

Außergewöhnlich langsame Ladungsrekombination in molekularen Dyaden

Anthony Harriman*

Stichwörter:

Photophysik ·
Photosynthese · Donor-Acceptor-Systeme ·
Elektronentransfer · Reorganisationsenergie

Der photosynthetische Reaktionskomplex ist eine ausgeklügelte Funktionseinheit, die, angetrieben von sichtbarem Licht, eine elektronische Ladungstrennung über eine Doppelschichtmembran hinweg realisiert. Ein wesentliches Merkmal des natürlichen Prozesses ist der stufenweise Transfer eines Elektrons über eine Reihe von redoxaktiven Cofaktoren, mit deren Hilfe die Membran durchschritten wird. Während der Abstand zwischen der positiven und der negativen Ladung bei jedem Schritt zunimmt, geht ein Teil der anfänglichen Anregungsenergie verloren. Die folgenden Elektronentransferschritte verlaufen jeweils langsamer als die vorherigen, da die exergonische Ladungsrekombination als Konkurrenzreaktion mit zunehmendem Abstand an Bedeutung verliert. Durch die Einbettung der Cofaktoren in eine Proteinumgebung, in der die Gesamtenergie der Reorganisation gering bleibt, können die anfänglichen Elektronentransferschritte schon bei einer geringen Anregungsenergie mit hoher Geschwindigkeit ablaufen. Die Aktivierungsenergie für den Elektronentransfer ist daher vernachlässigbar gering und die Reaktion erfolgt schon bei niedriger Temperatur bereitwillig. Die Eleganz und Raffinesse der natürlichen Photosynthese,

insbesondere ihrer Lichtsammelsysteme, haben Biochemiker, Biophysiker, Biologen und Chemiker gereizt, die natürliche Photosynthese zu untersuchen und die wesentlichen Merkmale in Labormodellen zu imitieren, um so Sonnenenergie zu sammeln und ihr chemisches Potential zu speichern. Dieses Forschungsgebiet ist unter der Bezeichnung „künstliche Photosynthese“ bekannt.^[1]

Viele verschiedene Ansätze haben sich mit molekularen Systemen beschäftigt, in denen bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine photoinduzierte Ladungstrennung auftritt. Man weiß, dass sich der Chromophor in der Nähe eines redoxaktiven Partners befinden muss, damit der Elektronentransfer mit der inhärenten Desaktivierung des anfänglich gebildeten angeregten Zustands konkurrieren kann. Normalerweise werden die Redoxpartner zu einer molekularen Dyade kombiniert, deren starre Struktur durch kovalente Bindungen festgelegt wird. Alternative Aufbauethoden, beispielsweise mit Wasserstoffbrücken oder elektrostatischen Wechselwirkungen, sind zwar interessant, aber bisher nicht so erfolgreich wie die Verknüpfung durch kovalente Bindungen. Die ersten Dyaden bestanden aus einer Porphyrineinheit, die als Chromophor und Elektronendonator diente, und einer Chinoneinheit als Elektronenakzeptor.^[2] Andere funktionelle Gruppen wurden vorgeschlagen und heute gibt es eine Vielzahl lichtaktiver molekularer Dyaden, in denen bei Anregung eine schnelle Ladungstrennung auftritt. Bis vor kurzem waren nur Dyaden bekannt, in denen eine schnelle Ladungsrekombination auftritt, die die Lebensdauer des ladungstrennten Zustands begrenzte. Typische Werte für die Lebensdauer des ladungstrennten Zustands in Lösung bewegten sich daher zwischen einigen hundert Picosekunden und wenigen Nanosekunden. Dieser Zeitraum ist viel zu kurz, als dass aussagekräftige chemische Experimente an den Radikationenpaaren gelingen könnten.

Gust et al.^[3] entwickelten als Erste eine effektive Strategie zur Vermeidung einer schnellen Ladungsrekombination. Dabei nahmen sie sich die Natur zum Vorbild: Sie erweiterten die Dyade mit sekundären Cofaktoren, sodass eine Kaskade aus mehreren Elektronentransferschritten entstand und der Abstand zwischen den getrennten Ladungen vergrößert wurde. Da die Geschwindigkeit des Elektronentransfers mit zunehmender räumlicher Trennung stark abnimmt, verringert sich die Bedeutung der Ladungsrekombination mit jedem Transferschritt. Getreu diesem Prinzip wurden molekulare Triaden, Tetraden, Pentaden, usw. synthetisiert, deren ladungstrennte Spezies Lebensdauern im Mikrosekunden-^[4] und sogar Millisekundenbereich^[5] vorweisen können. Der Preis für diese bedeutende Verbesserung besteht in der zeitaufwändigen Synthese. Außerdem ist der Anteil des einfallenden Lichts, der durch die Ladungstrennung „gespeichert“ wird, naturgemäß klein. Der Kaskadeneffekt schien dennoch lange Zeit der einzige erfolgversprechende Weg zu sein. Nun stehen dieser konventionellen Sichtweise allerdings neue Forschungsansätze gegenüber, in denen versucht wird, die Ladungstrennung in einfachen Dyaden

[*] Prof. A. Harriman
Molecular Photonics Laboratory
School of Natural Sciences (Chemistry)
Bedson Building
University of Newcastle
Newcastle upon Tyne, NE1 7RU
(Großbritannien)
Fax: (+44) 191-222-8660
E-mail: anthony.harriman@ncl.ac.uk

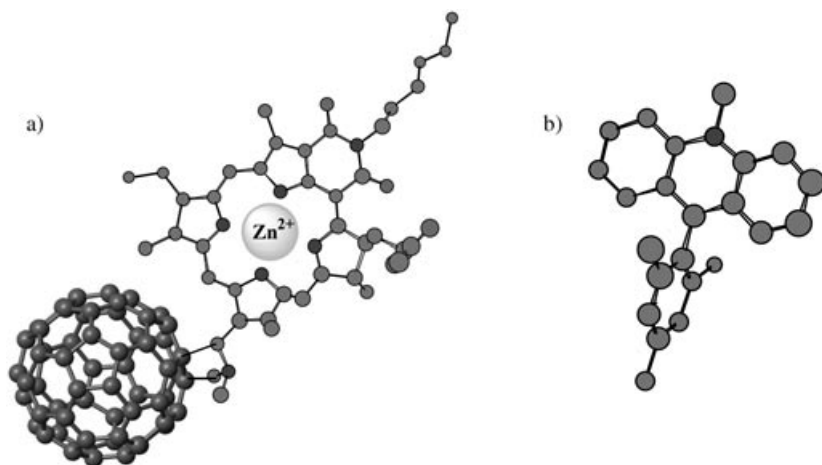


Abbildung 1. Strukturmodelle der beschriebenen molekularen Dyaden (Wasserstoffatome sind nicht gezeigt): Die abgebildeten Konformationen entsprechen den energetisch günstigsten Zuständen. Für Details siehe a) Lit. [7] und b) Lit. [10].

mit einer ausgeklügelten molekularen Struktur zu stabilisieren.^[6]

Fukuzumi und Mitarbeiter^[7] synthetisierten eine molekulare Dyade (Abbildung 1 a), in der ein Zink-Chlorin als Elektronendonator (D) und ein Fulleren als Elektronenakzeptor (A) nur 2.6 Å voneinander entfernt sind. Trotz dieser räumlichen Nähe sind die beiden Untereinheiten offenbar elektronisch isoliert. Die Bestrahlung des Chlorins führt zu einer Ladungstrennung mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $1.0 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, allerdings beträgt die Ausbeute des ladungsgetrennten Zustands nur etwa 12%. Die Anregungsenergie für die Ladungstrennung weist einen mäßigen Wert auf ($\Delta G^0 = -0.5 \text{ eV}$), und das Radikalenpaar kann durch transiente Absorptionsspektroskopie nachgewiesen werden. Ein wesentliches Merkmal dieses Systems ist es, dass die Energie des Radikalenpaars ($E_{\text{RIP}} \approx 1.26 \text{ eV}$) deutlich geringer ist als diejenige der angeregten Triplettzustände des Chlorins ($E_{\text{T}} \approx 1.4 \text{ eV}$) oder des Fulleren ($E_{\text{T}} \approx 1.5 \text{ eV}$). Diese Situation führt dazu, dass die Relaxation des ladungsgetrennten Zustands durch Ladungsrekombination wieder zur Bildung des Grundzustands führt. Da die gesamte Reorganisationsenergie der Ladungsrekombination beträchtlich kleiner ist als die thermodynamische Triebkraft, erfolgt die Ladungsrekombination im „invertierten Marcus-Bereich“ (Marcus inverted region). Die Geschwindigkeitskonstante für diesen Schritt beträgt nur $4.2 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$, woraus sich eine Lebens-

dauer von 230 µs für den ladungsgetrennten Zustand ergibt (Benzonitril, 25°C). Für eine molekulare Dyade mit derart einfacher Struktur ist dies ein außerordentlich langlebiger Zwischenzustand; das zeigt sich beim Vergleich mit ähnlichen Dyaden, die Tetrapyrrol-Chromophoren enthalten und eng gekoppelte Redoxpartner aufweisen, deren ladungsgetrennter Zustand gewöhnlich eine Lebensdauer im Subnanosekundenbereich hat.^[8]

Der Unterschied zwischen der von Fukuzumi und Mitarbeitern synthetisierten Dyade und ähnlichen Systemen kann mit einem quantenmechanischen Tunneleffekt im ladungsgetrennten Zustand erklärt werden. Normalerweise wird der volle Einfluss des invertierten Marcus-Bereichs nicht beobachtet, da Tunnelereignisse von Kernen^[9] zu einer Verringerung oder sogar zum Verschwinden der Aktivierungsenergie für die Ladungsrekombination führen (Abbildung 2). Die Ladungsrekombination ist daher viel schneller als nach der klassischen Marcus-Theorie erwartet wird. Die sehr hohe Aktivierungsenergie der Ladungsrekombination ($E_{\text{A}} \approx 0.23 \text{ eV}$) führt allerdings dazu, dass für diese Dyade eine außerordentlich hohe Lebensdauer des ladungsgetrennten Zustands von 120 s bei -150°C beobachtet werden! Üblicherweise gewinnt das Tunneln von Kernen bei tieferen Temperaturen, bei denen die Reaktion über den Aktivierungskomplex nur langsam verläuft, an Bedeutung, aber hier scheint dies nicht der Fall zu sein. Im

invertierten Bereich besteht oft nur eine schmale Barriere für den Elektronentransfer und diese Gegebenheit begünstigt das Tunneln von Kernen sehr. Die neue Dyade könnte aufgrund ihrer starren Struktur eine breitere Barriere für die Ladungsrekombination aufweisen – eine wesentliche Eigenschaft, die Tunnelereignisse zurückdrängt.

Viele Experimente bestätigen das Konzept des invertierten Marcus-Bereichs, aber es gibt nur sehr wenige Fälle, in denen der quantenmechanische Tunneleffekt die Ladungsrekombination nicht beschleunigt. Hinsichtlich des Designs effizienter Systeme für die künstliche Photosynthese muss daher geklärt werden, ob die beschriebene Dyade ein Beispiel für eine neue Verbindungsklasse ist oder ob es sich nur um eine vereinzelte Ausnahme handelt. In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass Fukuzumi et al.^[10] über ein zweites Beispiel für eine eng gekoppelte molekulare Dyade berichtet haben, die bei einer mäßigen Anregungsenergie ($\Delta G^0 = -0.31 \text{ eV}$) eine sehr schnelle Ladungstrennung ($k_{\text{CS}} = 2.4 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$) aufweist, während die Ladungsrekombination bei Raumtemperatur unerwartet langsam ist (Abbildung 1 b).

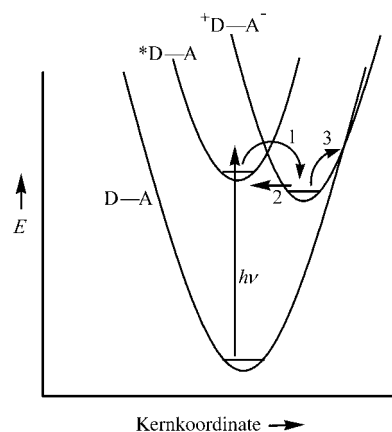


Abbildung 2. Die potentielle Energie E für die Ladungstrennung und die nachfolgende Ladungsrekombination in einer molekularen Dyade (D-A). Die Aktivierung durch Licht führt zur Bildung eines lokal angeregten Zustands (*D-A). Für die Ladungstrennung, bei der das Radikalenpaar ($^+D-A^-$) entsteht, wird ein Weg über einen aktivierten Zwischenzustand angenommen (Schritt 1). Die Ladungsrekombination kann entweder über das Tunneln von Kernen (Schritt 2) oder über einen aktivierten Prozess (Schritt 3), gemäß dem invertierten Bereich der klassischen Marcus-Theorie, erfolgen.

In diesem zweiten Fall wurde der ladungsgetrennte Zustand in quantitativer Ausbeute gebildet, allerdings war die intramolekulare Ladungsrekombination viel langsamer als der entsprechende bimolekulare Prozess in Lösung. Bei höheren Temperaturen verläuft die Ladungsrekombination intramolekular, woraus die hohe Aktivierungsenergie dieses Prozesses ersichtlich wird. Die elektronische Kopplung zwischen den Untereinheiten ist wegen der senkrechten Anordnung minimal, und es ist wahrscheinlich, dass die Rotation um die Bindung zwischen den Untereinheiten zur Gesamtaktivierungsenergie der Ladungsrekombination beiträgt. Dabei stellt sich wieder die Frage, warum dem Tunneln von Kernen in diesem System keine wichtige Rolle bei der Beschleunigung der Ladungsrekombination zukommt.

Ein Vorteil von Systemen mit nur einer Bindung zwischen Donor und Acceptor besteht darin, dass die Ladungstrennung sehr schnell sein kann. In einigen Fällen scheint die Ladungstrennung in höheren Schwingungsniveaus des angeregten Zustands abzulaufen und nicht im thermisch relaxierten angeregten Zustand (Abbildung 2). Die einzelne Bindung zwischen den Untereinheiten kann auch zu einer sehr starren Struktur, und somit indirekt zu einer geringen Solvensreorganisationsenergie, führen. Allerdings zeigen ähnliche Dyaden^[8] schnelle Ladungsrekombination; daraus wird deutlich, dass die Faktoren, die den Elektronentransfer kontrollieren, noch nicht hinreichend verstanden sind. Wahrscheinlich kommt der Bindung zwischen den beiden Untereinheiten entscheidende Bedeutung zu, aber die Frage bleibt offen, ob sich dieser Faktor so stark auf die Geschwindigkeit der Ladungsrekombination auswirkt, dass die beobachteten großen Schwankungen erklärt werden können.

Insbesondere muss die Rolle der Tripletzustände genau betrachtet werden, bei denen es sich entweder um Charge-Transfer-Zustände oder lokalisierte π, π^* -Triplets handelt. Für die detaillierte Aufklärung des Mechanismus ist die Anwendung magnetischer Feldefekte oder eine gründliche Analyse der Spinzustände von EPR-aktiven Zwischenprodukten erforderlich.

Das Design einfacher molekularer Dyaden, die eine schnelle Ladungstrennung, aber eine relativ langsame Ladungsrekombination aufweisen, bietet den Vorteil einer vergleichsweise einfachen Synthese. Bei der Nachahmung der natürlichen Photosynthese mit solchen Dyaden, die mit dem gegenwärtigen Trend konform gehen, der die Erzeugung von Elektrizität gegenüber der Herstellung eines chemischen Brennstoffs bevorzugt, sind mindestens zwei Hindernisse zu überwinden. Erstens müssen wir lernen, welche Einheiten sich für den Aufbau effizienter Systeme eignen, um den Aufwand für mühsames Probieren einzuschränken. Die neuen Arbeiten der Gruppe von Fukuzumi zeigen, dass dies ein viel versprechender Ansatz ist, denn sie konnten nachweisen, dass kleine molekulare Dyaden die langen, aus vielen Komponenten bestehenden, molekularen Drähte ersetzen können, die zurzeit in der molekularen Photonik vorherrschend sind. Wenn ladungsgetrennte Zustände nicht gegen die Ladungsrekombination stabilisiert werden müssen, ist es vielleicht nicht mehr notwendig, lange Moleküle aufzubauen. Dadurch könnte die Ladungsdichte beträchtlich erhöht werden. Zweitens müssen wir eine Methodik entwickeln, um kooperierende Dyaden in Netzwerken zu organisieren, die logische Funktionen ausführen können. Die erreichten Lebensdauern von ladungsgetrennten Zuständen bieten ein ausreichendes Fundament für derartige

Experimente. Daher sollte das vorrangige Ziel darin bestehen, Tausende Moleküle so anzuordnen, dass sie kooperieren können. Über die Einsatzmöglichkeiten dieser Verbindungen kann heute nur spekuliert werden, aber der Nachweis, dass die lichtaktivierte Ladungstrennung in einfachen Dyaden zu ungewöhnlich langlebigen Radikalienpaaren führen kann, drängt uns dazu, ernsthaft über technische Anwendungen nachzudenken.

Online veröffentlicht am 26. Juli 2004

- [1] A. Harriman, J.-P. Sauvage, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 25, 41.
- [2] M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 435.
- [3] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 40.
- [4] D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, A. N. Macpherson, A. Lopez, J. M. De Graziano, I. Gouni, E. Bittersmann, G. R. Seely, F. Gao, R. A. Nieman, X. C. Ma, L. Demanche, D. K. Luttrell, S.-J. Lee, P. K. Perrigan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11 141.
- [5] H. Imahori, D. M. Guldi, K. Tamaki, Y. Yoshida, C. Luo, Y. Sakata, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6617.
- [6] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, E. Wenbo, Z. Ou, J. Shao, K. M. Kadish, J. A. Hutchison, K. P. Ghiggino, P. J. Santic, M. J. Crossley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14984.
- [7] K. Ohkubo, H. Kotani, J. Shao, Z. Ou, K. M. Kadish, G. Li, R. K. Pandey, M. Fujitsuka, O. Ito, H. Imahori, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 871; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 853.
- [8] I. V. Rubtsov, N. P. Redmore, R. M. Hochstrasser, M. J. Therien, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2684.
- [9] J. Kroon, H. Oevering, J. W. Verhoeven, J. M. Warman, A. M. Oliver, M. N. Padon-Row, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5065.
- [10] S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1600.