

Ansteigende Elektronentransfergeschwindigkeiten bei zunehmendem Donor-Akzeptor-Abstand

Martin Kuss-Petermann und Oliver S. Wenger*

Abstract: Elektronentransfers können über lange Distanzen ($> 15 \text{ \AA}$) erfolgen. Normalerweise nehmen die Reaktionsgeschwindigkeiten mit zunehmender Entfernung zwischen einem Donor und einem Akzeptor ab. Theoretischen Voraussagen zufolge sollte jedoch unter geeigneten Bedingungen die Elektronentransfergeschwindigkeit mit zunehmendem Donor-Akzeptor-Abstand ansteigen. Solch kontraintuitives Verhalten kann aus dem Wechselspiel zwischen Reorganisationsenergie und elektronischer Kopplung hervorgehen, allerdings ist es bislang nicht gelungen, diesen Effekt experimentell zweifelsfrei zu beobachten. Hier berichten wir über eine homologe Serie von starren Donor-Brücke-Akzeptor-Verbindungen, in denen die Elektronentransfergeschwindigkeit beim Verlängern der Donor-Akzeptor-Distanz von 22.0 auf 30.6 \AA um den Faktor 8 ansteigt, bevor eine weitere Verlängerung auf 39.2 \AA eine Verlangsamung um den Faktor 188 bewirkt. Dieser Effekt ist relevant für die Umwandlung von Sonnenenergie in chemisch gespeicherte Energie.

Elektronentransfers spielen eine wichtige Rolle in der Chemie, Biologie und Physik. Zahlreiche lebenswichtige Prozesse, wie z.B. die Photosynthese und die Zellatmung, basieren auf Elektronenübertragungen zwischen weit voneinander entfernten Redoxpartnern.^[1] Kollisionen zwischen den einzelnen Reaktanden sind nicht notwendig, da Elektronen aufgrund ihrer kleinen Masse schnell über lange Distanzen ($\geq 15 \text{ \AA}$) transferiert werden können.^[2] Normalerweise nehmen die Geschwindigkeitskonstanten von Elektronentransfers mit zunehmender Distanz zwischen den Reaktionspartnern ab.^[3] Bereits vor über 30 Jahren wurde jedoch vorhergesagt, dass unter bestimmten Bedingungen ein Anstieg von Elektronentransfergeschwindigkeiten mit zunehmender Distanz zu erwarten ist.^[4] Hier berichten wir über direkte experimentelle Evidenz für ein Maximum der Elektronentransfergeschwindigkeit bei einem großen Donor-Akzeptor-Abstand. Diese Beobachtung ist in Einklang mit dem lange gesuchten Effekt, der in theoretischen Untersuchungen vorhergesagt wurde.

Elektronentransfergeschwindigkeiten (k_{ET}) zeigen eine Gauß-förmige Abhängigkeit (Abbildung 1) von der freien Reaktionsenthalpie ($-\Delta G_{\text{ET}}^0$).^[5] Maximale Reaktionsgeschwindigkeiten werden erreicht, wenn $-\Delta G_{\text{ET}}^0$ der Reorganisationsenergie (λ) entspricht. Letztere beschreibt den En-

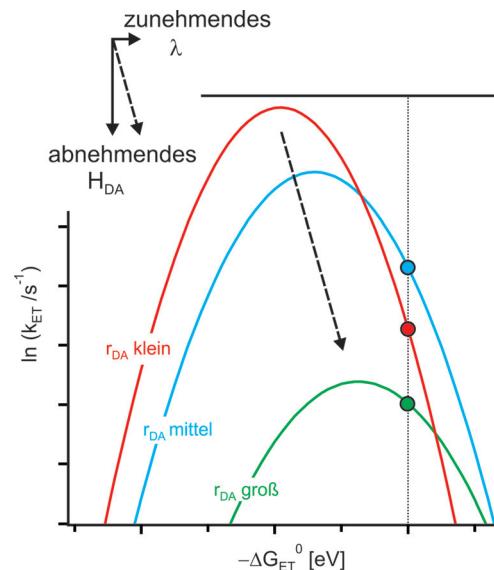


Abbildung 1. Darstellung von $\ln(k_{\text{ET}})$ als Funktion von $-\Delta G_{\text{ET}}^0$ mit sogenannten Marcus-Parabeln. Der Einfluss eines zunehmenden Donor-Akzeptor-Abstands (r_{DA}) auf diese Parabeln wird gezeigt. Die Maxima dieser Parabeln liegen bei $-\Delta G_{\text{ET}}^0 = \lambda$. Die gestrichelte vertikale Linie markiert eine Triebkraft, für welche k_{ET} ein Maximum bei mittleren Distanzen aufweist.

ergieaufwand, der für die Reorganisation von Lösungsmittelmolekülen und der Reaktanden im Zuge des Elektronentransfers aufgebracht werden muss. Im sogenannten „invertierten“ Bereich ist $-\Delta G_{\text{ET}}^0 > \lambda$, und unter dieser Bedingung nimmt k_{ET} mit zunehmender Triebkraft ab.^[6]

$$k_{\text{ET}} = \sqrt{\frac{\pi}{\hbar^2 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T}} \cdot H_{\text{DA}}^2 \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta G_{\text{ET}}^0)^2}{4 \cdot \lambda \cdot k_B \cdot T}\right) \quad (1)$$

Bei Zunahme des Abstands (r_{DA}) zwischen Donor und Akzeptor nimmt deren elektronische Kopplung [H_{DA} , mittlerer Faktor in Gleichung (1)] üblicherweise exponentiell ab, was zu einer exponentiellen Abnahme von k_{ET} mit zunehmendem r_{DA} im sogenannten Tunnelbereich führt.^[3,7] Der Außensphären(Lösungsmittel)-Beitrag zu λ nimmt mit zunehmendem r_{DA} zu, da die Punktladungen stärker voneinander isoliert werden.^[8] Die Kombination einer Abnahme von H_{DA} und einer Zunahme von λ bewirkt eine Verschiebung der Triebkraftparabeln von Abbildung 1 in Richtung der rechten unteren Ecke.^[9] Die Abnahme von H_{DA} bewirkt eine Abnahme der Elektronentransfergeschwindigkeit, weil $k_{\text{ET}} \propto H_{\text{DA}}^2$ [Gl. (1)], und dies führt zu einer Verschiebung der Pa-

[*] M. Kuss-Petermann, Prof. Dr. O. S. Wenger
Departement Chemie, Universität Basel
St. Johanns-Ring 19, 4056 Basel (Schweiz)
E-Mail: oliver.wenger@unibas.ch

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201509809> zu finden.

rabeln nach unten. Die Zunahme von λ bewirkt eine Verschiebung der Parabeln nach rechts, da das Maximum von k_{ET} bei $-\Delta G_{ET}^0 = \lambda$ erreicht wird. Abbildung 1 illustriert diesen Effekt anhand von drei generischen Parabeln, je eine für kurze, mittlere und lange Donor-Akzeptor-Abstände. Man erkennt daraus, dass wenn $-\Delta G_{ET}^0$ gegenüber λ genügend groß wird, Situationen entstehen können, in denen k_{ET} bei konstanter Triebkraft (gestrichelte vertikale Linie) am größten für mittelgroßes r_{DA} wird. In diesen Situationen führt eine Zunahme des Donor-Akzeptor-Abstands zunächst zu einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Erreichen eines Maximums bei einer bestimmten Distanz, bevor ein Rückgang der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt.^[4]

In den drei Verbindungen von Abbildung 2a (für detaillierte Syntheseprotokolle siehe die Hintergrundinformationen) induziert die selektive Anregung des $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ -Photosensibilisators ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridin) eine schnelle Abfolge von intramolekularen Elektronenübertragungen, die zu einem oxidierten Triarylamin (TAA) und einem reduzierten Anthrachinon (AQ) führen. Diese Elektronentransfers

werden durch *p*-Xylol-Brücken unterschiedlicher Länge ($n = 1$ – 3) vermittelt, welche eine starre, stabförmige Molekülstruktur vorgeben. Die transienten Absorptionsspektren in Abbildung 2b wurden nach Anregung bei 532 nm mit Laserpulsen von ca. 10 ns Dauer gemessen. Alle Spektren wurden durch Integration des Messsignals über einen Zeitraum von 200 ns erhalten, entweder unmittelbar nach der Anregung (Verbindungen I und II) oder mit einer Zeitverzögerung von 3 μs (Verbindung III). Alle drei Spektren weisen Absorptionsmaxima bei 370, 510 und 770 nm auf. Diese sind im Einklang mit der Bildung von TAA^+ und AQ^- , wie der Vergleich mit den spektroelektrochemischen Daten (Abbildung 2c,d) zeigt (Hintergrundinformationen (SI), Seite S15). Alle Messungen wurden in entgasten Mischungen von CH_3CN und H_2O (1:1 v:v) durchgeführt. In den Verbindungen I und II entstehen die Photoprodukte TAA^+ und AQ^- innerhalb der Dauer des Anregungslaserpulses, während in Verbindung III der vollständig ladungsgtrennte Zustand mit einer Zeitkonstante von 210 ns gebildet wird (SI, Seiten S16–S19) – daher die oben angewendete Zeitverzögerung von 3 μs .

Im Fokus dieser Studie liegt die Kinetik des thermischen Elektronentransfers von AQ^- zu TAA^+ . Dieser intramolekulare Ladungsrekombinationsprozess muss über 2 bis 6 *p*-Xylol-Brückeneinheiten und einen bpy-Liganden erfolgen. Molekülmodellen zufolge erfolgt dies über Distanzen von 22.0 (I), 30.6 (II) und 39.2 Å (III) (zwischen den Molekülzentren).

Die Geschwindigkeiten für den thermischen Elektronentransfer von AQ^- zu TAA^+ (k_{ET}) können aus den Zerfällen der transienten Absorptionssignale bei 370, 510 und 770 nm ermittelt werden (Abbildung 3). Für jede Verbindung wird bei allen drei Wellenlängen ein identischer Zerfall beobachtet. Dies ist in Einklang mit der Erwartung, dass TAA^+ (welches bei 370 und 770 nm absorbiert) und Wasserstoffbrücken-gebundenes AQ^- (welches bei 370 und 510 nm absorbiert) gemeinsam zerfallen. Werte für k_{ET} wurden durch Anpassen von exponentiellen Funktionen an die Zerfallskurven erhalten und sind in Tabelle 1 aufgelistet.

In Verbindung II ist k_{ET} trotz eines 8.6 Å längeren Donor-Akzeptor-Abstands (r_{DA}) um einen Faktor 8 größer als in Verbindung I. Während für die Verbindungen I und II monoexponentielles Zerfälle erhalten werden, muss der Verlauf der transienten Absorption von Verbindung III durch drei verschiedene Exponentialfunktionen beschrieben werden (wobei in Abbildung 3 nur die beiden kurzlebigeren Komponenten sichtbar sind). Die kürzeste der drei Zeitkonstanten beträgt 210 ns und kann zweifelsfrei der lichtinduzierten Ladungstrennung, in welcher TAA^+ und AQ^- entstehen, zugeschrieben werden (SI, Seiten S16–S17; der angeregte $^3\text{MLCT}$ -Zustand von III hat bei den relevanten Detektionswellenlängen höhere Extinktionskoeffizienten als der ladungsgtrennte Zustand). Die mittlere Zeitkonstante beträgt 65.4 μs und kann dem für diese Arbeit relevanten intramolekularen Elektronentransfer von AQ^- zu TAA^+ zugeordnet werden. Die längste Zeitkonstante ($> 400 \mu\text{s}$, in Abbildung 3 nicht sichtbar) wird durch bimolekulare Elektronenübertragungsreaktionen verursacht (SI, Seiten S20–S23). Somit ergibt sich ein klares Bild der Kinetik des intramolekularen Elektronentransfers: k_{ET} nimmt zwischen Verbindung I und II um

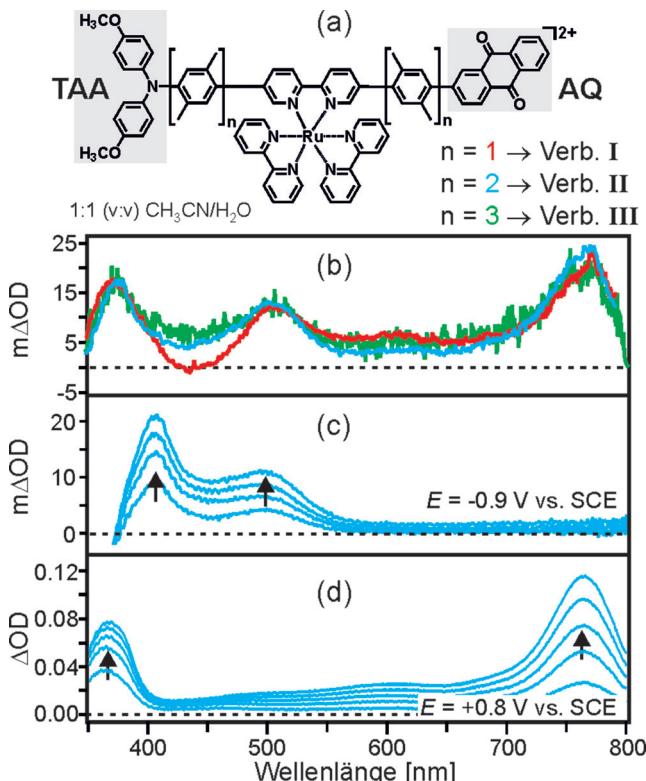


Abbildung 2. a) Molekülstrukturen der drei Schlüsselverbindungen aus dieser Studie. b) Transiente Absorptionsspektren, die nach Integration der Messsignale über einen Zeitraum von 200 ns direkt nach Anregung bei 532 nm mit Laserpulsen von ca. 10 ns Dauer (I, II) oder mit einer Verzögerung von 3 μs (III) erhalten wurden. Rot: I, blau: II, grün: III (mit einem Faktor von 3.5 multipliziert). Die Konzentration der Proben betrug 20 μM . c, d) Spektroelektrochemische UV/Vis-Differenzspektren, die für II nach verschiedenen Zeitintervallen nach Anlegen eines Potentials von c) -0.9 V und d) $+0.8 \text{ V}$ gegen SCE erhalten wurden. Dabei entstehen AQ^- (c) bzw. TAA^+ (d). Das UV/Vis-Spektrum vor Anlegen eines Potentials wurde als Basislinie verwendet, die Probenkonzentrationen betragen 0.1 mM. Das Lösungsmittel war in allen Fällen eine entgaste $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -Mischung (1:1 v:v) bei 20°C.

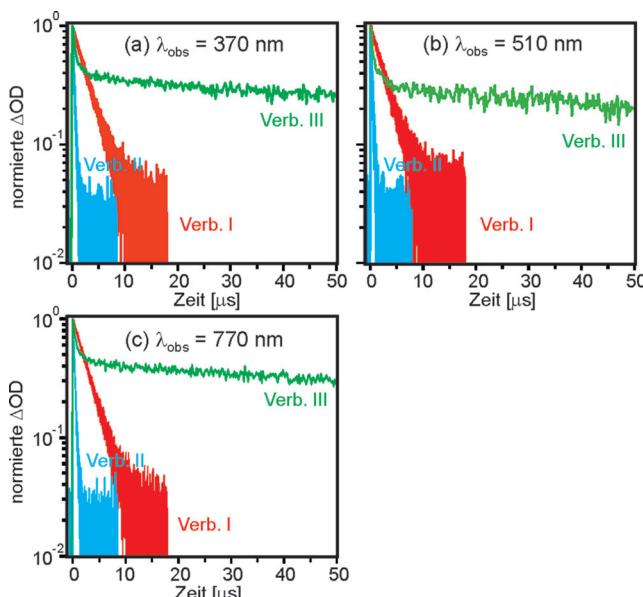


Abbildung 3: Zerfälle der transitorischen Absorptionssignale bei a) 370, b) 510 und c) 770 nm für I (rot), II (blau), III (grün) in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v:v) bei 20°C nach Anregung bei 532 nm mit Laserpulsen von ca. 10 ns Dauer. Siehe Text und SI (S16–S17) für eine Erklärung der schnellen Zerfallskomponenten bei III.

Tabelle 1: Donor-Akzeptor-Abstände (r_{DA}), Geschwindigkeiten (k_{ET}), (negative) freie Reaktionsenthalpie ($-\Delta G_{\text{ET}}^0$), freie Aktivierungsenthalpie (ΔG_{ET}^+), Reorganisationsenergie (λ) sowie elektronische Kopplungsmatrixelemente (H_{DA}) für den thermischen Elektronentransfer von AQ^- zu TAA^+ in den Verbindungen I–III in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v:v).

Verb.	r_{DA} [Å]	k_{ET} [s^{-1}]	$-\Delta G_{\text{ET}}^0$ [eV]	ΔG_{ET}^+ [meV]	λ [eV]	H_{DA} [cm^{-1}]
I	22.0	$(3.58 \pm 0.36) \times 10^5$	1.33 ± 0.05	43 ± 2	0.93 ± 0.35	0.09 ± 0.02
II	30.6	$(2.87 \pm 0.29) \times 10^6$	1.29 ± 0.05	-2 ± 1	1.29 ± 0.05	0.10 ± 0.02
III	39.2	$(1.53 \pm 0.15) \times 10^4$	1.23 ± 0.05	108 ± 9	2.21 ± 0.28	0.08 ± 0.02

einen Faktor 8 zu, dann erfolgt eine Abnahme um einen Faktor 188 zwischen II und III. Die freie Reaktionsenthalpie (ΔG_{ET}^0) für intramolekularen thermischen Elektronentransfer von AQ^- zu TAA^+ ist in I, II und III annähernd konstant (Tabelle 1, SI, Seite S11).

Die Temperaturabhängigkeit von k_{ET} wurde untersucht, um die freien Aktivierungsenthalpien (ΔG_{ET}^+) zu bestimmen. Aus den Auftragungen nach Arrhenius wurden die ΔG_{ET}^+ -Werte in Tabelle 1 ermittelt (SI, Seite S24). In Verbindung II erfolgt der Elektronentransfer im Wesentlichen aktivierungslos, während in Verbindungen I und III ΔG_{ET}^+ von 43 ± 2 meV und 108 ± 9 meV erhalten werden. Anhand der Beziehung $\Delta G_{\text{ET}}^+ = (\lambda + \Delta G_{\text{ET}}^0)^2 / 4 \cdot \lambda$ [letzter Term in Gl. (1)]^[6b] können aus diesen Werten die Reorganisationsenergien (λ) bestimmt werden. Im Falle der Verbindung II muss λ gleich $-\Delta G_{\text{ET}}^0$ (1.29 ± 0.05 eV) sein, da die Reaktion aktivierungslos verläuft. Bei I und III führt die quadratische Beziehung zwischen ΔG_{ET}^0 und λ zu zwei mathematisch korrekten Lösungen, aber in beiden Fällen ist nur eine davon physikalisch sinnvoll, da mit zunehmendem r_{DA} eine Zunahme von λ er-

wartet wird (SI, Seiten S26, S34).^[4a, 8, 10] Man erhält somit $\lambda = (0.93 \pm 0.35$ eV) für I, $(1.29 \pm 0.05$ eV) für II und $(2.21 \pm 0.28$ eV) für III in einer $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -Mischung (1:1 v:v) (Tabelle 1).

Die Außensphären-Reorganisationsenergie (λ_o) leistet üblicherweise einen dominierenden Beitrag zu λ , während der Innensphären-Beitrag vergleichsweise klein und unabhängig von r_{DA} ist.^[10] Einfache elektrostatische Zweisphären-Modelle sind nicht in der Lage, die experimentell ermittelte Zunahme von λ in den Verbindungen I–III in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v:v) zu erklären,^[8, 11] da sie die Bildung von Wasserstoffbrücken nicht berücksichtigen. Ein Anhaltspunkt für die Bedeutung von Wasserstoffbrücken in den hier betrachteten Systemen ist in der transienten Absorptionsbande von AQ^- bei 510 nm (Abbildung 2b,c) zu finden. In reinem CH_3CN erscheint diese Bande bei 565 nm für die Verbindungen I–III (SI, Seite 27). Die Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v:v) ist im Einklang mit der Bildung von Wasserstoffbrücken von Wasser zu AQ^- .^[12] Auf der Grundlage von früheren elektrochemischen Untersuchungen und Rechnungen für das Benzochinon-Radikalanion kann erwartet werden, dass 4–5 H_2O -Moleküle an der Wasserstoffbrückenbildung beteiligt sind.^[13] Dadurch ergibt sich für λ ein deutlich größerer Wert gegenüber Modellen, in denen das Lösungsmittel lediglich als dielektrisches Kontinuum betrachtet wird.^[8, 11] Je weiter AQ^- räumlich von kationischen Ladungen ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, TAA^+) entfernt wird, desto bedeutsamer wird der Einfluss der Wasserstoffbrückenbildung. Zum Vergleich lässt sich eine Studie zur lichtinduzierten Oxidation eines Phenols anführen, in der eine vergleichbar große Reorganisationsenergie von 2.0 eV aufgrund des O-H-Bindungsbruchs im Zuge der Elektronenübertragung gefunden wurde.^[14]

In reinem CH_3CN beträgt die Reorganisationsenergie (λ) für Verbindung III lediglich 1.62 ± 0.05 eV, da keine Wasserstoffbrücken zu AQ^- gebildet werden können (SI, Seite S33). Der Wechsel von $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1 v:v) zu reinem CH_3CN führt überdies zu einer signifikanten Erhöhung der freien Reaktionsenthalpie (um ca. 0.3 eV), da AQ^- , welches nicht Wasserstoffbrücken-gebunden ist, einfacher zu oxidieren ist. Zudem erfolgt die Reduktion von TAA^+ einfacher in reinem CH_3CN (SI, Seite S13). Ein Wechsel des Lösungsmittels beeinflusst somit nicht nur λ , sondern bewirkt auch eine deutliche Veränderung von ΔG_{ET}^0 (SI, Seite S36). Mit zunehmendem ΔG_{ET}^0 für die Ladungsrekombination nimmt die Triebkraft für die lichtinduzierte Ladungstrennung ab, da die Energie des angeregten $^3\text{MLCT}$ -Zustands annähernd konstant bleibt. In wenig polaren Lösungsmitteln wie CH_2Cl_2 wird infolgedessen eine effiziente Ladungstrennung in I–III verhindert. Aus diesem Grund können weitere Untersuchungen der Lösungsmittelabhängigkeit nicht durchgeführt werden.

Die in Tabelle 1 zur Verfügung stehenden Werte für λ , ΔG_{ET}^0 und k_{ET} , welche für $\text{CH}_3\text{CN}/\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen (1:1 v:v) ermittelt wurden, können in Gleichung (1) eingesetzt werden, um H_{DA} abzuschätzen. Auf diese Weise ergibt sich eine sehr schwache Distanzabhängigkeit der elektronischen Kopplung

mit Werten für H_{DA} von $0.09 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$ (**I**), $0.10 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$ (**II**) und $0.08 \pm 0.02 \text{ cm}^{-1}$ (**III**). Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick überraschend, insbesondere vor dem Hintergrund früherer Untersuchungen von Donor-Akzeptor-Verbindungen mit Oligo-*p*-Xylol-Brücken, in welchen β -Werte im Bereich von 0.52 bis 0.77 \AA^{-1} für k_{ET} ermittelt wurden.^[15] Die früheren Studien konzentrierten sich jedoch ausschließlich auf lichtinduzierte Elektronenübertragungen im sogenannten „normalen“ Bereich. Es wurde bereits früher festgestellt, dass die Kinetiken von lichtinduzierten Elektronentransfers und thermischen Elektronenübertragungen in umgekehrter Richtung deutlich verschiedene Distanzabhängigkeiten aufweisen können, da die Reaktionspfade für den jeweiligen Superaustausch, welche die Größe von H_{DA} bestimmen, grundlegend verschieden sein können.^[9,16] Wir vermuten, dass die schwache Distanzabhängigkeit von H_{DA} in den Verbindungen **I–III** durch die Zunahme der π -Konjugation zwischen dem zentralen Bipyridin und den benachbarten *p*-Xylol-Einheiten mit zunehmender Distanz verursacht wird. Diese Deutung der Ergebnisse wird gestützt durch transiente Absorptionsspektroskopie an einem Referenzkomplex, welcher keine angebundenen AQ- und TAA-Moleküle trägt, jedoch über *p*-Xylol-Einheiten verfügt. Die spektroskopische Signatur des langlebigen ³MLCT-Zustands dieses Referenzkomplexes unterscheidet sich deutlich von derjenigen des entsprechenden ³MLCT-Zustands von $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (SI, Seite S19).

Aufgrund der anfänglichen Anregung in einen ³MLCT-Zustand entstehen zunächst biradikalische Ionenpaare (AQ^-/TAA^+) mit Triplett-Spinmultiplizität. Die Ladungsrekombination erfolgt jedoch direkt in den Singulett-Grundzustand, wobei der Spin in Bezug auf die Distanzabhängigkeit von k_{ET} keine entscheidende Rolle spielen sollte. Mögliche Spin- und Elektron-Phonon-Kopplungseffekte werden in den SI diskutiert (Seiten S38–S41).^[6b,16b,17]

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die höchst ungewöhnliche Beobachtung eines Maximums der Elektronentransfergeschwindigkeit bei großem Donor-Akzeptor-Abstand (30.6 \AA) durch eine schwache Distanzabhängigkeit der elektronischen Donor-Akzeptor-Kopplung (H_{DA}) in Kombination mit einer starken Distanzabhängigkeit der Reorganisationsenergie (λ) erklärt werden kann, genau wie in einer theoretischen Studie von vor 30 Jahren vorausgesagt wurde.^[4a] Infolge der Zunahme von λ mit zunehmender Distanz zwischen Donor und Akzeptor ergibt sich ein Übergang vom „invertierten“ Bereich (**I**) zu aktivierungslosem Elektronentransfer (**II**) und schließlich in den „normalen“ Bereich (**III**), wobei die freie Reaktionsenthalpie (ΔG_{ET}^0) im Wesentlichen unverändert bleibt. Dies ist ein deutlicher Unterschied zu früher erfolgten Studien der Triebkraftsabhängigkeit.^[6]

Das einfache Modell in Abbildung 4 ist völlig im Einklang mit den experimentell beobachtbaren Geschwindigkeiten, freien Reaktionsenthalpien und freien Aktivierungsenthalpien. Unseres Wissens gibt es keine früheren Untersuchungen, in denen ein Maximum der Elektronentransfergeschwindigkeit bei großem Donor-Akzeptor-Abstand durch den Wechsel vom „invertierten“ Bereich über den aktivie-

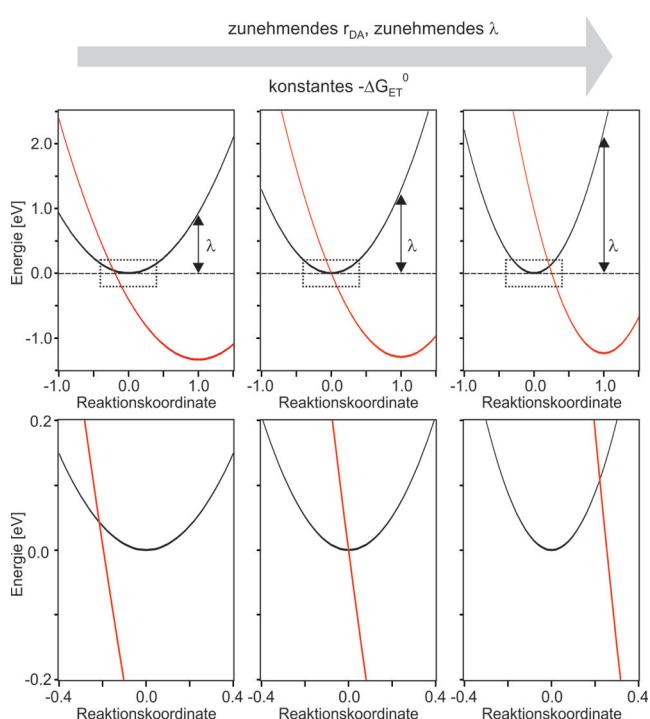


Abbildung 4. Potentialenergielöpfe für Edukte (schwarz) und Produkte (rot), die den Wechsel vom „invertierten“ Bereich (links) zum aktivierungslosen Punkt (mittig) hin zum „normalen“ Bereich des Elektronentransfers (rechts) als Funktion des zunehmenden Abstands (r_{DA}) zwischen AQ^- und TAA^+ in Verbindungen **I**, **II** und **III** illustriert. Die Triebkraft ($-\Delta G_{\text{ET}}^0$) bleibt im Wesentlichen unverändert (Tabelle 1), und der Wechsel wird hauptsächlich durch die Zunahme der Reorganisationsenergie (λ) mit zunehmendem r_{DA} verursacht. Die untere Hälfte der Abbildung zeigt die in der oberen Hälfte durch gestrichelte Rechtecke markierten Bereiche auf einer vergrößerten Skala.

runglosen Punkt in den „normalen“ Bereich als Funktion von r_{DA} hervorgerufen wurde.

Der hier beobachtete Effekt hat wichtige praktische Konsequenzen. Lichtinduzierter Elektronentransfer zwischen einem Donor (D) und einem Akzeptor (A) führt zu Elektron-Loch-Paaren (D^+, A^-), d.h. einer Form von chemisch gespeicherter Energie.^[18] Solche lichtinduzierten Reaktionen erfolgen üblicherweise im „normalen“ Bereich, in welchem $-\Delta G_{\text{ET}}^0 < \lambda$ ist. Daher erfolgen diese Prozesse in bimolekularen Reaktionen vorzugsweise, wenn die Reaktanden in direktem Kontakt miteinander sind ($r_{\text{DA}} \leq 10 \text{ \AA}$), weil im „normalen“ Bereich k_{ET} mit zunehmendem r_{DA} abnimmt.^[4] Für die Umwandlung von Sonnenlicht in chemisch gespeicherte Energie ist es wünschenswert, dass die Photoprodukte (D^+ und A^-) voneinander wegdiffundieren und es nicht zu einer direkten Ladungsrekombination kommt. Solche unerwünschten Prozesse geschehen jedoch oft im „invertierten“ Bereich bei kurzer Donor-Akzeptor-Distanz. Infolgedessen ergibt sich bei Zunahme des Abstands zwischen D^+ und A^- im Zuge der Diffusion eine Erhöhung der Ladungsrekombinationsgeschwindigkeit bis zu einer bestimmten kritischen Distanz (dem r_{DA} -Wert, für welchen $-\Delta G_{\text{ET}}^0 = \lambda$). Erst bei noch größeren Abständen nimmt die Ladungsrekombinationsgeschwindigkeit ab. Dies kann zu einer signifikanten

Verringerung der Quantenausbeute bei der Umwandlung von Lichtenergie in chemisch gespeicherte Energie führen.

Danksagung

Diese Forschung wurde vom Schweizerischen Nationalfonds unterstützt (Beitrag Nr. 200021_146231/1).

Stichwörter: Donor-Akzeptor-Systeme · Elektronentransfer · Energieumwandlung · Photochemie · Zeitaufgelöste Spektroskopie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 815–819
Angew. Chem. **2016**, *128*, 826–830

- [1] a) D. De Vault, B. Chance, *Biophys. J.* **1966**, *6*, 825–847; b) J. R. Winkler, H. B. Gray, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 369–379; c) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461; d) C. C. Moser, J. M. Keske, K. Warncke, R. S. Farid, P. L. Dutton, *Nature* **1992**, *355*, 796–802.
- [2] H. B. Gray, J. R. Winkler, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 3534–3539.
- [3] a) P. P. Edwards, H. B. Gray, M. T. J. Lodge, R. J. P. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6758–6765; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 6860–6868; b) M. Cordes, B. Giese, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 892–901.
- [4] a) B. S. Brunschwig, S. Ehrenson, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6858–6859; b) M. Tachiya, S. Murata, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8441–8444; c) S. Murata, M. Tachiya, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4064–4070.
- [5] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265–322.
- [6] a) M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1080–1082; b) G. L. Closs, J. R. Miller, *Science* **1988**, *240*, 440–447; c) L. S. Fox, M. Kozik, J. R. Winkler, H. B. Gray, *Science* **1990**, *247*, 1069–1071.
- [7] a) J. R. Miller, J. A. Peebles, M. J. Schmitt, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6488–6493; b) M. D. Newton, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 767–792.
- [8] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 679–701.
- [9] E. H. Yonemoto, G. B. Saupe, R. H. Schmehl, S. M. Hubig, R. L. Riley, B. L. Iverson, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4786–4795.
- [10] S. S. Isied, A. Vassilian, J. F. Wishart, C. Creutz, H. A. Schwarz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 635–637.
- [11] J. G. Kirkwood, F. H. Westheimer, *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 506–512.
- [12] a) B. E. Hulme, G. O. Phillips, E. J. Land, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1972**, *68*, 1992–2002; b) J. Hankache, M. Niemi, H. Lemmetyinen, O. S. Wenger, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 8159–8168.
- [13] a) M. Quan, D. Sanchez, M. F. Wasylkiw, D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12847–12856; b) S. Sinnecker, E. Reijerse, F. Neese, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3280–3290; c) N. Gupta, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6384–6391.
- [14] M. Sjödin, S. Styring, B. Åkermark, L. C. Sun, L. Hammarström, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3932–3936.
- [15] a) D. Hanss, O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9081–9084; b) D. Hanss, O. S. Wenger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 671–680; c) O. S. Wenger, B. S. Leigh, R. M. Villahermosa, H. B. Gray, J. R. Winkler, *Science* **2005**, *307*, 99–102.
- [16] a) B. Albinsson, M. P. Eng, K. Pettersson, M. U. Winters, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5847–5864; b) J. Sukegawa, C. Schubert, X. Z. Zhu, H. Tsuji, D. M. Guldi, E. Nakamura, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 899–905; c) A. Arrigo, A. Santoro, F. Punzioro, P. Lainé, S. Campagna, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *304*–*305*, 109–116; d) M. Natali, S. Campagna, F. Scandola, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 4005.
- [17] M. Delor, T. Keane, P. A. Scattergood, I. V. Sazanovich, G. M. Greetham, M. Towrie, A. Meijer, J. A. Weinstein, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 689–695.
- [18] I. R. Gould, D. Ege, J. E. Moser, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4290–4301.

Eingegangen am 20. Oktober 2015
 Online veröffentlicht am 14. Dezember 2015