

Photoinduzierte Elektronenübertragung mit Metalldithiolenen

Asunción Fernández, Helmut Görner und Horst Kisch *^{*)}

Max-Planck-Institut für Strahlenchemie,
Stiftstr. 34 – 36, D-4330 Mülheim a.d. Ruhr

Eingegangen am 15. Mai 1984

Metalldithiolen des Typs $[ML_2][G]_2$ ($M = \text{Ni, Zn, Cd und Hg}$; $L = \text{ein 1,2-Ethylenedithiolat}$; $G = \text{K}^+, \text{Na}^+$ oder NBu_4^+) wurden in Wasser oder Ethanol/Wasser mit der Laserblitzphotolyse untersucht. Die Photoionisierung der Nickel- und Zinkkomplexe (**1** bzw. **2**) ließ sich durch die spektroskopischen und kinetischen Eigenschaften des solvatisierten Elektrons und des entsprechenden Metalldithiolen-Anions nachweisen. Das solvatisierte Elektron war bei Einstrahlung mit $\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$ ($M = \text{Ni, Zn, Cd}$) und 308 nm ($M = \text{Zn, Ni}$), nicht dagegen mit $\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$ und auch nicht bei $M = \text{Hg}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$) zu beobachten. Die Radikal-anionen wurden auch mit der Pulsradiolyse in N_2O -gesättigten wäßrigen Lösungen beobachtet. Bei den Chinoxalin- und Toluoldithiolat-Komplexen (**6** bzw. **7**, $M = \text{Zn}$) wurde als dritter Transient ein Tripletzustand identifiziert. Der erstmalig isolierte Charge-Transfer(CT)-Komplex (**8**) ist von gleichem Typ ($M = \text{Zn}$), wobei $[G]_2$ nun den Elektronenakzeptor Methylviologen (MV^{2+}) darstellt. Anregung innerhalb der CT-Bande ($\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$) oder bei 353 und 308 nm ergab $\text{MV}^{+ \cdot}$ und $[\text{ZnL}_2]^{- \cdot}$.

Photoinduced Electron Transfer with Metal Dithiolenes

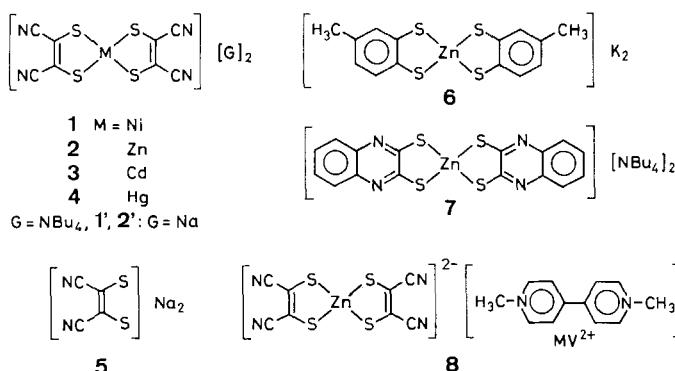
Metal dithiolenes of the type $[ML_2][G]_2$ ($M = \text{Ni, Zn, Cd, and Hg}$; $L = \text{an 1,2-ethylenedithiolate}$; $G = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{or } \text{NBu}_4^+$) were studied by laser flash photolysis in water or ethanol/water. Photoionization of the Ni and Zn complexes (**1** and **2**) was established by the spectral and kinetic properties of the solvated electron and the corresponding anions of the metal dithiolenes. The solvated electron was observed with $\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$ ($M = \text{Ni, Zn, Cd}$) and 308 nm ($M = \text{Zn, Ni}$) but not with $\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$ and also not for $M = \text{Hg}$ ($\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$). Anion radicals were also observed by pulse radiolysis in aqueous solutions saturated with N_2O . For the quinoxaline and the toluedithiolate complexes (**6** and **7**, resp., $M = \text{Zn}$) a third transient was identified as a triplet state. The new charge-transfer (CT) complex (**8**) is of the same type ($M = \text{Zn}$) but $[G]_2$ now represents the electron acceptor methylviologen (MV^{2+}). Excitation within the CT-band ($\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$) or at 353 or 308 nm afforded $\text{MV}^{+ \cdot}$ and $[\text{ZnL}_2]^{- \cdot}$.

Während die Redoxeigenschaften von Metalldithiolenen im Grundzustand recht gut untersucht sind¹⁾, ist über das Photoredoxverhalten dieser Komplexklasse bisher kaum etwas bekannt. Metalldithiolen haben die Eigenschaft, eine katalytische Photoproduktion von Wasserstoff aus wäßrigen Reduktionsmitteln zu induzieren²⁾. In diesem Zusammenhang haben wir nun mit dem Studium der photochemischen Primärprozesse begonnen³⁾. In der Literatur wurden einige Charge-Transfer(CT)-Komplexe von Dithiolenen mit Akzeptoren wie Chinonen⁴⁾, Tetracyanethylen⁴⁾, Pyridinium-Ionen⁵⁾ oder Methylenblau⁶⁾ und mit Donoren wie Tetraphiafulvalen⁷⁾

^{*)} Neue Adresse: Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstr. 1, D-8520 Erlangen.

oder Perylen⁸⁾ beschrieben. Es wurde auch über die photoinduzierte Elektronenübertragung in CT-Komplexen von Methylviologen mit verschiedenen Donoren (Dithioanionen⁹⁾, *p*-Phenyldiamin¹⁰⁾, Carboxylaten¹¹⁾, Thioharnstoff¹²⁾, Alkoholen¹³⁾ und Tetraphenylborat¹⁴⁾) berichtet, die zwar in Lösung erzeugt, aber nicht isoliert wurden. Erst vor kurzem erschienen Arbeiten über die Photooxidation von Nickel-, Palladium- und Platindithiolenen in Chloroform¹⁵⁾.

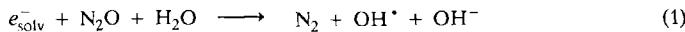
Im folgenden berichten wir über die Photoionisierung einer Reihe bekannter Bis-dithiolene des Typs $[ML_2][G]_2$, M = Ni, Zn, Cd und Hg, L = acyclisches oder cyclisches 1,2-Ethylendithiolat, G = K⁺, Na⁺, NBu₄⁺, und über die photoinduzierte Elektronenübertragung in einem bisher unbekannten CT-Komplex desselben Typs, in dem jedoch $[G]_2$ den Elektronenakzeptor Methylviologen ($1,1'$ -Dimethyl-4,4'-bipyridindium MV²⁺) darstellt. Die Metaldithiolene wurden mit der Laserblitzphotolyse in polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur untersucht. Dabei zeigte es sich, daß durch den Laserimpuls verschiedene Transienten gleichzeitig gebildet werden. Die Analyse ihrer spektroskopischen und kinetischen Eigenschaften, ihr Verhalten gegenüber Löschern sowie ergänzende Untersuchungen mit der Pulsradiolyse gestatten die Zuordnung dieser Transienten, z. B. zum Radikal anion, dem solvatisierten Elektron oder einem Tripletzustand. Das Auftreten eines Transienten hängt von verschiedenen Faktoren ab, z. B. vom Metall und Liganden des Dithiolens, von der Wellenlänge des Anregungs-impulses sowie von der Art des Lösungsmittels.



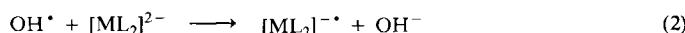
Ergebnisse und Diskussion

1. Radikal anionen

Es ist bekannt, daß das Nickeldithiolen **1** zum Radikal anion oxidiert werden kann. Unter geeigneten Bedingungen liegt $[\text{NiL}_2]^{-\bullet}$ als stabiler Komplex vor (langwelliges Absorptionsmaximum: $\lambda_{\max} = 850 \text{ nm}$, $\epsilon = 8000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^{1a)}. In N₂O-gesättigter wäßriger Lösung läßt sich $[\text{NiL}_2]^{-\bullet}$ auch pulsradiolytisch erzeugen (Abb. 1). Dabei finden folgende Reaktionen statt:



($k_1 = 8.7 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)¹⁶⁾ und



Das durch Radiolyse des Wassers entstandene OH-Radikal dient dabei als Oxidationsmittel. Analoge Oxidationen der Komplexe $[Fe(CN)_6]^{4-}$ und $[Mo(CN)_8]^{4-}$ wurden in der Literatur beschrieben¹⁷⁾. Neben dem langwelligen Absorptionsmaximum weist $[NiL_2]^{.-}$ auch ein Maximum bei 350 nm auf; das Ausbleichen im Bereich von 425 bis 475 nm beruht auf dem größeren Extinktionskoeffizienten von $[NiL_2]^{2-}$ gegenüber dem von $[NiL_2]^{.-}$.

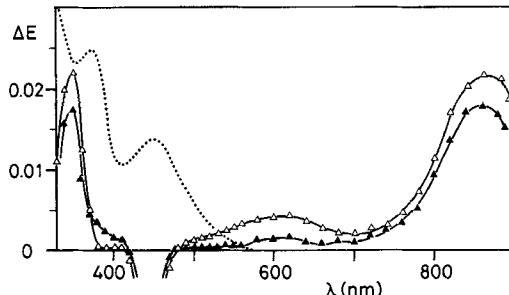


Abb. 1. Transientenspektren von **1'** ($[NiL_2]Na_2$): Pulsradiolyse in N_2O -gesättigtem Wasser 2 μs ($\triangle \triangle \triangle$) und 800 μs ($\blacktriangle \blacktriangle \blacktriangle$) nach dem Elektronenimpuls (Absorptionsspektren sind in Abb. 1–4) punktiert dargestellt)

Tab. 1. Eigenschaften der Radikal-anionen^{a)}

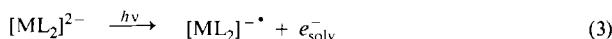
Verbind-dung	Lösungsmittel	Methode ^{b)}	λ_{\max} (nm)	e_{solv}^- ^{c)}
1'	H_2O $EtOH/H_2O$ (1:1)	PR 248	350, 860 860	+
1	CH_3CN	248	345, ≥ 840	
2'	H_2O	PR	480	
2	$EtOH/H_2O$ (1:1) $EtOH/H_2O$ (1:1) $EtOH/H_2O$ (1:1) CH_3CN THF/H_2O	248 308 353 248 353	480 475 470 480 480	+, +, -, -, -
3	$EtOH/H_2O$ (1:1)	248	≤ 450	+
4	$EtOH/H_2O$ (1:1) $EtOH/H_2O$ (1:1) $EtOH/H_2O$ (1:1)	248 308 353	375 475 475	-, -, -
5	H_2O $EtOH$	248 353	470 475	+, -
6	$EtOH$ $EtOH/H_2O$ (1:5) CH_3CN $DMSO$	PR 248 248 353	360 (620) 360 (400–700) ≤ 360 360 (660)	+, +
7	H_2O $EtOH/H_2O$ $EtOH/H_2O$ CH_3CN	PR 248 353 248	440 440 440 ≈ 430	+, -, -

^{a)} Identifizierung des langlebigen Transienten, falls e_{solv}^- nicht beobachtet wurde, s. Text. Die Halbwertszeit für den Zerfall ist jeweils $> 10 \mu s$. — ^{b)} Pulsradiolyse (PR) oder Laserblitzphotolyse (λ_{exc} in nm). — ^{c)} Identifizierung des solvatisierten Elektrons (vgl. Tab. 2): +, falls nicht beobachtet: -.

Das Radikal anion des Zinkdithiolens **2** besitzt ein Maximum bei 470 nm (Abb. 2a). Wegen der geringen Löslichkeit der Verbindungen in Wasser wurden Mischungen aus Wasser und Ethanol benutzt. Statt der Nickel- und Zinkkomplexe **1** und **2** wurden die Dinatriumsalze **1'** und **2'** verwendet, die aus Na_2L (L : *cis*-1,2-Dicyan-1,2-ethylendithiolat) und NiCl_2 bzw. ZnCl_2 im molaren Verhältnis 2:1 hergestellt wurden. Das Kation hat dabei keinen nachweisbaren Einfluß auf die beobachteten Prozesse. Die Absorptionsmaxima der mit den Verbindungen **3**–**7** erhaltenen Radikal anionen bzw. langlebigen Transienten sind in Tab. 1 zusammengefaßt (s. auch Abb. 1, 2a, 3a und 4a).

2. Photoionisierung

Durch Laserblitzphotolyse von **1'** in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ wurden bei Anregung im UV-Bereich (248 nm) zwei Transienten, ein kurzlebiger und ein langlebiger beobachtet. Der langlebige Transient läßt sich aufgrund seines Absorptionsspektrums ($\lambda_{\text{max}} = 340$ und ≈ 850 nm) und des Befundes, daß sein Zerfall nicht merklich durch N_2O und Sauerstoff gelöscht wird, als Radikal anion $[\text{NiL}_2]^{-\bullet}$ identifizieren (s. Tab. 1). Der kurzlebige Transient besitzt ein breites Absorptionsspektrum im Bereich von 400–800 nm ($\lambda_{\text{max}} \approx 650$ nm) und zerfällt nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung (Lebensdauer: $\tau = k_{\text{exp}}^{-1} \lesssim 800$ ns in Argon-gesättigter Lösung ($[\text{I}'] < 10^{-3}$ M); mit zunehmender Konzentration nimmt τ ab). Sein Zerfall wird durch Sauerstoff und N_2O gelöscht. Aus der Lebensdauer in Anwesenheit von Löschern ($\tau = 100$ bzw. ≤ 10 ns in Luft bzw. N_2O -gesättigten Lösungen) werden Löschkonstanten k_Q im diffusionskontrollierten Bereich (10^9 – 10^{10} 1 mol $^{-1}$ s $^{-1}$) abgeschätzt. Aufgrund dieser Befunde wird der kurzlebige Transient als das solvatisierte Elektron identifiziert (s. Tab. 2). Daraus schließen wir, daß das Radikal anion und e_{solv}^- durch Photoionisierung erzeugt werden.



Während der Zerfall von $[\text{NiL}_2]^{-\bullet}$ durch beide Löscher nicht merklich beeinflußt wird, wird die Lebensdauer von e_{solv}^- durch N_2O gemäß Reaktion (1) und durch Sauerstoff gemäß Reaktion (4) verkürzt ($k_4 = 1.9 \times 10^{10}$ 1 mol $^{-1}$ s $^{-1}$ in Wasser)¹⁶⁾.



In Acetonitril wurde praktisch das gleiche Absorptionsspektrum des langlebigen Transienten wie in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ beobachtet, der daher ebenfalls dem $[\text{NiL}_2]^{-\bullet}$ zugeordnet wird. Wegen seiner stark bathochrom verschobenen Absorptionsbande^{18a)} ist λ_{max} des solvatisierten Elektrons in Acetonitril mit unserer Apparatur nicht mehr beobachtbar. Bei Laseranregung von **1'** in Wasser ($\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm) wurde e_{solv}^- nur mit deutlich kleinerer Ausbeute beobachtet. Der Nachweis erfolgte durch Zusatz von N_2O . Langwelligere Anregung ($\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm) ergab dagegen keine Photoionisierung.

Laseranregung ($\lambda_{\text{exc}} = 248$ nm) des Zinkdithiolens **2'** in Ethanol oder Ethanol/Wasser (1:1) führte ebenfalls zu einem kurzlebigen und einem langlebigen Transienten. Ihre Absorptionsspektren, ihre Kinetik und ihr Verhalten gegenüber Sauerstoff und N_2O erlaubt die Zuordnung der beiden Transienten zu e_{solv}^- und $[\text{ZnL}_2]^{-\bullet}$ (Abb. 2b). $[\text{ZnL}_2]^{-\bullet}$ verschwindet nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung (Halbwertszeit ca. 50 μs in $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$). Während in Acetonitril und Tetrahydrofuran sich die Absorptionsspek-

tren der kurzlebigen Transienten von denen in EtOH/H₂O unterscheiden, liegt das Absorptionsspektrum der langlebigen Transienten in allen Fällen etwa bei 470 nm (Tab. 1). Diese Beobachtungen sind im Einklang mit Reaktion (3), da das Spektrum des solvatisierten Elektrons vom Lösungsmittel abhängt¹⁸, z. B. $\lambda_{\max} = 2100$ nm in reinem THF^{18a}. Neben den genannten zwei Spezies wurde mit **2** noch ein dritter Transient ($\lambda_{\max} \leq 440$ nm) beobachtet. Dieser Transient ist in Ethanol und Pyridin ($\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm) sogar der einzige beobachtbare (s. 3. Tripletztzustand).

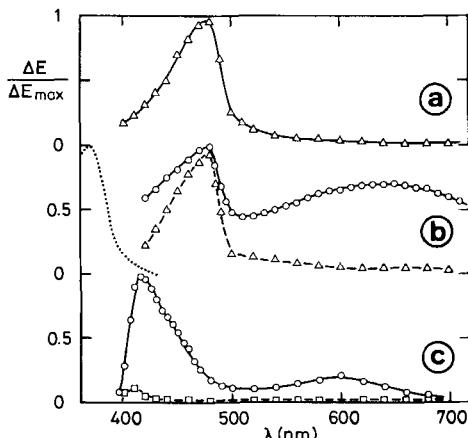


Abb. 2. Transientenspektren von **2** ($[\text{ZnL}_2]\text{G}_2$): a) Pulsradiolyse von **2'** ($\text{G} = \text{Na}$) in N_2O -gesättigtem Wasser 2 μs nach dem Elektronenimpuls ($\triangle\triangle\triangle$); b) und c) Laserblitzphotolyse von **2** ($\text{G} = \text{NBu}_4$); b) in Argon-geättigter Ethanol/Wasser-Mischung ($\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm) 10 ns ($\circ\circ\circ$) und 500 ns ($\triangle\triangle\triangle$) nach dem Laserimpuls; c) in Argon-geättigtem Ethanol ($\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm) 10 ns ($\circ\circ\circ$) und 100 ns ($\square\square\square$) nach dem Laserimpuls

Ähnlich wie beim Nickeldithiolen **1** führt auch Anregung von **2** bei 308 nm in EtOH/H₂O zur Photoionisierung. Der Nachweis von e_{solv}^- erfolgte wieder durch Löschung mit N_2O . Jedoch ergab sich auch bei $\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm ein langlebiger Transient, dessen Spektrum dem des Radikalaniions sehr ähnlich ist (Tab. 1). In diesem Fall konnte aber zu unserer Überraschung das solvatisierte Elektron nicht nachgewiesen werden. Auch in THF/H₂O fanden wir bei $\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm den langlebigen 470-nm-Transienten. Eine ähnliche Beobachtung machten wir beim Hg-Komplex **4** in EtOH/H₂O; hier wurde bei $\lambda_{\text{exc}} = 248$ nm, 308 und 353 nm jeweils ein langlebiger Transient ($\lambda_{\max} = 480$ nm), jedoch nicht e_{solv}^- gefunden (Tab. 1). Zur Deutung der Experimente bieten sich zwei Möglichkeiten an. Entweder führen zwei Wege (mit und ohne Bildung des solvatisierten Elektrons) zum gleichen langlebigen Transienten, oder der langlebige 470-nm-Transient kann in den letzten Fällen nicht dem Radikalaniion zugeordnet werden, sondern einer anderen Spezies. Daher wurde auch der freie Ligand **5** untersucht, dessen *trans*-Isomeres als Photoprodukt von **2 – 4** nachgewiesen wurde^{3j}. Die Ergebnisse sind denen von **2** sehr ähnlich: Anregung von **5** in EtOH/H₂O bei $\lambda_{\text{exc}} = 248$ nm führt zu zwei Transienten, einem langlebigen ($\lambda_{\max} = 470$ nm, $t_{1/2} \geq 25$ μs), der dem Radikalaniion zugeordnet wird, und dem solvatisierten Elektron. Letzteres wurde mit $\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm nicht gefunden, während ein 470-nm-Transient mit längerer Halbwertszeit ($t_{1/2} \approx$

300 μs) beobachtet wird (Tab. 1 und 2). Weitere Experimente, die eine Identifizierung des mit $\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$ entstehenden Transienten ($\lambda_{\text{max}} = 470 \text{ nm}$) gestatten, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Tab. 2. Eigenschaften des solvatisierten Elektrons

Verbin-dung	Lösungsmittel	λ_{exc} (nm)	λ_{max} (nm)	τ (μs)	Löscher	Effekt ^{a)}
1'	EtOH/H ₂ O ^{b)}	248	≈ 660	≤ 0.8	O ₂	+
	H ₂ O	308	700		N ₂ O	+
2'	H ₂ O	248	700	≤ 0.1	N ₂ O	+
					O ₂	+
2	EtOH/H ₂ O	248	≈ 650	0.6	N ₂ O	+
	EtOH/H ₂ O	308	660		O ₂	+
3	EtOH/H ₂ O	248	660		N ₂ O	+
4	EtOH/H ₂ O	248			N ₂ O	-
5	EtOH/H ₂ O	248	≈ 700	0.5	O ₂	+
					N ₂ O	+
6	EtOH/H ₂ O (1: 5)	248	$\approx 700^{\text{c)}$	1	O ₂	+
	EtOH/H ₂ O	308	$\approx 680^{\text{c)}$		N ₂ O	+
7	EtOH/H ₂ O	248	600 – 700 ^{c)}	1	N ₂ O	+
	EtOH	248	600 – 700 ^{c)}		N ₂ O	+

^{a)} Wegen der Verkürzung der Lebensdauer in den Bereich der Impulsbreite des Lasers (z. B. $k_q \times [N_2O] > 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ in Wasser) wurde nur geprüft, ob die Lebensdauer durch den Löscher auf mindestens 1/3 verkürzt wurde (+) oder nicht (-). – ^{b)} Verhältnis 1:1, falls nicht anders angegeben. – ^{c)} Absorption überlagert von der Absorption des Tripletzustands.

Beim Toluoldithiolat-Komplex **6** können in EtOH/H₂O ($\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$) aus den zeit-aufgelösten Absorptionspekturen drei Transienten unterschieden werden (Abb. 3b). Der kurzlebige Transient ($\lambda_{\text{max}} \approx 660 \text{ nm}$, $\tau \approx 100 \text{ ns}$) wird durch N₂O gelöscht und daher in Übereinstimmung mit den früheren Befunden dem solvatisierten Elektron zugeordnet. Der langlebige Transient ($\lambda_{\text{max}} = 350$ und $\approx 600 \text{ nm}$) zerfällt nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung ($t_{1/2} \geq 10 \mu\text{s}$) und wird kaum durch Sauerstoff und N₂O beeinflusst. Er wird in Übereinstimmung mit dem pulsradiolytischen Experiment (Abb. 3a) dem Radikalanion zugeordnet. Der dritte Transient mit einer mittleren Lebensdauer (im μs -Bereich $\lambda_{\text{max}} \approx 500 \text{ nm}$) wird als ein Tripletzustand identifiziert (s. u.).

Anregung von **6** bei 308 nm in Ethanol oder EtOH/H₂O ergibt praktisch dieselben Spezies. Jedoch ist die Absorption des Tripletzustands wesentlich größer, während die des solvatisierten Elektrons kleiner ist. Auch hier konnte e_{solv} durch Zugabe von N₂O gelöscht werden. Anregung bei 353 nm führte wegen der zu geringen Absorption des Grundzustands in Ethanol zu keinem Transienten. Dagegen wurden in Dimethylsulfoxid (DMSO) zwei Transienten beobachtet (Abb. 3c). In diesem Lösungsmittel ist nämlich die langwellige Absorptionsflanke bathochrom verschoben. Aufgrund von Löscherexperimenten wird der kurzlebige Transient dem Tripletzustand zugeordnet (s. u.). Das Spektrum des zweiten, langlebigen Transienten ähnelt zwar dem des Radikalanions (Abb. 3a), wurde aber nicht weiter identifiziert.

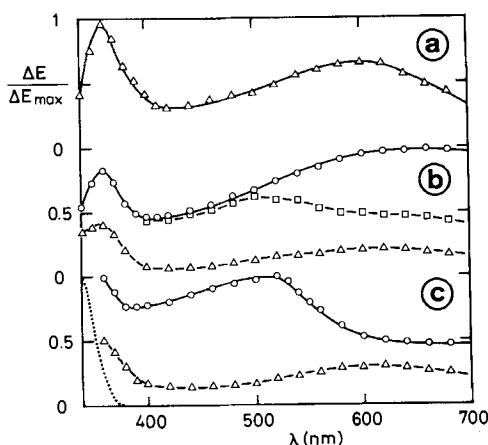


Abb. 3

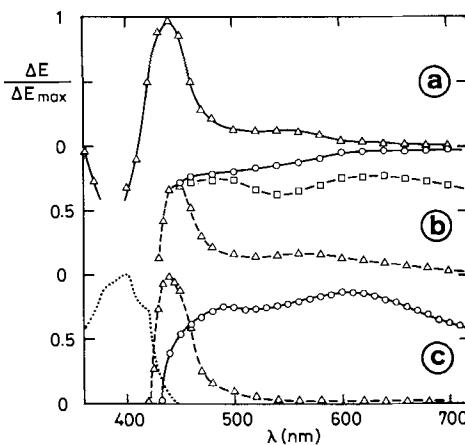


Abb. 4

Abb. 3. Transientenspektren von 6: a) Pulsradiolyse in N_2O -gesättigter Ethanol/Wasser-Mischung 2 μs nach dem Elektronenimpuls ($\triangle\triangle\triangle$); b) und c) Laserblitzphotolyse; b) in Argon-gesättigter Ethanol/Wasser-Mischung ($\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$) 10 ns ($\circ\circ\circ$), 100 ns ($\square\square\square$) und 2 μs ($\triangle\triangle\triangle$) nach dem Laserimpuls; c) in Argon-gesättigter DMSO-Lösung ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$) 10 ns ($\circ\circ\circ$) und 1 μs ($\triangle\triangle\triangle$) nach dem Laserimpuls

Abb. 4. Transientenspektren von 7: a) Pulsradiolyse in N_2O -gesättigtem Wasser 2 μs nach dem Elektronenimpuls ($\triangle\triangle\triangle$); b) und c) Laserblitzphotolyse b) in Argon-gesättigter Ethanol/Wasser-Mischung ($\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$) 10 ns ($\circ\circ\circ$), 100 ns ($\square\square\square$) und 1 μs ($\triangle\triangle\triangle$) nach dem Laserimpuls (Zugabe von etwas N_2O zur Verkürzung der Lebensdauer von e_{solv}^-); c) in Argon-gesättigter Ethanol-Lösung ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$) 10 ns ($\circ\circ\circ$) und 1 μs ($\triangle\triangle\triangle$) nach dem Laserimpuls

Beim Chinoxalinkomplex 7 wurden in Ethanol oder EtOH/H₂O zwei Transienten, und zwar im wesentlichen unabhängig von der Anregungswellenlänge (248, 308 oder 353) beobachtet (Abb. 4b und c). Analog zur Verbindung 6 wird bei 7 der kurzlebige Transient (Absorptionsbereich 450 – $\geq 700 \text{ nm}$) einem Tripletztzzustand zugeordnet (s.u.). Im Vergleich zu den anderen Verbindungen ist das solvatisierte Elektron bei 7 nur schwer zu beobachten, konnte aber auch durch Lösung mit N₂O nachgewiesen werden ($\lambda_{\text{exc}} = 248 \text{ nm}$). Eine Komplikation liegt darin, daß der Tripletztzzustand innerhalb des Laserimpulses gebildet wird und den gesamten Spektralbereich überdeckt, in welchem auch das solvatisierte Elektron zu beobachten ist. Wurde Wasser zugegeben (EtOH/H₂O, 1:1), so konnte das solvatisierte Elektron besser nachgewiesen werden, da im Unterschied zum reinen Ethanol deutlich weniger Tripletztzzustand im Bereich von 500 – 700 nm gebildet wird.

Das Spektrum des langlebigen Transienten ($\lambda_{\text{max}} = 440 \text{ nm}$) ähnelt dem des puls-radiolytisch erzeugten Radikalaniions (Abb. 4a). Der 440-nm-Transient wird jedoch nicht sofort nach dem Laserimpuls beobachtet, sondern erst nach Zerfall des kurzlebigen Tripletztzzustands. In Argon-gesättigtem Ethanol ($\lambda_{\text{exc}} = 353 \text{ nm}$) wurde dieselbe Geschwindigkeitskonstante ($k_{\text{exp}} = 1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$) für den Zerfall bei 600 nm (Tripletztzzustand) und den Aufbau bei 440 nm gefunden. Man könnte daraus schließen, daß der 440-nm-Transient ein Zerfallsprodukt des Tripletztzzustands ist. Dies ist unwahrscheinlich, da die Geschwindigkeitskonstante beider Prozesse durch Zugabe von Sauerstoff

bzw. Ferrocen im gleichen Maß erhöht wird, die Ausbeute des 440-nm-Transienten jedoch konstant bleibt. Ein Ausbleichen bei $\lambda \leq 440$ nm läßt sich auch verstehen, wenn angenommen wird, daß beide Transienten sofort durch den Laserimpuls gebildet werden. Wird weiter angenommen, daß die transiente Extinktion (ΔE) des Triplettzustands kleiner und die des langlebigen Transienten größer als die Extinktion des Grundzustands bei 440 nm ist, so erwartet man einen Anstieg von ΔE , wie er experimentell auch gefunden wurde.

Die starke Abhängigkeit der Photoionisierung von der Wellenlänge des anregenden Lichts läßt sich durch eine thermodynamische Abschätzung verdeutlichen¹⁹⁾. Aus dem Oxidationspotential von e_{solv}^- (2.5 V gegen NHE)²⁰⁾ und dem Halbwellenpotential^{1a)} von 0.47 V (gegen NHE) für die Reduktion $[\text{NiL}_2]^{1-} + e^- \rightleftharpoons [\text{NiL}_2]^{2-}$ ergibt sich für die Photoionisierung von **1** ein Wert von $\Delta G^\circ \approx 3$ eV. Nach den experimentellen Ergebnissen wird Licht von wesentlich größerer Energie (4.0 – 5.0 eV) für den Prozeß benötigt. Die Photooxidation von **1** in Chloroform gelingt dagegen schon bei $\lambda_{\text{exc}} = 300$ bis 350 nm (4.1 – 3.5 eV)¹⁵⁾. Da sie durch N_2O nicht beeinflußt wird, deutet dies auf eine direkte Elektronenübertragung zum Lösungsmittel hin. Für die anderen Komplexe ist diese Abschätzung nicht möglich, da die Redoxpotentiale unbekannt sind. Bei Metalldithiolenen, die leichter oxidierbar sind als **1**, sollte die Photoionisierung bei größeren Wellenlängen möglich sein.

Die Photoionisierung von Metallkomplexen verläuft im allgemeinen durch Anregung innerhalb von CT-Banden, wobei als photoreaktive Zustände überwiegend CTTS (charge transfer to solvent)^{19–22)} und seltener CTML (charge transfer to metal ligand)²³⁾ identifiziert wurden. So wird die Photoionisierung von Cyanidkomplexen über CTTS-Zustände formuliert²²⁾. Sie verläuft auch dann noch effizient, wenn in den UV/VIS-Spektren keine entsprechenden Absorptionsbanden nachgewiesen werden können. Es wird daher postuliert, daß eine effektive Besetzung von CTTS-Zuständen durch „Internal Conversion“ aus höher angeregten Zuständen erfolgt^{22b)}. Aus Messung der UV/VIS-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln läßt sich für die Metalldithiolene **2–4** kein Hinweis auf CTTS-Banden finden. Da aber in dem photoaktiven Bereich intensive Banden (z. B. **2**, $\epsilon = 22650 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 269 nm) mit großer Halbwertsbreite (**2**, $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$) liegen, könnten die CTTS-Banden darunter verdeckt liegen und ihre Zustände durch „Internal Conversion“ besetzt werden. Diese dürften Intraligandcharakter besitzen, da auch der freie Ligand **5** photoionisiert werden kann. Bei der Laserblitzphotolyse besteht auch die Möglichkeit einer biphotonischen Photoionisierung. Untersuchungen zur Klärung dieser Frage wurden nicht durchgeführt, da die Ausbeute an solvatisierten Elektronen bei den untersuchten Verbindungen relativ klein ist (< 0.1%), und daher die Unterscheidung zwischen mono- und biphotonischen Prozessen schwierig ist.

Interessant ist der Befund, daß bei dem zu **2** analogen Quecksilberkomplex (**4**) das solvatisierte Elektron nicht beobachtet wurde. Dieser Komplex besitzt bei 330 nm eine zusätzliche Absorptionsbande, die bei **5** nicht und bei **2** nur als schwache Schulter erscheint. Es ist naheliegend, daß diese Bande von einem Singulett-Triplett-Übergang herrührt. Nimmt man an, daß Photoionisierung und „Intersystem Crossing“ konkurrierende Prozesse sind, so kann durch eine bevorzugte Besetzung des Triplettzustandes bei **4** das Ausbleiben der Photoionisierung verständlich werden.

3. Tripletzustand

Durch Löschexperimente mit Ferrocen, Azulen und Sauerstoff wurde geprüft, ob ein Transient einem Tripletzustand zugeordnet werden kann. Ferrocen und Azulen haben eine niedrige Triplettenergie (≈ 39 kcal/mol), besitzen aber den Nachteil, daß sie im Vergleich zu **6** und **7** bei 248 und 308 nm zu stark absorbieren, weshalb $\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm benutzt wurde. Zugabe dieser Löscher zum Toluoldithiolat-Komplex **6** in Argon-gesättigten DMSO-Lösungen verkürzt die Lebensdauer von $3 \mu\text{s}$ bis in den 100-ns-Bereich. Aus dem linearen Verlauf von k_{exp} als Funktion der Löscherkonzentration wurden Löschkonstanten von $(2 - 3) \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ gefunden (Tab. 3). Diese Messungen legen den Schluß auf eine Triplett natur des Transienten nahe. Dies sollte auch für den Fall $\lambda_{\text{exc}} = 248$ nm gelten, da die transienten Absorptionsspektren nahezu übereinstimmen. Analoge Messungen wurden für den Chinoxalinkomplex **7** in DMSO und Pyridin durchgeführt. Die Löschkonstanten sind vergleichbar, d. h. im diffusionskontrollierten Bereich (Tab. 3).

Die Existenz eines Tripletzustands wird durch Phosphoreszenzmessungen in Ethanol bei -196°C unterstützt, die Phosphoreszenzquantenausbeute ist bei den Verbindungen **6** und **7** beträchtlich größer als etwa bei **2 – 4**³⁾. Die aus den Phosphoreszenzspektren abgeschätzten Triplettenergien sind 64 kcal/mol für **6** und 54 kcal/mol für **7** und damit erheblich größer als für **2 – 4** (44 kcal/mol). Wegen der sehr kurzen Lebensdauer des 420-nm-Transienten von **2** bei Raumtemperatur ($\tau \approx 20$ ns) kann sein Zerfall durch Löscher praktisch nicht beeinflußt werden. Daher wurde der Transient auch in Ethanol bei -170°C beobachtet ($\lambda_{\text{exc}} = 353$ nm). Das Absorptionsspektrum ist dem bei 25°C sehr ähnlich, während die Lebensdauer auf etwa 1 ms ansteigt. Dies entspricht der Phosphoreszenzlebensdauer, die mit der Blitzphotolyseapparatur bei -196°C ($\lambda = 720$ nm) bestimmt wurde. Es könnte sich daher auch hier um einen Tripletzustand handeln.

Tab. 3. Eigenschaften des Tripletzustands

Verbin-dung	Lösungs-mittel	λ_{exc} (nm)	λ_{max}	τ (μs)	Löscher	$k_{\text{d}}^{\text{a)}$ ($\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 10^9$)
2	EtOH	248	≤ 430	≤ 0.1		
	EtOH	353	420	≈ 0.02		
6	EtOH	248	500	5	O_2 Ferrocen Azulen	3 2 3
	EtOH	308	400 – 600			
	DMSO	353	520			
7	EtOH	248	600	≥ 1	O_2	1.5
	EtOH	308	600			
	EtOH	353	600	≤ 1	O_2 O_2 Ferrocen	6 2 1.5
	CH_3CN	353	600			
	DMSO	353	600			
	Pyridin	353	620	5	O_2 Ferrocen	3 1

a) Löschkonstante, d. h. Steigung aus der linearen Abhängigkeit von k_{exp} gegen die Löscherkonzentration.

4. Photoinduzierte Elektronenübertragung

Obwohl CT-Komplexe mit MV^{2+} in Lösung nachgewiesen wurden, ist über deren Isolierung bisher nichts bekannt⁹⁻¹⁴. Die Synthese des erstmalig isolierten Komplexes **8** erfolgte in Analogie zur Darstellung von **2** durch Zugabe von Methylviologendichlorid-hydrat zu einer Lösung von **2'** in Methanol oder zu **2** in $CH_2Cl_2/MeOH$. Aus dem schwach gelben Ausgangskomplex **2** entsteht dabei die tiefrote Verbindung **8**. Das UV/VIS-Spektrum in DMSO/ $CHCl_3$ (1 : 3) entspricht der Summe der Spektren von **2** und MV^{2+} mit Ausnahme einer neuen, breiten Bande ($\lambda_{\max} = 570$ nm), welche einer CT-Absorption ($[ZnL_2]^{2-} \rightarrow MV^{2+}$) zugeordnet wird. Ihr Maximum wird mit steigender Lösungsmittelpolarität hypsochrom verschoben und liegt z. B. in Acetonitril bei 500 nm. Das Absorptionsspektrum in Lösung entspricht dem Reflexionsspektrum (Abb. 5).

Laserblitzphotolyse von **8** in DMSO ($\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm) ergibt das in Abb. 6 gezeigte Transientenspektrum, welches eine Kombination der Absorptionsspektren von $[ZnL_2]^{-\bullet}$ ($\lambda_{\max} = 470$ nm, $t_{1/2} = 11.4$ μ s) und $MV^{+\bullet}$ ($\lambda_{\max} = 610$ nm, $t_{1/2} = 10.6$ μ s) darstellt. Zum Vergleich ist auch das Absorptionsspektrum von $MV^{+\bullet}$ gezeigt, das durch Zugabe von Na_2S zu MV^{2+} in DMSO entsteht. Die Transienten verschwinden nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung, $k = 3.6 \pm 0.3 \times 10^9$ l mol $^{-1}$ s $^{-1}$ (unter der Annahme von $\epsilon = 1.38 \times 10^4$ l mol $^{-1}$ cm $^{-1}$ für $MV^{+\bullet}$ bei 610 nm)²⁴). Anregung bei 353 nm und innerhalb der CT-Bande ($\lambda_{\text{exc}} = 530$ nm) führt zu den gleichen Transienten. Um die Dissoziation von **8** zu erniedrigen, wurden im letzten Fall (CT-Bande) verschiedene, weniger polare Lösungsmittelgemische, z. B. DMSO/ $CHCl_3$ (3 : 1) oder DMSO/ CH_2Cl_2 (1 : 1), verwendet.

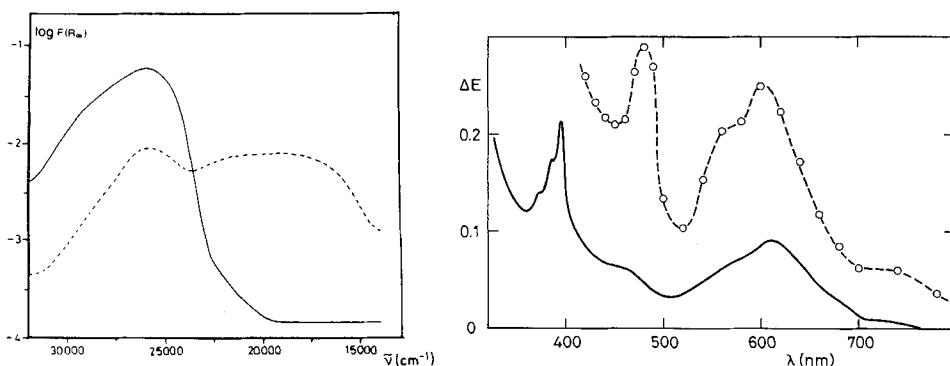
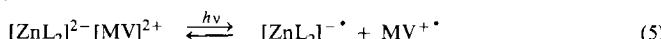


Abb. 5 (links). Diffuse Reflexionsspektren: —— **2** und - - - **8**

Abb. 6 (rechts). Transientenspektrum von **8** in Argon-gesättigter DMSO-Lösung 100 ns nach dem Laserimpuls ($\lambda_{\text{exc}} = 308$ nm) - - - und Absorptionsspektrum von $MV^{+\bullet}$ ——

Der neue CT-Komplex besitzt mit Methylviologen ein redoxaktives Gegenion, dessen sensibilisierte Photoreduktion gegenwärtig im Zusammenhang mit der Umwandlung von Sonnenenergie intensiv untersucht wird²⁵. Wie die Ergebnisse zeigen, findet die photoinduzierte Elektronenübertragung zu MV^{2+} praktisch unabhängig von der Anregungswellenlänge ($\lambda_{\text{exc}} = 308$, 353 oder 530 nm) statt.



Die mit sichtbarem Licht erfolgende Photoreduktion von MV^{2+} im Komplex **8** ermöglicht im Prinzip eine Umwandlung und Speicherung von Lichtenergie, da MV^+ • in Gegenwart von Edelmetallkatalysatoren Wasser zu Wasserstoff reduzieren kann²⁵⁾. Wegen der elektrostatischen Anziehung der Primärprodukte ist in homogener Lösung die unerwünschte Rückreaktion gegenüber energiespeichernden Konkurrenzprozessen stark bevorzugt. Durch Verwendung von Zweiphasensystemen und von CT-Komplexen mit geeigneter Ladungskombination könnten diese ungünstigen Befunde umgekehrt werden.

Für die Unterstützung bei den Messungen danken wir Herrn *J. L. Currell* und für die Hilfe bei der Herstellung der Substanzen Frau *B. Ulbrich* und Herrn *W. Schlamann*. A. F. dankt der *A. Krupp von Bohlen und Halbach-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums.

Experimenteller Teil

Dinatrium-*cis*-1,2-dicyan-1,2-ethylendithiolat (**5**) wurde nach Lit.²⁶⁾, die Komplexe **1–3** nach Lit.²⁷⁾, **4** gemäß Lit.^{3, 27)}, **6** nach Lit.²⁸⁾ und **7** nach Lit.²⁹⁾ (abweichende Kristallisierungsmethode: in Methanol lösen und mit Ether überschichten) synthetisiert³⁾. Zinkchlorid (Merck, z. A.) und 1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindinium-dichlorid-hydrat ($MVCl_2 \cdot H_2O$, EGA) waren käufliche Produkte. Der Gehalt der Zinkchloridlösung wurde komplexometrisch bestimmt. UV/VIS-Spektren wurden mit den Spektralphotometern Perkin-Elmer 320 oder 554 gemessen. Als Lösungsmittel wurden Acetonitril (Uvasol Merck), an basischem Aluminiumoxid chromatographiertes Tetrahydrofuran (Uvasol), destilliertes Chloroform, Ethanol und Dimethylsulfoxid verwendet; Wasser: dreifach destilliert. Die Reflexionsspektren³⁰⁾ wurden mit einem MIT-20(Bruins Instruments)-Absorptionsspektrometer gemessen, das mit einer Photometerkugel (Ulbrichtkugel, $d = 150$ mm, 0-Grad-Geometrie) ausgestattet war. Zur Verdünnung wurde die Substanz mit $BaSO_4$ verrieben. Die Kubelka-Munk-Funktion F entspricht dem Extinktionskoeffizienten in Lösung. Als Weißstandard wurde ebenfalls $BaSO_4$ (Merck) verwendet. Die Reinheit der Komplexe wurde durch Elementaranalysen (Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim a. d. Ruhr) überprüft.

(1,1'-Dimethyl-4,4'-bipyridindinium)-{bis(*cis*-1,2-dicyan-1,2-ethylendithiolat)zinkat} (**8**)

a) 0.74 g (4.0 mmol) **5** wurden in 30 ml Methanol gelöst, mit 10 ml einer methanolischen Lösung von 0.27 g (2.0 mmol) Zinkchlorid versetzt und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 1.32 g (5.0 mmol) $MVCl_2 \cdot H_2O$ fielen tiefrote Kristalle aus. Man fügte 5 ml Wasser zu und ließ den Ansatz 20 h bei 5 °C stehen. Nach Absaugen, Waschen mit Methanol und Trocknen i. Hochvak. erhielt man 0.98 g (92%) **8**. Anschließendes Lösen in DMSO, Ausfällen mit 2-Propanol und sorgfältiges Waschen mit Methanol und Ether ergab analysenreines **8**: Schmp. 270 °C (Zers.).

$C_{20}H_{14}N_6S_4Zn$ (531.8) Ber. C 45.15 H 2.75 N 15.80 S 24.11 Zn 12.29
Gef. C 44.72 H 2.65 N 15.66 S 24.02 Zn 12.06

b) Analog zu a) unter Verwendung von **2** (in $CH_2Cl_2/MeOH = 1:1$) anstatt **2'**.

Laserblitzphotolyse und Pulsradiolyse

Anregung bei 530 und 353 nm erfolgte durch die frequenzverdoppelte bzw. -verdreifachte Emission eines Neodym-Lasers (J. K. Laser, System 2000, Impulsbreite 15 ns). Für die Anregung bei 248 und 308 nm wurde ein Excimer-Laser benutzt (Lambda Physik, Typ EMG 200, Impulsbreite 20 ns). Als Analysenlicht diente eine Xe-Hochdrucklampe (XBO 150). Die Blitzphotolyse-

apparatur ist in Lit.³¹⁾ beschrieben. Die Experimente wurden bei Raumtemp. in Quarzküvetten (1 cm) durchgeführt. Die Lösungen (5×10^{-5} – 5×10^{-4} M) wurden ca. 30 min begast.

Die pulsradiolytischen Experimente wurden mit einer Suprasil Quarzküvette (2 cm) im Durchflußsystem in neutralem Wasser oder Ethanol als Lösungsmittel ($\leq 1 \times 10^{-4}$ M) bei Raumtemp. durchgeführt: Ein 2.8-MeV-Elektronenbeschleuniger (High Voltage Eng. Comp., Burlington, USA) lieferte Elektronenimpulse von 0.3 – 1 μ s Länge und einer Dosis von 0.1 – 10 Gy. Die Meßapparatur ist in Lit.³²⁾ beschrieben.

- 1) 1a) J. A. McCleverty, *Prog. Inorg. Chem.* **10**, 49 (1968). – 1b) G. N. Schrauzer, *Adv. Chem. Ser.* **110**, 73 (1972); A. Davison, N. Edelstein, R. H. Holm und A. H. Maki, *Inorg. Chem.* **3**, 814 (1964). – 1c) A. Davison und R. H. Holm, *Inorg. Synth.* **10**, 8 (1967).
- 2) R. Henning, W. Schlamann und H. Kisch, *Angew. Chem.* **92**, 664 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 645 (1980); R. Battaglia, R. Henning und H. Kisch, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 396 (1981); J. Bücheler, N. Zeug und H. Kisch, *Angew. Chem.* **94**, 792 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 777 (1982); R. Battaglia, R. Henning, B. Dinh-Ngoc, W. Schlamann und H. Kisch, *J. Mol. Catal.* **21**, 239 (1983).
- 3) A. Fernández und H. Kisch, *Chem. Ber.* **117**, 3102 (1984).
- 4) J. Burgess, K. M. C. Davis, R. D. W. Kemmit, J. B. Raynor und J. Stocks, *Inorg. Chim. Acta* **4**, 129 (1970).
- 5) I. G. Dance und P. J. Solstad, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7256 (1973).
- 6) D. R. Rosseinsky und R. E. Malpas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 749.
- 7) 7a) F. Wudl, C. H. Ho und A. Nagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 923. – 7b) G. C. Papavassiliou, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1200 (1981).
- 8) L. Alcácer, H. Novais, F. Pedroso, S. Flandrois, C. Coulon, D. Chasseau und J. Gaultier, *Solid State Commun.* **35**, 945 (1980).
- 9) A. Deronzier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 329.
- 10) A. T. Poulos, C. K. Kelley und R. Simone, *J. Phys. Chem.* **85**, 823 (1981).
- 11) J. R. Barnett, A. S. Hopkins und A. Ledwith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 80.
- 12) A. T. Poulos und C. K. Kelley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **79**, 55 (1983).
- 13) N. M. D. Brown, D. J. Cowley und W. J. Murphy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 592.
- 14) 14a) B. P. Sullivan, W. J. Dressick und T. J. Meyer, *J. Phys. Chem.* **86**, 1473 (1982). – 14b) S. S. Basson, L. D. C. Bok und J. G. Leipoldt, *Acta Cryst. B* **52**, 579 (1968).
- 15) 15a) A. Vogler und H. Kunkely, *Inorg. Chem.* **21**, 1172 (1982). – 15b) D. M. Dooley und B. M. Patterson, *Inorg. Chem.* **21**, 4330 (1982).
- 16) M. Anbar, M. Bambenek und A. B. Ross, Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution, I. Hydrated Electron, *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand.* **1973**, NSRDS-NBS 43, 54.
- 17) 17a) P. L. Airey und F. S. Dainton, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **291**, 340 (1966). – 17b) J. Rabani und M. S. Matheson, *J. Phys. Chem.* **70**, 761 (1966). – 17c) B. K. Sharma, *Can. J. Chem.* **46**, 2757 (1968).
- 18) 18a) L. M. Dorfman und F. Y. Jou, in *Electrons in Fluids*, Ed. J. Jortner und N. R. Vestner, Coll. Weyl III, S. 447, Springer, Berlin 1973. – 18b) E. J. Hart und M. Anbar, *The Hydrated Electron*, Wiley, New York 1970. – 18c) U. Schindewolf, *Angew. Chem.* **90**, 939 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 887 (1978).
- 19) W. L. Waltz und A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.* **73**, 4250 (1969).
- 20) M. S. Matheson, in *Solvated Electron*, *Adv. Chem. Ser.*, No. **50**, S. 47, Am. Chem. Soc., Washington, D. 1965.
- 21) 21a) M. S. Matheson, W. A. Mulac und J. Rabani, *J. Phys. Chem.* **67**, 2613 (1963). – 21b) J. Jortner, M. Ottolenghi und G. Stein, *J. Phys. Chem.* **68**, 247 (1964). – 21c) R. Devonshire und J. J. Weiss, *J. Phys. Chem.* **72**, 3815 (1968). – 21d) J. R. Huber und E. Hayon, *J. Phys. Chem.* **72**, 3820 (1968).
- 22) 22a) W. L. Waltz, A. W. Adamson und P. D. Fleischauer, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3923 (1967). – 22b) O. Kalisky und M. Shiron, *J. Photochem.* **7**, 215 (1977).
- 23) J. Moan, M. Shiron und M. Weiss, *Isr. J. Chem.* **11**, 21 (1973).
- 24) T. Watanabe und K. Honda, *J. Phys. Chem.* **86**, 2617 (1982).

- 25) D. G. Whitten, Acc. Chem. Res. **13**, 83 (1980); J. Kiwi, K. Kalyanasundaram und M. Grätzel, Struct. Bond. (Berlin) **49**, 37 (1982); A. I. Krasna, Photochem. Photobiol. **29**, 267 (1979).
- 26) H. E. Simmons, D. C. Blomstrom und R. D. Vest, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4756 (1962).
- 27) E. Billig, R. Williams, I. Bernal, J. H. Waters und H. B. Gray, Inorg. Chem. **3**, 663 (1964).
- 28) W. H. Mills und R. E. D. Clark, J. Chem. Soc. **1936**, 175.
- 29) L. J. Theriot, K. K. Ganguli, S. Kavarnos und I. Bernal, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3133 (1969).
- 30) G. Kortüm, Reflexionsspektroskopie. Grundlagen, Methodik, Anwendungen, Springer, Berlin 1969.
- 31) H. Görner und D. Schulte-Frohlinde, J. Phys. Chem. **82**, 2653 (1978); H. Görner, ebenda **86**, 2028 (1982).
- 32) N. Getoff und F. Schwörer, Radiat. Res. **41**, 1 (1970); H. G. Klever, Dissertation, Univ. Bochum 1974.

[164/84]
