



## Proton-Coupled Electron Transfer

Wissenschaftler verschiedener Disziplinen beschäftigten sich im vergangenen Jahrzehnt zunehmend mit protonengekoppelten Elektronenübergängen („proton-coupled electron transfers“, PCET). Diese in wichtigen katalytischen Prozessen sowohl biologischer als auch chemischer Systeme auftretenden Phänomene ist Gegenstand intensiver Forschungen, und die auf diesem Gebiet tätigen Forscher hielten bereits ihre erste internationale Konferenz im Loiretal in Frankreich ab (PCET 2011).

Das Thema ist unter anderem deshalb so attraktiv, weil der PCET an allen essenziellen biologischen Energietransferprozessen wie Atmung und Photosynthese beteiligt ist. Ein detailliertes Verständnis der Funktion von Metalloenzymen wie Hydrogenasen, Cytochrom-c-Oxidase und dem Sauerstoff entwickelnden Komplex, um nur einige zu nennen, könnte Chemikern sehr nützen, um mithilfe von Funktionsmodellen dieser anspruchsvollen Katalysatoren die lebenswichtigen Prozesse genauer zu erforschen. Obwohl sich das Buch vor allem an die richtet, die mit dem PCET-Prozess schon vertraut sind, ist die Lektüre auch für Neulinge sehr nützlich.

Das Buch enthält fünf Kapitel. In Kapitel 1 wird der historische Zusammenhang zwischen dem bekannten Pourbaix-Diagramm und dem PCET-Prozess erläutert. Außerdem wird auf das im Augenblick bestehende Durcheinander in der Terminologie hinsichtlich der Protonen- und Elektronenbewegungen eingegangen. Trotz dieser Schwierigkeiten gelingt es den Autoren die entsprechenden Prozesse in diesem Kapitel, in dem die Anwendung der Marcus-Theorie und die Interpretation des Wasserstoffatomtransfers (HAT) im Mittelpunkt stehen, klar zu beschreiben. Nach einer kurzen, aber exakten Einführung in die Marcus-Theorie werden verschiedene HAT-Reaktionen in rein organischen Systemen und in Übergangsmetallvermittelten Prozessen erklärt. Anhand gut gewählter Beispiele zeigen die Autoren, dass basierend auf der Marcus-Beziehung ein befriedigendes kinetisches Modell für HAT-Reaktionen entwickelt werden konnte. Obwohl hierbei einige wichtige theoretische Aspekte außer Acht gelassen wurden, ist dieses einfache Modell ein nützliches Werkzeug für die Untersuchung zahlreicher HAT-Reaktionen in Lösung.

Kapitel 2 ist eine Einführung in einen theoretischen Ansatz zur Beschreibung von Übergangszuständen, die mit PCET-Prozessen in Verbindung gebracht werden. Der Autor stellt das ISM-Modell („interacting/intersecting state model“) für Atom-

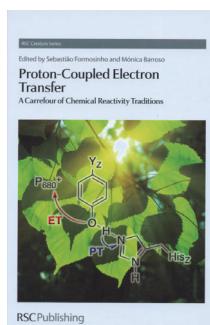
und Protonentransferreaktionen vor, beschreibt dessen Anwendung auf Elektronenübergangsreaktionen und versucht, eine klare Beziehung zwischen der Reaktivität und molekularen Parametern aufzuzeigen. Aus Lehrbüchern bekannte Beispiele von HAT-Reaktionen und PCET-Prozessen werden unter diesen theoretischen Aspekten diskutiert.

In Kapitel 3 stehen experimentelle Untersuchungen von PCET-Prozessen in biologischen Systemen im Mittelpunkt. Wie in den vorausgehenden Kapiteln wird zunächst auf Inkonsistenzen hinsichtlich der Terminologie hingewiesen. Es folgt ein kurzer Überblick über die verschiedenen Mechanismen von Elektronen- und Protonenübergängen in biologischen Systemen, wobei auch auf die Thermodynamik des PCET-Prozesses eingegangen wird. Die Kinetik des PCET-Prozesses wird basierend auf der herkömmlichen Marcus-Theorie erläutert. Allerdings werden auch kompliziertere Ansätze wie das Hammes-Schiffer- und das Kliman-Modell erwähnt. Dieses Kapitel enthält zudem einen ausgezeichneten Bericht über experimentelle Techniken für die Analyse der Kinetik von PCET-Reaktionen. Entsprechende Untersuchungen der Nitritreduktase werden näher beschrieben.

In Kapitel 4 wird die Rolle des metallion-(MCET) oder protonengekoppelten Elektronenübergangs (PCET) in der katalytischen Reduktion von Sauerstoff veranschaulicht. In einer Einführung wird zunächst erklärt, wie Protonen oder Metallionen den Elektronenübergang, der ohne deren Beteiligung aus thermodynamischen Gründen unmöglich wäre, begünstigen. Im Folgenden werden Modelle elektrochemischer und chemischer Zwei- und Vier-Elektronen-Reduktionen von  $O_2$  erörtert. Die Bedeutung von PCET- und MCET-Prozessen für das Design von Funktionsmodellen der Aktivierung und Reduktion von  $O_2$  wird klar ersichtlich.

Im letzten Kapitel wird der PCET-Prozess als Bindeglied zwischen natürlicher und künstlicher Photosynthese gesehen. Rückblickend werden experimentelle Beweise für die Beteiligung von PCET-Prozessen in der Vier-Elektronen-vier-Protonen-Oxidation von Wasser im Photosystem II vorgestellt. Neuere Entwicklungen im Design von Funktionsmodellen der Oxidation von Wasser werden ebenfalls behandelt. Die großen Herausforderungen in der Entwicklung chemischer Modelle für die Lichtsammlung, Ladungstrennung und Mehrelektronen/protonen-Katalyse werden verdeutlicht. Zwar steht die Oxidation von Wasser im Vordergrund, aber auch Reduktionen von Protonen und  $CO_2$  werden kurz erwähnt.

Fazit: Das Buch bietet einen guten Einblick in die aktuelle Forschung zu einem faszinierenden Thema. Angesichts der Bedeutung des PCET-Pro-



**Proton-Coupled Electron Transfer**  
A Carrefour of Chemical Reactivity Traditions. RSC Catalysis Series. Herausgegeben von Sebastião Formosinho und Mónica Barroso. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2012. 157 S., geb., 121.99 £.—  
ISBN 978-1849733168

zesses für die Aktivierung von Wasser, die Produktion von H<sub>2</sub>, die Reduktion von CO<sub>2</sub> und die Reduktion von N<sub>2</sub> wird dieses Buch das erste einer vermutlich langen Reihe von Büchern zum Thema PCET sein.

Ally Aukauloo  
ICMMO, Université Paris-Sud (Frankreich)

DOI: 10.1002/ange.201205397



### X-ray Photoelectron Spectroscopy

Das vorliegende Buch gibt eine Einführung in die Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS). Diese Methode wird seit ca. 50 Jahren in vielen Bereichen der Physik, Chemie und Materialwissenschaften angewendet, um Oberflächen hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur zu untersuchen. Die Darstellung zeichnet sich durch ihre Kompaktheit aus und wendet sich an Leser, die einen Einstieg in die Methode suchen und sich einen Überblick über deren Leistungsfähigkeit verschaffen möchten. Paul van der Heide behandelt alle klassischen Aspekte der Photoelektronen-Spektroskopie, von den zugrundeliegenden Prozessen über die Instrumentierung bis hin zur Quantifizierung.

Ein besonderer Schwerpunkt liegt in der Beschreibung des Photoionisationsprozesses und der relevanten Sekundärprozesse mithilfe moderner quantenmechanischer Methoden. Das sehr gut strukturierte Inhaltsverzeichnis und auch das Stichwortverzeichnis führen den Leser schnell zu den ihn interessierenden Inhalten.

Um das Buch kompakt zu halten, werden allerdings einige Themen der Photoelektronen-Spektroskopie nur oberflächlich oder gar nicht

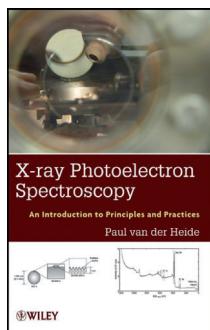
behandelt. Die Anwendung von Synchrotronstrahlung in der Photoelektronen-Spektroskopie spielt in den letzten Jahren eine zunehmende Rolle. Die Gründe liegen in der durchstimmabaren Photonenenergie, den höheren Photonendichten und der besseren spektralen Auflösung gegenüber herkömmlichen Röntgen-Anoden. Leider wird in dem Buch zu diesem Aspekt fast gar nichts berichtet. Allerneuste Entwicklungen auf dem Gebiet, z.B. XPS an reaktiven Oberflächen in Gasatmosphären, werden überhaupt nicht diskutiert. Ich denke auch, dass die Thematik Datenanalyse durch Kurvenanpassung an Spektren mehr Platz verdient hätte, denn das ist ein Punkt, der für alle potenziellen Anwender von großer Bedeutung ist.

Die angegebenen Literaturstellen sind zum Teil recht alt und man findet nur sehr wenige Verweise auf neuere Literatur.

Mir ist positiv aufgefallen, dass der Autor darauf eingeht, welche anderen Methoden komplementäre Informationen zu XPS liefern. Diesem Punkt ist ein Anhang im Buch gewidmet. Für die Interpretation von XP-Spektren ist die Kenntnis der Morphologie der untersuchten Proben von großer Bedeutung. Aus diesem Grund sind in einem weiteren Anhang die wichtigsten mikroskopischen Methoden zusammengestellt und erläutert.

Zusammenfassend empfehle ich das Buch Einsteigern, die sich einen Überblick über die Methode verschaffen wollen. Die Leser werden viel Freude an der Lektüre haben, wenn sie besonders an der Interpretation der XP-Spektren interessiert sind. Experten wird das Buch vermutlich nicht immer eine Hilfe sein, da viele Bereiche nicht sehr vertieft dargestellt werden.

Axel Knop-Gericke  
Abteilung für Anorganische Chemie  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,  
Berlin



**X-ray Photoelectron Spectroscopy**  
An Introduction to Principles and Practices  
Paul van der Heide  
 WILEY