlampe (75 W) und einem Photodiodenarraydetektor, Modell 77112) sind die Gitter zwischen Matrix und Detektor platziert. Dadurch ist die Matrix der gesamten Strahlung ausgesetzt, die von der Lichtbogenlampe emittiert wird.
- [16] Die Normalkoordinatenanalysen wurden, sofern vorhanden, unter Verwendung der experimentellen Wellenzahlen durchgeführt, ansonsten wurden berechnete Werte eingesetzt.
- [17] Rechnungen für die deuterierten und teildeuterierten Verbindungen wurden ebenfalls durchgeführt. Beobachtete/berechnete Wellenzahlen [cm^{-1}] der intensivsten Banden: Al·SiD₄: 1580.5/1567.7, 639.7/635.3, 661.2/660.6, 623.6/644.6; Al·SiD₃H (beide Isotopomere): 2171.9/2170.7, 2128.8/2127.7, 1577.7/1569.0, 818.1/818.0, 813.8/811.6, 665.2/659.5, 640.8/636.4; DAISiD₃: 1543.7/1545.4, 1297.8/1282.2, 630.8/618.1; HAISiD₃: 1781.1/1780.3, 631.0/618.1; DAISiD₂H: 2109.1/2134.3–2160.6 (abhängig vom Diederwinkel DAISiH), 1297.4/1282.2, 810.4/748.7–823.8 (abhängig vom Diederwinkel DAISiH); AlSiD₃: 618.4/600.3.
- [18] H.-J. Himmel, A. J. Downs, T. M. Greene, L. Andrews, *Organometallics* **2000**, *19*, 1060–1070.
- [19] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290; K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124; F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340; F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.

Photoionisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit Licht im nahen UV-Bereich: ein katalytischer Zyklus mit einer angeregten Spezies als Katalysator**

Martin Goez,* Martin Schiewek und Mohammad H. O. Musa

Die Photoionisierung von Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(ii) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ist der Archetyp einer Klasse von Reaktionen, die eine photochemische Wasserspaltung ermöglichen könnten:^[1] Das herausgeschlagene Elektron e_{aq}^- reagiert mit H^+ , was letztlich Wasserstoff liefert,^[2] und der verbleibende oxidierte Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ist thermodynamisch in der Lage, OH^- zu Sauerstoff zu oxidieren,^[1] wobei dies in der Praxis bisher nur durch die Zugabe von Cokatalysatoren^[3] oder in mikroheterogener Umgebung^[4] realisiert werden konnte. Hier identifizieren wir den angeregten Metal-to-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Komplex $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als *katalytisches* Intermediat dieser Photoionisierung. Licht des

[*] Prof. Dr. M. Goez, M. Schiewek, M. H. O. Musa

Fachbereich Chemie

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle/Saale (Deutschland)

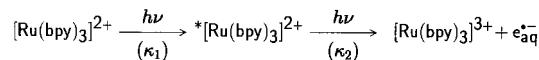
Fax: (+49) 345-55-27657

E-mail: goez@chemie.uni-halle.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Wir danken einem Gutachter für den Vorschlag, das Abfangexperiment mit Benzoesäure durchzuführen. bpy = 2,2'-Bipyridin.

nahen UV-Bereiches (308 oder 355 nm) bewirkt sowohl die Ionisierung dieser Spezies als auch die Reduktion von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, wodurch der Ruthenium(ii)-Komplex in seinem angeregten Zustand wiedergebildet wird.

Trotz des Modellcharakters der Photoionisierung in diesem System hat ihr Mechanismus bisher sehr wenig Aufmerksamkeit gefunden. Auf der Basis von Blitzlampenexperimenten mit polychromatischem Licht (300–360 nm, 17 µs Blitzdauer) und lediglich indirektem Nachweis von e_{aq}^- wurde ein konsekutiver Reaktionsmechanismus gemäß Schema 1 mit



Schema 1. Lineare Reaktionsfolge der Photoionisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.

einer sehr geringen Quantenausbeute der eigentlichen Ionisierung (0.0015) vorgeschlagen.^[5a] Spätere Untersuchungen mittels Nanosekunden-Laserblitzlichtphotolyse und optischer Detektion von e_{aq}^- lieferten teilweise widersprüchliche Ergebnisse zur Abhängigkeit der Elektronenausbeute von der Anregungsintensität^[5b, c] und konzentrierten sich hauptsächlich oder ausschließlich^[5d] auf die Beeinflussung der Elektronenausbeute durch oberflächenaktive Moleküle.

Um den Mechanismus aufzuklären und die relevanten photokinetischen Parameter zu bestimmen, entschlossen wir uns, die Intensitätsabhängigkeit der Ausbeute nicht nur für das Endprodukt e_{aq}^- , sondern auch für das angenommene Intermediat $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zu untersuchen. Ein solches Vorgehen liefert selbstverständlich viel mehr Informationen über eine Reaktion, für die man mehr als nur einen Einzelschritt erwartet. Es wurden Laserblitzlichtphotolyse-Experimente mit verschiedenen Anregungswellenlängen und Beobachtung der Lumineszenz oder optischen Absorption durchgeführt (siehe *Experimentelles*).

Abbildung 1 a zeigt die Abhängigkeit der Konzentrationen von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und e_{aq}^- , jeweils relativ zur Ausgangskonzentration c_0 von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, von der Anregungsintensität bei 308 nm. Man sieht, dass sich ein hoher Umsatz erreichen lässt; bei der höchsten Laserintensität erreicht die Elektronenkonzentration fast 50 % von c_0 .

Weil die Konzentrationen von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und e_{aq}^- sofort nach dem Ende des 308-nm-Pulses gemessen werden, muss die gesamte Reaktionsfolge, die zur Photoionisierung führt, innerhalb von etwa 25 ns abgeschlossen sein. Auf dieser Zeitskala sind bei den niedrigen verwendeten Konzentrationen bimolekulare Schritte zwischen zwei von Ruthenium abgeleiteten Spezies oder einer solchen Spezies und e_{aq}^- vernachlässigbar. Da die verwendeten Lösungen optisch dünn waren, können alle Absorptionsschritte als Prozesse erster Ordnung beschrieben werden.^[6] Für eine einfache zweistufige Photoreaktion gemäß Schema 1, d.h. den in der Literatur vorgeschlagenen Mechanismus, würden die Intensitätsabhängigkeiten für die beobachteten Spezies durch die Gleichungen (1) und (2) gegeben sein. Diese Ausdrücke gelten für beliebige Formen der Laserpulse und hängen nur von deren Gesamtintensität I ab (siehe Lit. [6]). Die Konstanten κ_1 und κ_2 entsprechen Geschwindigkeitskonstanten in der Formalki-

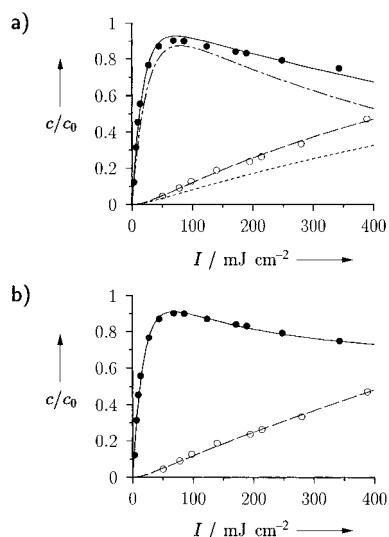


Abbildung 1. Photoionisierung von 3×10^{-5} M $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit Licht der Wellenlänge 308 nm. Gezeigt sind die Konzentrationen c , bezogen auf die Substratkonzentration c_0 , von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (●) und e_{aq}^- (○) in Abhängigkeit von der Laserintensität I . Die Kurven in (a) beziehen sich auf den in Schema 1 skizzierten Mechanismus: — zeigt eine Anpassung von Gleichung (1) an die experimentellen Daten für $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, woraus sich die Parameter $\kappa'_1 = 5.68 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ und $\kappa'_2 = 1.03 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ergeben, - - - die Kurve, die mit κ'_1 und κ'_2 für e_{aq}^- berechnet wird [Gl. (2)]. - - ist die beste Anpassung von Gleichung (2) an die experimentellen Daten für e_{aq}^- , woraus sich $\kappa''_1 = 4.21 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ und $\kappa''_2 = 1.69 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ergeben, und - · - - ist das für $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit κ'_1 und κ'_2 nach Gleichung (1) berechnete Ergebnis. Die Kurven in (b) beziehen sich auf den Mechanismus von Schema 2 und stellen simultane Anpassungen von Gleichung (3) an die experimentellen Daten für $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (—) und von Gleichung (4) an jene für e_{aq}^- (---) dar. Die Parameter sind $\kappa_1 = 5.73 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$, $\kappa_2 = 1.52 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ und $\kappa_3 = 3.19 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$.

netik, haben aber die Dimension einer reziproken Intensität (d.h. $\text{cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ in unserem Fall).

$$\frac{*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}}{c_0} = \frac{\kappa_1}{\kappa_1 - \kappa_2} (e^{-\kappa_2 I} - e^{-\kappa_1 I}) \quad (1)$$

$$\frac{e_{\text{aq}}^-}{c_0} = 1 - \frac{\kappa_1 e^{-\kappa_2 I} - \kappa_2 e^{-\kappa_1 I}}{\kappa_1 - \kappa_2} \quad (2)$$

Allerdings ergaben Versuche, die Funktionen (1) und (2) mit den Messdaten in Einklang zu bringen, dass das kinetische Modell nach Schema 1 falsch sein muss, oder zumindest unvollständig. Während sich für jede Spezies allein akzeptable Ausgleichskurven erhalten lassen (d.h. durch Anpassung von Gleichung (1) an die Intensitätsabhängigkeit der Triplettkonzentration und davon *unabhängige* Anpassung von Gleichung (2) an die Intensitätsabhängigkeit der Elektronenkonzentration), weichen die Kurven, die mit den resultierenden besten Parametern κ_1 und κ_2 für die jeweils andere Spezies berechnet werden, stark von den experimentellen Daten ab, wie man in Abbildung 1a sieht. Jede Erklärung dieser Diskrepanz muss der auffälligen Tatsache Rechnung tragen, dass mit steigender Intensität I die Elektronenkonzentration stärker zunimmt, als die Triplettkonzentration abnimmt.

Photoionisierung des Ausgangsmaterials auf einem Parallelweg, der den Triplettzustand umgeht, ist höchst unwahrscheinlich, weil bekannt ist, dass dieser bei einer Anregung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ innerhalb von 300 fs^[7] und mit einer Quantenausbeute von 1 gebildet wird.^[8, 9b] In Anbetracht des sehr hohen Redoxpotentials des $\text{Ru}^{\text{III}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Paars^[10] müssen aus thermodynamischen Gründen alle Routen, die zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{4+}$ führen, ausgeschlossen werden. Dies umfasst sowohl nachfolgende monophotonische oder biphotonische Ionisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, welches gemäß Schema 1 entsteht, als auch das Herausschlagen von zwei Elektronen aus einem höher angeregten Zustand des Ausgangsmaterials als Parallelreaktion.

Die einzige verbleibende Möglichkeit ist eine Wiederbildung des Substrates oder seiner Triplettspezies aus $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, dem Nebenprodukt der Photoionisierung der Triplettspezies. Selbst für $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ im Grundzustand ist diese Reaktion exergonisch, allerdings viel zu langsam, um den beobachteten Effekt zu erklären.^[3] Jedoch wurde berichtet, dass Belichtung mit 660 nm zu einer Zunahme der Geschwindigkeit führte.^[3] Da der 308-nm-Puls mehr als die doppelte Energie pro Photon mit sich bringt, schien es denkbar, dass er eine wesentlich schnellere Photoreaktion bewirken könnte. Diese Hypothese wurde durch Zwei-Puls-Experimente an dem oxidierten Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ verifiziert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 gezeigt.

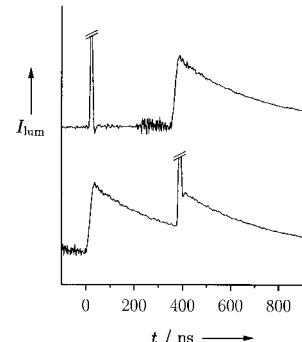


Abbildung 2. Zwei-Puls-Experimente mit 3×10^{-5} M $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ bei pH 0. Die unkalibrierten Lumineszenzintensitäten I_{lum} sind in Abhängigkeit von der Zeit t dargestellt. Obere Kurve: 532-nm-Puls (540 mJ cm^{-2}) und anschließender 308-nm-Puls (340 mJ cm^{-2}); untere Kurve: umgekehrte Pulsabfolge. Die Spitzen, die von ungenügend unterdrücktem Streulicht der 532-nm-Pulse herrühren, wurden abgeschnitten.

Ein Laserpuls mit 532 nm stellt eine bequeme analytische Sonde dar, welche nur auf $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ anspricht: Auf der einen Seite wandelt er $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in die MLCT-Tripletspezies $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ um, die durch ihre charakteristische Lumineszenz detektiert wird. Auf der anderen Seite liefert er mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ keinerlei Lumineszenz und führt auch zu keiner chemischen Veränderung dieser Verbindung.

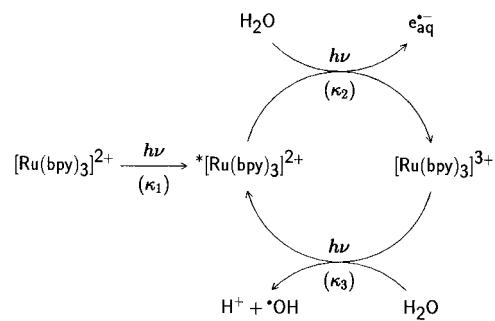
Der Nachweis der photochemischen Umwandlung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ in $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ oder $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ wurde in der folgenden Weise vorgenommen: In einem ersten Experiment (obere Kurve von Abbildung 2) verwendeten wir einen 532-nm-Puls mit anschließendem 308-nm-Puls. Nach dem ersten Puls war keine Lumineszenz feststellbar, was zeigt, dass

unsere Lösung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ anfänglich kein $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ enthielt. Der zweite Puls lieferte eine intensive Lumineszenz von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, welches entweder direkt aus $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ gebildet worden sein muss oder durch Umwandlung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und nachfolgende Anregung der letzteren Spezies durch denselben Puls. Als wir die Abfolge der beiden Pulse in einem zweiten Experiment umkehrten (untere Kurve der Abbildung 2), ergab der anfängliche 308-nm-Puls die erwartete Lumineszenz, aber der folgende 532-nm-Puls ebenso, was eine zusätzliche Bestätigung der Bildung einer Ruthenium(II)-Spezies statt einer unbekannten emittierenden Ruthenium(III)-Spezies durch Licht der Wellenlänge 308 nm ist.

Ein Kriterium, welches es erlaubt, bei dieser Photoreaktion zwischen einer direkten Bildung von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ aus $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ und einer indirekten Bildung (d.h. über den Grundzustand $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Intermediat) zu unterscheiden, ist die Anfangssteigung in Auftragungen der Lumineszenz als Funktion der Intensität des 308-nm-Pulses. Bei einer direkten Bildung von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ muss diese Anfangssteigung von Null verschieden sein, während bei einer indirekten Bildung eine Induktionsperiode resultieren würde. Unsere Experimente sprechen klar für die erste dieser Alternativen; also führt die Photolyse von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ mit Licht der Wellenlänge 308 nm zu einer elektronisch angeregten Ruthenium(II)-Verbindung.

Der Mechanismus der thermischen Reduktion von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ist hoch komplex, und es ist mehr als nur ein Molekül $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ beteiligt.^[3, 4] Dagegen muss die in dieser Arbeit beobachtete photochemische Reduktion viel einfacher sein: Da sie auf der Zeitskala unserer Laserpulse schnell ist, kann sie keine bimolekularen Schritte mit anderen Spezies als Wasser beinhalten; die Situation ist daher vergleichbar mit jener isolierter Reaktantennmoleküle, z.B. in einer mikroheterogenen Umgebung. In Zeolithkäfigen, in denen die Wechselwirkungen zwischen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ -Molekülen unterdrückt sind, wurden $\cdot\text{OH}$ -Radikale bei der thermischen Reduktion detektiert,^[4] wogegen über ihr Auftreten in homogener Phase nie berichtet wurde. Ihre Bildung bei unserer photoinduzierten Reduktion von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, aber nicht bei der homogenen thermischen Reaktion, wurde durch Abfangexperimente mit Benzoesäure nachgewiesen. Durch $\cdot\text{OH}$ -Radikale wird Benzoesäure in Salicylsäure umgewandelt,^[2] welche durch die Fluoreszenz des Anions bei pH-Werten oberhalb etwa 4 verfolgt werden kann. Als eine stabile (d.h. bei pH 0) $6 \times 10^{-5}\text{ M}$ Lösung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$, die $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ Benzoesäure enthielt, mit NaOH basisch gemacht wurde, erfolgte die thermische Reduktion augenblicklich, aber das Fluoresenzspektrum zeigte nur ein insignifikantes Signal der Salicylsäure. Als aber dieselbe Lösung vor Zugabe der Base mit einigen Laserblitzen bei 308 nm belichtet wurde, bis das UV-Spektrum die vollständige Umwandlung in $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ belegte, wurde ein kräftiges Fluoreszenzsignal des Salicylations beobachtet, das vergleichbar mit dem Lumineszenzsignal der wiedergebildeten Ruthenium(II)-Spezies war.

Der gesamte Mechanismus der Photoionisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ist also zyklisch, wobei $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ als Katalysator fungiert. Dieser Mechanismus, er ist in Schema 2



Schema 2. Zyklischer Mechanismus der Photoionisierung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$.

zusammengefasst, ist auch vollständig konsistent mit den experimentellen Resultaten, die in Abbildung 1 gezeigt sind. Da alle drei Schritte des Mechanismus Photoreaktionen sind, die durch denselben Laserpuls bewirkt werden, spielt die tatsächliche Form dieses Pulses keine Rolle für die Intensitätsabhängigkeiten, und seine Gesamtintensität I ist die einzige Variable, die die Konzentrationen von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und eaq^- nach Pulsende bestimmen. Die Gleichungen (3) und (4) geben die Ergebnisse wieder.

$$\frac{*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}}{c_0} = \frac{\kappa_3}{\kappa_2 + \kappa_3} - \frac{(\kappa_1 - \kappa_3) e^{-\kappa_1 I}}{\kappa_1 - \kappa_2 - \kappa_3} + \frac{\kappa_1 \kappa_2 e^{-(\kappa_2 + \kappa_3) I}}{(\kappa_2 + \kappa_3)(\kappa_1 - \kappa_2 - \kappa_3)} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\text{eaq}^-}{c_0} &= \frac{\kappa_2}{\kappa_2 + \kappa_3} \left[\left(\frac{\kappa_2}{\kappa_2 + \kappa_3} - \frac{\kappa_3}{\kappa_1} \right) + \kappa_3 I \right] \\ &+ \frac{\kappa_2}{\kappa_1 - \kappa_2 - \kappa_3} \left[\frac{\kappa_1 - \kappa_3}{\kappa_1} e^{-\kappa_1 I} - \frac{\kappa_1 \kappa_2}{(\kappa_2 + \kappa_3)^2} e^{(\kappa_2 + \kappa_3) I} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

Dieses kinetische Modell repräsentiert die Intensitätsabhängigkeiten sehr genau, wie die erfolgreiche *gleichzeitige* Anpassung von Gleichung (3) an die Triplettdaten und von Gleichung (4) an die Elektronendaten zeigt (Abbildung 1b). Die Ionisierungsquantenausbeute ϕ_{ion} der MLCT-Triplettspesies ist proportional zur Konstante κ_2 dividiert durch den bekannten^[9a] Extinktionskoeffizienten ε_T von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$.^[6] Um innere Filtereffekte zu eliminieren, haben wir jedoch die Anregung von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, wofür die Quantenausbeute 1 ist,^[8, 9b] als „chemisches Actinometer“ herangezogen und ϕ_{ion} aus den Konstanten κ_1 und κ_2 der Ausgleichskurve, ε_T und dem Extinktionskoeffizienten ε_G des Grundzustandes nach Gleichung (5) berechnet. Damit

$$\phi_{\text{ion}} = \frac{\kappa_2 \varepsilon_G}{\kappa_1 \varepsilon_T} \quad (5)$$

erhielten wir einen Wert von $0.016 \pm 10\%$ für ϕ_{ion} . Die Ionisierung der MLCT-Tripletspezies $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ist also um eine Größenordnung effizienter als bisher angenommen.^[5a]

Mit Licht der Wellenlänge 355 nm ergaben sich sehr ähnliche Resultate. Weil bei dieser Wellenlänge die Absorptionseigenschaften günstiger sind, wurde in diesem Fall ein Umsatz von bis zu 70% erreicht. Für die Quantenausbeute

der Ionisierung wurde ein vergleichbarer Wert wie bei 308 nm gefunden.

Wenn die Wellenlängen 308 und 355 nm zusammen verwendet werden, übersteigt die Elektronenausbeute 100% relativ zu c_0 . Das System geht unter diesen Umständen nicht in eine Sättigung; selbst oberhalb von 100% wächst die Elektronenkonzentration noch linear mit der Laserintensität an. Beide Beobachtungen sind weitere Indizien für einen katalytischen Zyklus.

Die untersuchte Photoreaktion ist ein interessantes Beispiel für einen Mechanismus, bei dem eine elektronisch angeregte Spezies, $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, als Katalysator fungiert. Als direkte Konsequenz des zyklischen Mechanismus wird die Ausbeute an Elektronen nicht durch Erschöpfung ihrer Vorstufe $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ limitiert. Die beschriebene^[5b-d] Zunahme der Elektronenausbeute um einen Faktor 2–3, wenn $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ in micellärer Umgebung photolysiert wird, könnte sehr wohl auf eine analoge Photoreaktion von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ mit einem Natriumdodecylsulfatmolekül statt eines Wassermoleküls zurückzuführen sein. Weiterhin würde die kürzlich beschriebene Anomalie der Lumineszenzabklingkurve von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ bei hohen Lichtintensitäten und kurzen Zeiten (<5 ns), welche durch eine zusätzliche ansteigende Komponente charakterisiert ist und der Bildung eines dd-angeregten Zustand zugeschrieben wurde,^[11] durch die oben beschriebene Photoreaktion von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (dessen Gegenwart unter diesen Messbedingungen unvermeidlich ist) zu $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ zwanglos erklärt werden können.

Experimentelles

Die Laserblitzlichtphotolyse-Experimente wurden mit einem Excimerlaser bei 308 nm, Pulsdauer 25 ns, und/oder einem Nd:YAG-Laser bei 355 oder 532 nm, Pulsdauern 5 ns, durchgeführt. Unser experimenteller Aufbau^[12] erlaubt Ein- und Zwei-Puls-Experimente (d.h. Zwei-Farben-Experimente) und sehr hohe Anregungsintensitäten. Wässrige Lösungen von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (typischerweise 3×10^{-5}) bei neutralem pH-Wert wurden entgast und unter Argon in einer Durchflusszelle verwendet.

Bei 532 nm ist die einzige photochemische Reaktion (selbst bei unseren höchsten Laserintensitäten, etwa 540 mJ cm^{-2}) die Bildung von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, das sich durch seine Lumineszenz (Emissionsbereich 540–760 nm, Maximum bei 610 nm) zu erkennen gibt und quantitativ zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ im Grundzustand abreagiert.^[1] Bei 308 oder 355 nm wird die Photolyse von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ von genau dem gleichen Lumineszenzspektrum begleitet, sodass $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ die einzige emittierende Spezies in unserem System sein muss. Die absolute Konzentration von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ wurde aus der gemessenen Lumineszenzintensität bei 610 nm durch eine Kalibrierung in Anlehnung an Lit. [9b] erhalten. Wie wir fanden, treten keine inneren Filtereffekte bei der Lumineszenz auf.

Absorptionmessungen gaben keine Hinweise auf das Vorkommen anderer Spezies als $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, den oxidierten Komplex $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ und $e_{\text{aq}}^{\cdot -}$ bei unserer Reaktion. Die absolute Konzentration von $e_{\text{aq}}^{\cdot -}$ wurde bei 830 nm gemessen, wo sein Extinktionskoeffizient immer noch sehr hoch ist, aber die Lumineszenz von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ nicht mehr stört. ϵ_{830} wurde relativ zum Absorptionmaximum bestimmt, für das der Extinktionskoeffizient aus Lit. [2] entnommen wurde. Differenzexperimente waren nötig, weil bei 830 nm auch $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ schwach absorbiert.^[9b] Nach Durchführung einer Serie intensitätsabhängiger Messungen wurde die Lösung mit Distickstoffmonoxid gesättigt und die Messreihe dann sofort unter Konstanthaltung aller anderen Parameter wiederholt. Die Elektronenabsorption ist die Differenz zweier zusammengehöriger Experimente bei derselben Anregungsintensität, einmal mit N_2O , das andere Mal ohne. In N_2O -gesättigter Lösung werden die Elektronen innerhalb weniger Nanosekunden abgefangen und in nichtabsorbierende

Spezies überführt, während die Reaktion ansonsten nicht beeinflusst wird, wie aus dem Fehlen entsprechender Effekte auf die Lumineszenz von $*[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ersichtlich ist.

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ wurde nach Literaturangaben^[3] hergestellt und gereinigt. Alternativ wurde es in situ durch Oxidation von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ mit Blei(IV)-dioxid oder Cer(IV) hergestellt,^[13] wobei ein leichter Überschuss des Oxidans über die stöchiometrisch notwendige Menge eingesetzt wurde. Es wurde in saurer Lösung (pH 0) verwendet, wo es genügend stabil für unsere Messungen ist. Protonen fangen $e_{\text{aq}}^{\cdot -}$ schnell ab,^[2] beeinflussen unsere Photoreaktion ansonsten aber nicht. Dies wurde durch Kontrollexperimente an $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ sichergestellt, die praktisch dieselbe Intensitätsabhängigkeit der Triplettlumineszenz ergaben, unabhängig vom pH-Wert. Das Abfangexperiment mit Benzoesäure musste in luftgesättigter Lösung durchgeführt werden, weil die Reaktion in Abwesenheit von Sauerstoff auf der Stufe eines Cyclohexadienylradikals stehen bleibt. Die Lumineszenz wurde mit einem Spektrometer vom Typ LS50B der Firma Perkin-Elmer gemessen (Anregungswellenlänge 300 nm).

Eingegangen am 10. Oktober 2001,
ergänzte Fassung am 7. Februar 2002 [Z 18043]

- [1] V. Balzani, F. Barigelletti, L. DeCola, *Top. Curr. Chem.* **1990**, *158*, 31–71.
- [2] J. W. T. Spinks, R. J. Wood, *An Introduction to Radiation Chemistry*, Wiley, New York, **1976**.
- [3] P. K. Ghosh, B. S. Brunschwig, M. Chou, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4772–4783.
- [4] M. Ledney, P. K. Dutta, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7687–7695.
- [5] a) D. Meisel, M. S. Matheson, W. A. Mulac, J. Rabani, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1449–1455; b) S. J. Atherton, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2841–2844; c) D. B. Naik, W. Schnabel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 616–620; d) D. B. Naik, W. Schnabel, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 416–420.
- [6] M. Goez, V. Zubarev, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *256*, 107–116.
- [7] N. H. Damrauer, G. Cerullo, A. Yeh, T. R. Boussie, C. V. Shank, J. K. McCusker, *Science* **1997**, *275*, 54–57.
- [8] a) J. N. Demas, D. G. Taylor, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3177–3179; b) F. Bolletta, A. Juris, M. Maestri, D. Sandrini, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *44*, L175–L176.
- [9] a) P. S. Braterman, A. Harriman, G. A. Heath, L. J. Yellowles, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1801–1803; b) O. Shimizu, J. Watanebe, S. Naito, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *332*, 295–298.
- [10] E. Garcia, J. Kwak, A. J. Bard, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 4377–4382.
- [11] D. W. Thompson, J. F. Wishart, B. S. Brunschwig, N. Sutin, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 8117–8122.
- [12] M. Goez, V. Zubarev, G. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5347–5348.
- [13] C. Creutz, N. Sutin, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1975**, *72*, 2858–2862.