

PHOTOREAKTIVE FESTKÖRPER
Herausgeber: H.Sixl
Wahl-Verlag, Karlsruhe 1984

Konferenzbuchband
des VW-Symposiums über
Photoreaktive Festkörper
Mittelberg, 16.-21.9.84

PHOTOREAKTIVITÄT VON ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXEN IM FESTEN ZUSTAND

A. VOGLER

Institut für Anorganische Chemie, Universität
Regensburg, D-8400 Regensburg

EINFAHRUNG

Die Photochemie von Obergangsmetallkomplexen ist als eigenständige Forschungsrichtung kaum älter als 15 Jahre, obwohl die Lichtempfindlichkeit von Komplexen schon sehr lange bekannt ist. Beispielsweise berichtete Porret bereits 1816, daß sich wäßrige Lösungen von gelbem Blutlaugensalz $K_4[Fe(CN)_6]$ am Sonnenlicht zersetzen.¹ Döbereiner beobachtete 1831 die Photoreduktion von Fe^{3+} durch Oxalat.² Warburg bestimmte schon 1929 die Quantenausbeute der photochemischen Zersetzung von flüssigem Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$.³ Ein genaueres Verständnis von Photoreaktionen setzt aber die Kenntnis der Mechanismen thermischer Reaktionen und Elektronenstrukturen der lichtempfindlichen Verbindungen voraus. Diese Voraussetzungen wurden für Obergangsmetallkomplexe erst vor etwa 20 Jahren erfüllt.

Systematische Untersuchungen zur Photochemie von Obergangsmetallkomplexen wurden bisher fast nur in Lösungen durchgeführt.⁴⁻⁶ Genauere Studien zur Photochemie dieser Verbindungs-klasse im festen Zustand gibt es kaum. In der Literatur sind

zwar viele Hinweise auf die Lichtempfindlichkeit fester Metallkomplexe zu finden. Sie beschränken sich aber auf qualitative Beobachtungen. Die Ursachen für den Mangel an detaillierten Untersuchungen sind wohl vor allem auf experimentelle Schwierigkeiten zurückzuführen. Beispielsweise ist es im Vergleich zu Lösungen im festen Zustand nicht so einfach, den zeitlichen Verlauf einer Photoreaktion quantitativ zu verfolgen. Quantenausbeutebestimmungen bereiten große Probleme. In vielen Fällen finden die Photoreaktionen wegen Innerfilter-Effekte nur in einer dünnen Schicht in unmittelbarer Nähe der Oberfläche statt.

Die Ergebnisse der Photochemie von Obergangsmetallkomplexen in Lösung haben in den letzten Jahren zu einem ziemlich guten Verständnis dieses Forschungsgebietes geführt. Leider lassen sich die dabei gewonnenen Erfahrungen nur bedingt auf Festkörper übertragen. Die Gründe dafür sind vielfältig. Im Unterschied zur Lösung ist die Beweglichkeit im festen Zustand stark eingeschränkt. Elektronische Wechselwirkungen zwischen den Gitterbausteinen und die Existenz von Fehlstellen (traps) sind von besonderer Bedeutung für die Lichtempfindlichkeit von Festkörpern. Trotzdem bietet die Photochemie in Lösung eine gute Basis, um auch die Photoreaktivität im festen Zustand zu verstehen. Daher sollen zunächst einige Grundzüge der Photochemie von Obergangsmetallkomplexen in Lösung erläutert werden. Die sich daran anschließende Übersicht über Photophänomene im festen Zustand ist nur eine kurze Einführung in dieses Gebiet. Die Auswahl der aufgeführten Beispiele ist recht willkürlich, aber scheint geeignet zu sein, die verschiedenen Reaktions-typen exemplarisch zu illustrieren. Für zusätzliche Informationen sei auf ältere Übersichtsartikel verwiesen.^{7,8}

PHOTOREAKTIVITÄT IN LÖSUNGEN⁴⁻⁶

In einfachen Fällen lässt die Elektronenverteilung von Obergangsmetallkomplexen im elektronisch angeregten Zustand eine direkte Beziehung zur beobachteten photochemischen Reaktion erkennen. Daher ist die Charakterisierung der reaktiven ange-

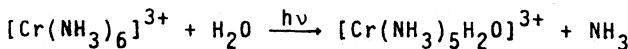
regten Zustände eine wichtige Voraussetzung zum Verständnis der Lichtempfindlichkeit. Bei organischen Verbindungen werden Elektronenübergänge häufig nach der Symmetrie der daran beteiligten Molekülorbitale klassifiziert (z. B. $\pi\pi^*$). Für Übergangsmetallkomplexe hat sich eine andere Einteilung bewährt. Im allgemeinen sind in den Komplexen die Bindungen zwischen Metall und Liganden ziemlich polar. Daraus folgt, daß die Molekülorbitale entweder überwiegend am Metall oder den Liganden lokalisiert sind. Die Klassifizierung erfolgt demnach entsprechend der Lokalisierung der am Elektronenübergang beteiligten Orbitale. Lichtabsorption in die zugehörigen Banden des Elektronenspektrums führt dann in vielen Fällen zu charakteristischen Photoreaktionen. Hier sollen nur die vier wichtigsten Anregungszustände kurz diskutiert werden. Daneben gibt es in Spezialfällen (z. B. mehrkernige Komplexe⁹, Komplexe mit verschiedenen Liganden¹⁰) noch andere angeregte Elektronenzustände, die für die Photoreaktivität verantwortlich sein können.

LIGANDENFELD-(LF) BZW. d-d-OBERGÄNGE

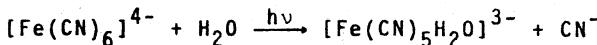
LF- bzw. d-d-Obergänge finden nur zwischen den d-Orbitalen des Metalls statt. Daher bleibt das Elektron während des Oberganges am Metall lokalisiert. Die Energiedifferenz zwischen diesen d-Orbitalen ist in Abhängigkeit von den Liganden ("spektrochemische Reihe") meistens recht klein. Dann liegen die LF-Banden im sichtbaren Spektralbereich und bestimmen die Farben vieler Komplexe.

Häufig ist das Akzeptororbital der LF-Obergänge antibindend in Bezug auf die Metall-Liganden-Bindung. Die LF-Anregung führt folglich zu einer Schwächung der Metall-Liganden-Bindung. Angelegte LF-Zustände lösen daher in vielen Fällen Ligandensubstitutionsreaktionen aus.

Beispielsweise führt die Bestrahlung einer wäßrigen Lösung von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ mit sichtbarem Licht in den Bereich der LF-Banden zum Austausch eines NH_3 -Liganden gegen Wasser:^{11,12}



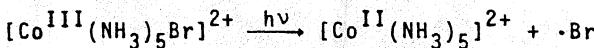
Ganz ähnlich unterliegt $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ einer Photoaquatisierung durch LF-Anregung ($\lambda > 300 \text{ nm}$):



Diesem Primärschritt schließen sich allerdings verschiedene Sekundärreaktionen an.⁴

CHARGE TRANSFER-(CT) OBERGÄNGE VOM LIGANDEN ZUM METALL (L→M)

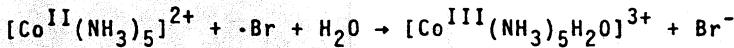
Lichtabsorption in L→M CT-Banden hat zur Folge, daß Elektronen von Ligandenorbitalen zu d-Orbitalen des Metalls übergehen. Die Elektronenverteilung in diesem angeregten Zustand spiegelt häufig die Primärproduktverteilung wieder. Die L→M CT-Anregung führt demnach zur Reduktion des Metalls und Oxidation des Liganden im photochemischen Primärschritt. Cobaltamminkomplexe sind typische Vertreter dieser Reaktionsart.^{4,13}



Zwei konkurrierende Sekundärreaktionen bestimmen die Bildung der stabilen Endprodukte.^{4,13,14} Der kinetisch außerordentlich labile Co(II)-Komplex zerfällt in wäßriger Lösung:



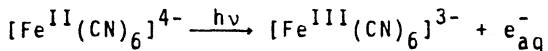
Damit konkurriert die Rückelektronenübertragung unter gleichzeitiger Besetzung der freien sechsten Koordinationsstelle durch ein Wassermolekül:



Die Folge ist eine Ligandensubstitution, die hier allerdings nicht durch angeregte LF-Zustände ausgelöst wird.

CT-OBERGÄNGE VOM METALL ZUM LIGANDEN (M→L)

Besitzen die Liganden leere (häufig π^*) Orbitale, können Elektronenübergänge von gefüllten d-Orbitalen des Metalls zu diesen Ligandenorbitalen stattfinden. Im angeregten Zustand ist das Metall oxidiert und der Ligand reduziert. Da Liganden schon im Grundzustand elektronenreich sind, können sie in der Regel nicht zu stabilen Produkten reduziert werden. Im photochemischen Primärschritt gibt der im angeregten Zustand reduziert vorliegende Ligand sein überschüssiges Elektron an die Umgebung d. h. an das Lösungsmittel ab. Die M→L CT-Anregung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($\lambda < 300 \text{ nm}$) führt dementsprechend zur Oxidation des Komplexes und Bildung solvatisierter (in Wasser: aquatisierter) Elektronen:^{15,16}



INTRALIGANDEN-(IL) OBERGÄNGE

Die Energien von Elektronenübergängen, die schon im freien Liganden auftreten, werden durch die Koordination etwas verändert. Bei einfachen Liganden wie etwa CN^- treten die IL-Absorptionsbanden im kurzweligen UV-Bereich auf. Im Komplex sind sie dann wegen der Oberlagerung mit anderen Banden kaum zu identifizieren. Kompliziertere Liganden können aber auch langwellige Absorptionen aufweisen. Dies gilt beispielsweise für Porphyrine, die durch ihr ausgedehntes π -Elektronensystem $\pi\pi^*$ -Obergänge bei niedrigen Energien besitzen.¹⁷ Das Porphyrin ist deshalb die chromophore Gruppe der Metalloporphyrine (z. B. Hämoglobin).

Typische Reaktionsarten lassen sich wegen der Vielfalt der Liganden nicht angeben. In einigen Fällen wird für den freien und komplexgebundenen Liganden die gleiche Photoreaktion beobachtet. Dies trifft etwa auf Stilbencarboxylat zu. Ähnlich wie das unsubstituierte Stilben unterliegt das Carboxylat auch einer trans-cis Photoisomerisierung. In modifizierter Weise

läuft diese Reaktion auch ab, wenn die IL-Banden der Komplexe $[M(NH_3)_5 \text{Stilbencarboxylat}]^{2+}$ mit M = Rh und Ir Licht absorbieren.¹⁸

ELEKTRONISCHE WECHSELWIRKUNG IM FESTEN ZUSTAND

Obergangsmetallverbindungen lassen sich nach dem Ausmaß der elektronischen Wechselwirkung im festen Zustand klassifizieren. Als einfaches experimentelles Kriterium kann das Absorptionspektrum dienen.

Molekulare Verbindungen liegen vor, wenn die einzelnen Komplex-einheiten miteinander keiner oder nur einer sehr geringen Wechselwirkung unterliegen. Dies trifft auf sehr viele Obergangsmetallkomplexe zu. In diesem Fall weisen die Verbindungen in verdünnten Lösungen und im festen Zustand das gleiche Elektronenabsorptionsspektrum auf. Als Beispiel sei hier $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ genannt. Die Wechselwirkung zwischen den oktaedrischen $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ionen ist auch im festen Zustand nur sehr klein.

Molekulare Verbindungen mit kooperativen Effekten sind weniger häufig. Im festen Zustand solcher Verbindungen lassen sich noch molekulare Eigenschaften erkennen. Im Absorptionsspektrum treten aber zusätzliche Banden auf, die durch die kooperative elektronische Wechselwirkung hervorgerufen werden. Die festen Tetracyanoplatinate gehören zu diesem Verbindungstyp. Während in verdünnten wäßrigen Lösungen quadratisch planare $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ -Molekülionen vorliegen, ordnen sich diese im festen Zustand zu Stapeln an. Die Platinionen bilden dabei eine eindimensionale Metallkette. Ist der Abstand zwischen den Platinionen innerhalb der Kette klein genug, führt die Wechselwirkung der Metallatome zu neuen Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralbereich.¹⁹

Im Berliner Blau $\text{Fe}^{III}_4[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ tritt ebenfalls eine kooperative Wechselwirkung auf. Im Kristall liegen oktaedrische $[\text{Fe}^{II}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Ionen vor, die über Fe^{3+} -Ionen verknüpft werden. Die blaue Farbe dieser Substanz geht auf Absorptionsbanden

zurück, die einem CT-Obergang von Fe(II) zu Fe(III) zugeordnet werden.²⁰

Schließlich gibt es eine große Zahl von Übergangsmetallverbindungen, die nicht als molekulare Systeme existieren. Die elektronische Wechselwirkung zwischen den einzelnen Komponenten ist offensichtlich so stark, daß die festen Stoffe keine molekularen Eigenschaften erkennen lassen. Viele binäre Halogenide und Chalcogenide wie etwa AgBr, ZnS und TiO₂ gehören dazu. Häufig handelt es sich um Halbleiter.

PHOTOCHEMIE IM FESTEN ZUSTAND

Zur Klassifizierung photochemischer Reaktionen von Übergangsmetallverbindungen im festen Zustand können verschiedene Kriterien herangezogen werden. Die Art der physikalischen Umgebung des photoreaktiven Zentrums ist ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal. Aber auch das Ausmaß der intermolekularen elektronischen Wechselwirkung dient zur Charakterisierung.

KRISTALLINE VERBINDUNGEN

Für alle Typen von kristallinen Übergangsmetallverbindungen - unabhängig von der Stärke der intermolekularen Wechselwirkung - wurden Photoreaktionen beobachtet. Allerdings überwiegen bei weitem die molekularen Komplexe. Durch die fixierten Gitterplätze ist die Beweglichkeit auf ein Minimum reduziert. Abgesehen von einigen wichtigen Ausnahmen (s. unten) finden keine Photoreaktionen statt, die eine rasche Diffusion von Molekülen oder Ionen über größere Distanzen erfordern. Bimolekulare Reaktionen sind selten und bleiben auf benachbarte Gitterplätze beschränkt. Selbst intramolekulare Photoreaktionen finden nicht statt, wenn sie größere geometrische Veränderungen voraussetzen.

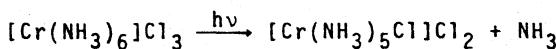
MOLEKULARE KOMPLEXE IM KRISTALLINEN ZUSTAND

Phasenübergänge.

Durch intermolekulare Photoreaktionen unter Beteiligung benach-

barter Gitterplätze oder durch intramolekulare photochemische Umlagerungen kann es in kristallinen Metallkomplexen zu Phasenübergängen kommen. Da in vielen Fällen wegen Innerfilter-Effekte die Photoreaktion nur in einer dünnen Schicht an der Oberfläche des Kristalls stattfindet, ist es häufig schwer, den Phasenwechsel nachzuweisen. In der folgenden Diskussion werden drei Beispiele beschrieben, in denen die Photoreaktionen durch unterschiedliche Anregungszustände (LF, L→M und M→L CT) ausgelöst werden.

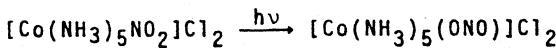
Die LF-Anregung von festem $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$ führt zur Photosubstitution eines NH_3 -Liganden durch ein benachbartes Chlorid-anion:²¹



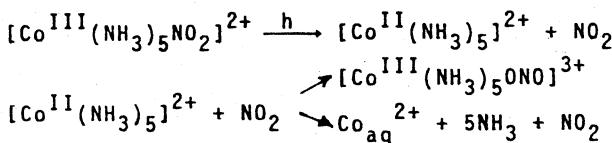
Dazu ganz analog wird in der festen Verbindung $[\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3]$ der zweizähnige Ligand Ethylen diamin (en) durch zwei Chlorid-ionen ersetzt:^{22,23}



Der feste Komplex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ unterliegt einer Bindungs-isomerisierung des über Stickstoff koordinierten Nitro- zum Nitritoliganden, wenn Licht in die L→M CT-Banden absorbiert wird:²⁴

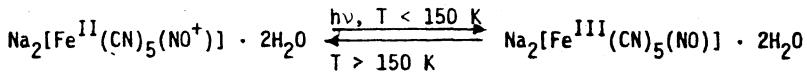


In wässriger Lösung konkurriert diese Reaktion mit dem Redoxzeraf fall nach folgendem Schema:²⁵



Das im photochemischen Primärschritt gebildete Co(II)-Komplexfragment ist kinetisch labil (s. auch oben: Photoreaktivität in Lösungen). Die Produktbildung erfolgt durch die Konkurrenz des Redoxzerfalls mit der Bindungsisomerisierung. Mit zunehmender Viskosität der Lösung erhöht sich der Anteil der Bindungsisomerisierung auf Kosten des Redoxzerfalls.²⁶ Im festen Zustand als Grenzfall größter Viskosität verhindern die fixierten Gitterplätze den Redoxzerfall vollständig, erlauben aber noch die Isomerisierung. Das Gitter ist offensichtlich weich genug, um eine Rotation des Liganden zu gestatten.

Die M \rightarrow L CT-Anregung ($\text{Fe}^{\text{II}} \xrightarrow{\text{hv}} \text{NO}^+$) von kristallinem $\text{Na}_2[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5(\text{NO})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit einem Argonlaser ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$) führt zur Bildung eines metastabilen Zustandes, der unterhalb von 150 K eine nahezu unbegrenzte Lebensdauer hat, aber bei höheren Temperaturen in den Grundzustand zurückkehrt.²⁷ Spektroskopische Daten (Raman, UV-VIS) weisen darauf hin, daß im metastabilen Zustand eine Elektronenverteilung vorliegt, die der des angeregten CT-Zustandes entspricht. Sollte dies zutreffen, müßte die Relaxation des ursprünglich angeregten CT-Zustandes mit einer ziemlich großen Verzerrung beim Phasenübergang verbunden sein. In diesem Fall könnte eine hohe Aktivierungsbarriere die Rückkehr in den Grundzustand bei tiefen Temperaturen verhindern:



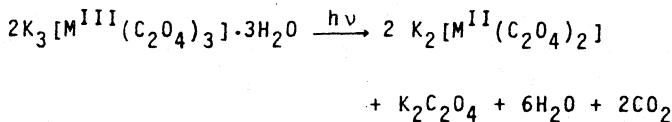
In diesem photochromen System könnte der seltene Fall einer Redoxisomerie vorliegen, wenn sich beide Formen nur durch die Lokalisierung eines Elektrons unterscheiden. Eine Strukturbestimmung der metastabilen Phase steht noch aus.

Zerstörung der Gitterstruktur.

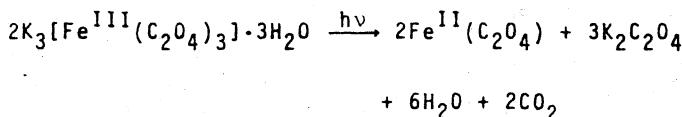
Neben den Phasenübergängen gibt es auch photochemische Veränderungen von molekularen Obergangsmetallkomplexen, bei denen die Gitterstrukturen zerstört werden und amorphe Photoprodukte entstehen. In diesen Fällen sind die Photoreaktionen offensichtlich mit Diffusionsprozessen verbunden, die durch die Bildung

gasförmiger Photoprodukte begünstigt werden. Insbesondere Photoredoxreaktionen, die zur Oxidation von Oxalat oder Azidliganden zu CO_2 oder N_2 führen, gehören vermutlich zu diesem Reaktionstyp.

Die L-M CT-Anregung von festem $\text{K}_3[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Co}$ und Mn löst eine solche Photoredoxreaktion gemäß folgender Stöchiometrie aus:^{28,29,30}



Eine ganz ähnliche Reaktion findet bei der Bestrahlung des entsprechenden Eisenkomplexes im festen Zustand statt:³¹



Die L-M CT-Anregung von festem $(\text{NR}_4)[\text{Au}(\text{N}_3)_2]$ mit kurzwelligem Licht ($\lambda < 280 \text{ nm}$) führt zur Abscheidung von metallischem Gold:³²

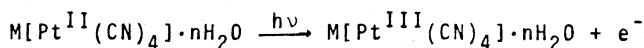


Da die drei hier beschriebenen Photoreaktionen mit Diffusionsprozessen verbunden sind, finden sie auch in Lösung statt.

MOLEKULARE KOMPLEXE MIT KOOPERATIVEN EFFEKten IM KRISTALLINEN ZUSTAND

Photochemische Reaktionen von molekularen Komplexen, die im festen Zustand kooperative Effekte zeigen, wurden kürzlich beobachtet. Einkristalle der Tetracyanoplattinate $\text{M}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit den Erdalkalikationen $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba werden durch Laseranregung ($\lambda = 488 \text{ nm}$) bei 1.7 K photochemisch verändert.³³ Spektroskopische Untersuchungen des Photoproduktes weisen darauf

hin, daß die Bestrahlung zu einer Photooxidation der Komplexe nach folgender Gleichung führt:



Die Photoreaktion wird dabei nicht durch Anregung der molekularen Komponenten $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ ausgelöst. Die Lichtempfindlichkeit geht auf Absorptionsbanden zurück, die durch die Wechselwirkung der Metallatome innerhalb der Platin-Kette (s. auch oben: Elektronische Wechselwirkung im festen Zustand) hervorgerufen werden. Die angegebene Stöchiometrie der Photoreaktion ist nur bedingt richtig. Offensichtlich wird die gesamte Platin-Kette, die formal Pt(II)-Ionen enthält, partiell oxidiert. Die freigesetzten Elektronen befinden sich vermutlich auf Zwischen-gitterplätzen, unter Umständen von Kristallwassermolekülen umgeben. Solvatisierte Elektronen sind unter den experimentellen Bedingungen sicher stabil. Durch Erwärmung oder langwellige Bestrahlung mit grünem Licht geht das Photoprodukt reversibel in den Ausgangszustand zurück. Daher liegt hier ein einfach- bzw. doppelt-photochromes System vor. Die Rückkehr durch Erwärmung ist mit einer Thermolumineszenz verbunden.

FESTKÖRPER OHNE MOLEKULARE EIGENSCHAFTEN

Zu den Übergangsmetallverbindungen, die keine molekularen Eigenschaften aufweisen, zählt beispielsweise Silberbromid. Die Photochemie des photographischen Prozesses übersteigt allerdings den Rahmen dieser kurzen Übersicht.

MOLEKULARE KOMPLEXE IN STARREN MATRIZEN

Obwohl dies nicht zum festen Zustand im engeren Sinne gehört, soll hier auch die Photochemie von molekularen Komplexen in starren Medien kurz diskutiert werden. Dabei liegen die Übergangsmetallkomplexe in molekularer Verteilung in einer hochviskosen Umgebung vor. Die Diffusion ist stark eingeschränkt, während die Moleküle eine größere Flexibilität als im Kristall besitzen. Bimolekulare Photoreaktion unter Beteiligung der

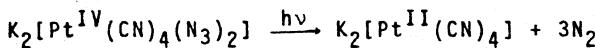
Matrix finden häufig statt. Intramolekulare Umlagerungen können offensichtlich ziemlich ungehindert ablaufen.

Tieftemperaturgläser.

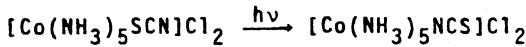
Photolyse in Tieftemperaturgläsern organischer aber auch anorganischer (z. B. H_2SO_4) Lösungsmittel werden häufig in Ergänzung zur Photochemie in Lösungen bei Raumtemperatur durchgeführt und sollen daher hier nicht näher diskutiert werden. Zwischenprodukte intramolekularer Photoreaktionen, die bei Raumtemperatur rasch weiterreagieren, sind bei tiefen Temperaturen oft stabil und lassen sich dann spektroskopisch identifizieren. Dies gilt beispielsweise sogar für Wasserstoff^{34,35} oder Stickstoffatome^{36,37} als primäre Photoprodukte.

Alkalihalogenid-Preßlinge.

Die intramolekulare Photoredoxreaktion von $K_2[Pt(CN)_4(N_3)_2]$, die durch $L \rightarrow M$ CT-Anregung ausgelöst wird, verläuft in KBr-Preßlingen³⁸ völlig analog zur Photolyse in wässriger Lösung:^{36,37}



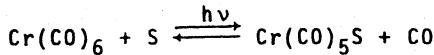
Lichtabsorption in die CT-Banden von $[Co(NH_3)_5SCN]Cl_2$ in KBr führt zur Bindungsisomerisierung:³⁹



In Lösung wird diese Reaktion von der Photoredoxzersetzung begleitet.^{40,41}

Polymere.

Die Photodissociation von Chromhexacarbonyl in Methylmethacrylat-Polymeren ist schon ziemlich lange bekannt.⁴² Angeregte LF-Zustände sind für diesen Prozess verantwortlich.^{6,43}

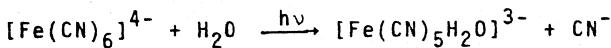


Der abgespaltene CO-Ligand wird vermutlich durch eine funktionelle Gruppe (S) des Polymeren ersetzt. Da das abdissozierte CO

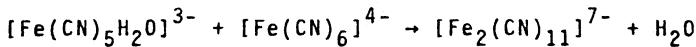
in der Matrix gelöst bleibt, findet eine thermische Rückbildung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ statt. Es handelt sich dabei um ein photochromes System, da die Photolyse mit einem Farbwechsel von farblos nach gelb verbunden ist.

Gelatine.

Wie schon diskutiert wurde, führt die LF-Anregung von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ in wässriger Lösung zu einer Photoaquatisierung im photochemischen Primärschritt⁴:



In einem komplizierten Reaktionsverlauf schließen sich daran verschiedene Sekundärreaktionen an. Dazu gehört auch die Bildung mehrkerniger Komplexe:



Diese bimolekulare Reaktion, die eine Diffusion erfordert, wird in einem starren bzw. hochviskosen Medium wie etwa 10 %ige wässrige Gelatine vollständig unterdrückt.⁴⁴

MOLEKULARE KOMPLEXE ADSORBIERT AN OBERFLÄCHEN INERTER TRÄGER

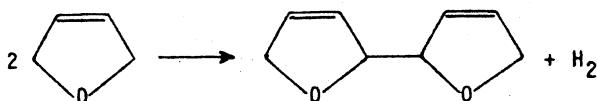
Viele Metallkomplexe, die in Lösung oder zumindest in hochviskosen Medien intramolekularen Photoreaktionen unterliegen, sind auch lichtempfindlich, wenn sie auf Oberflächen inerter Träger adsorbiert sind. Geeignete Trägermaterialien sind Kieselgel (SiO_2), Al_2O_3 oder sogar Zellulose in Form von Filterpapier. Ein einfacher Test besteht darin, Filterpapier mit Lösungen zu tränken, dann zu trocknen und das trockene Papier dem Licht auszusetzen. Unter diesen Bedingungen erwiesen sich etliche Metallkomplexe wie etwa $(\text{NR}_4)[\text{Au}(\text{N}_3)_4]$, $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ und $\text{K}_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ als lichtempfindlich.⁴⁵

GRENZFLÄCHE FEST/FLOSSIG

Eine ganze Reihe photochemischer Reaktionen von Übergangsmetall-

verbindungen finden an der Grenzfläche fest/flüssig statt. Die Diskussion soll auf solche Fälle beschränkt bleiben, in denen der Festkörper bestrahlt wird, aber die flüssige Phase an der Photoreaktion beteiligt ist. Dazu gehören etwa die Auflösung von kolloidalen Eisenoxiden durch Photoreduktion⁴⁶ und die anodische Photozersetzung von Halbleitern wie CdS in wässriger Lösung⁴⁷. In diesen Beispielen wird der Festkörper unmittelbar photochemisch verändert. Davon abgesehen gibt es Fälle, in denen das feste Material zwar auch das Licht absorbiert, aber die photochemische Veränderung ausschließlich in der Lösung stattfindet. Bei dieser heterogenen Sensibilisierung kann es sich um Energie- oder Elektronentransfer zwischen dem angeregten Festkörper und in der flüssigen Phase gelösten Molekülen handeln. Elektronentransfer unter Beteiligung elektronisch angeregter Halbleiter in kolloidaler Verteilung scheint dabei von besonderer Bedeutung zu sein. Die Photoelektrochemie⁴⁷ und einige Systeme zur lichtinduzierten Wasserspaltung⁴⁸ gehören in diesen Bereich. Aber auch Möglichkeiten für Anwendungen in der organischen Synthese ergeben sich aus diesem Reaktionstyp.⁴⁹

Kürzlich wurde erstmals eine präparativ nützliche C-C-Verknüpfung beobachtet, die von einem elektronisch angeregten Halbleiter katalysiert wurde.^{50,51} Die Bestrahlung von kolloidalem Zinksulfid mit UV-Licht ($\lambda = 300 \text{ nm}$) in Lösungen von 2,5-Dehydrofuran und Wasser führt mit einer Quantenausbeute von etwa 0.1 zu folgender Photoreaktion:



Neben dem 2,2'-Dimeren werden noch andere Isomere gebildet. Auch Tetrahydrofuran unterliegt in wässriger Lösung dieser Dehydrodimerisierung. Die Photoreaktion ist außerordentlich selektiv. Den Furanen verwandte Sechsringe sind dieser Reaktion nicht zugänglich. Indizien weisen darauf hin, daß im Primärprozess der angeregte Halbleiter an Elektrontransferreaktionen beteiligt ist. Aus dem Leitungsband von ZnS werden zunächst

Elektronen an Wasser abgegeben, während das Valenzband Elektronen von Molekülen des zyklischen Äthers aufnimmt. Die Selektivität der Photoreaktion hängt vermutlich damit zusammen, daß die Substrate oder Zwischenprodukte auf der Oberfläche des Halbleiters adsorbiert werden.

LITERATUR

- 1 R. Porret, Schw. J. 17, 263 (1816)
- 2 J. Döbereiner, Schw. J. 62, 90 (1831)
- 3 O. Warburg, E. Negelein, Biochem. Z. 204, 495 (1929)
- 4 V. Balzani, V. Carassiti, "Photochemistry of Coordination Compounds", Academic Press, New York, 1970
- 5 A. W. Adamson, P. D. Fleischauer, Herausg., "Concepts of Inorganic Photochemistry", Wiley, New York, 1975
- 6 G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, "Organometallic Photochemistry", Academic Press, New York, 1979
- 7 Ref. 4, Kapitel 18
- 8 Ref. 5, Kapitel 9
- 9 A. Vogler, H. Kunkely, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 79, 83 und 301 (1975)
- 10 A. Vogler, H. Kunkely, J. Am. Chem. Soc. 103, 1559 (1981)
- 11 E.E. Wegner, A. W. Adamson, J. Am. Chem. Soc. 88, 394 (1966)
- 12 E. Zinato in Ref. 5, Kapitel 4
- 13 J. F. Endicott in Ref. 5, Kapitel 3
- 14 A. W. Adamson, Disc. Faraday Soc., 29, 163 (1960)
- 15 W. L. Waltz, A. W. Adamson, J. Phys. Chem. 73, 4250 (1969)
- 16 O. Kalisky, M. Shirom, J. Photochem. 7, 215 (1977) und dort zit. Lit.
- 17 M. Gouterman in "The Porphyrins", D. Dolphin, Herausg., Academic Press, New York, Vol. III, Kapitel 1
- 18 A. Vogler, A. Kern, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 500 (1979)
- 19 H. Yersin, G. Gliemann, Ann. NY. Acad. Sci. 313, 539 (1978)
- 20 A. Ludi in "Mixed-Valence Compounds", D. B. Brown, Herausg., D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1980, S. 25
- 21 D. Berman, G. Bokerman, R. W. Parry, Inorg. Syntheses 10, 41 (1967)
- 22 C. H. Stemberidge, W. W. Wendlandt, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 129 (1965)

- 23 G. Sartori, F. Castelli, E. Cervone, *Gazz. Chim. Ital.* 101, 32 (1971)
- 24 W. W. Wendlandt, J. H. Woodlock, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 259 (1965)
- 25 V. Balzani, R. Ballardini, N. Sabbatini, L. Moggi, *Inorg. Chem.* 7, 1398 (1968)
- 26 F. Scandola, C. Bartocci, M. A. Scandola, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7898 (1973)
- 27 T. Woike, W. Krasser, P. S. Bechthold, S. Hayssühl, *Solid State Commun.* 45, 499 und 503 (1983)
- 28 W. W. Wendlandt, E. L. Simmons, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 2317 und 2325 (1965)
- 29 A. C. Sarma, A. Fenertz, S. T. Spees, *J. Phys. Chem.* 74, 4598 (1970)
- 30 H. E. Spencer, *J. Phys. Chem.* 73, 2316 (1969)
- 31 W. W. Wendlandt, E. L. Simmons, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 2420 (1966)
- 32 H. Kunkely, unveröffentl. Ergebnisse
- 33 W. A. Pfab, V. Gerhardt, *Proc. Int. Conf. Luminescence*, Madison 1984; *J. Luminescence*, in the press
- 34 F. S. Dainton, F. T. Jones, *Trans. Faraday Soc.* 61, 1681 (1965)
- 35 P. N. Moorthy, J. J. Weiss, *J. Chem. Phys.* 42, 3121 (1965)
- 36 A. Vogler, A. Kern, J. Hüttermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 524 (1978)
- 37 A. Vogler, A. Kern, B. Fußeder, *Z. Naturforsch.* 33b, 1352 (1978)
- 38 A. Kern, *Dissertation, Universität Regensburg* 1978
- 39 D. A. Buckingham, I. I. Creaser, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* 9, 655 (1970)
- 40 A. Vogler, H. Kunkely, *Inorg. Chim. Acta* 14, 247 (1975)
- 41 M. Orhanovic, N. Sutin, *Inorg. Chem.* 16, 550 (1977)
- 42 A. G. Massey, L. E. Orgel, *Nature* 191, 1387 (1961)
- 43 A. Vogler, in Ref. 5, Kapitel 6
- 44 H. Kunkely, unveröffentl.
- 45 H. Kunkely, unveröffentl.
- 46 T. D. Waite, T. M. M. Morel, unveröffentl.
- 47 M. S. Wrighton, *Acc. Chem. Res.* 12, 303 (1979)

- 48 M. Grätzel, K. Kalyanasundaram, J. Kiwi, Structure and Bonding 49, 37 (1982)
- 49 M. A. Fox, Acc. Chem. Res. 16, 314 (1983)
- 50 J. Bücheler, N. Zeng, H. Kisch, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 21, 791 (1982)
- 51 N. Zeng, J. Bücheler, H. Kisch, Proc. 5. Int. Conf. Photo-chem. Conversion and Storage of Solar Energy, Osaka, 1984.