

## Direkter spektroskopischer Nachweis eines bisher nicht faßbaren „zwitterionischen“ angeregten Zustands

Lutz H. Gade\*

Die direkte experimentelle Untermauerung eines theoretischen naturwissenschaftlichen Konzepts erfolgt mitunter in einem Gebiet, für das es ursprünglich nicht formuliert wurde. Der hier vorgestellte Fall ist die einfachste Situation der chemischen Bindungstheorie, die Wechselwirkung von zwei Elektronen in einem Paar schwach gekoppelter Atomorbitale. Bereits 1932 veröffentlichte Mulliken die MO-Analyse der  $\pi$ -Orbital-Mannigfaltigkeit im verdrillten Ethylen<sup>[1]</sup> und wenige Jahre später die damit verwandte elektronische Struktur der  $\sigma$ -Mannigfaltigkeit in „gestrecktem“ Diwasserstoff (d. h. einem Wasserstoffmolekül, in dem der interatomare Abstand signifikant über dem Gleichgewichtsabstand liegt)<sup>[2]</sup>. Diese Systeme sind durch vier elektronische Zustände gekennzeichnet (Abb. 1): zwei energetisch niedrig liegende „diradikalische“ Zustände (Singulett und Triplet) mit den Elektronen in unterschiedlichen Orbitalen sowie zwei höherenergetische „zwitterionische“ Singulettzustände<sup>[3]</sup>. Letztere werden durch die symmetrische bzw. antisymmetrische Linearkombination von Wellenfunktionen beschrieben, die jeweils die Paarung beider Elektronen einem der beiden Atomorbitale repräsentieren. Es sollte beachtet werden, daß diese zwitterionischen Zustände in homosymmetrischen Molekülen kein Dipolmoment aufweisen. Die Tatsache, daß einer dieser Zustände den Grundzustand eines realen Zwitterions beschreiben würde, ist der Grund für die möglicherweise irreführende Terminologie. Wird jedoch ein solcher Zustand in einer polaren Umgebung (Lösungsmittel) erzeugt, kann er „spontaner Polarisation“ unterliegen und zwitterionische Reaktivität zeigen.

Während in den vergangenen Jahrzehnten die diradikalischen Zustände intensiv untersucht wurden und die Grundlage für die theoretische Beschreibung der weitgefächerten organischen Diradikalchemie bildeten, erwiesen sich die zwitterionischen Zustände als sehr viel schwieriger faßbar (obwohl sie z. B. zur Erklärung der Photoisomerisierung und Cyclisierung von 1,3-Dienen herangezogen wurden<sup>[4]</sup>). Untersuchungen über die Lösungsmittel- und Substituenteneinflüsse auf die Lebensdauer photochemischer Intermediate bei der  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung von Alkenen haben indirekte Hinweise auf ihre Existenz geliefert<sup>[5]</sup>. Ihre direkte Beobachtung ist allerdings bis dato an keinem dieser Systeme geglückt. Die kurze Lebensdauer des Zustands schwacher Kopplung bei der Streckung von Einfach- oder der Verdrillung von Doppelbindungen (in Isomerisierungen) ist der Hauptgrund für diese Situation.

D. G. Nocera und Mitarbeiter haben nun über die direkte spektroskopische Beobachtung der zwitterionischen Zustände in einem schwach gekoppelten Zwei-Elektronen-zwei-Orbitalsystem berichtet<sup>[6]</sup>. Als Gegenstand ihrer Untersuchungen wählten sie den Zweikernkomplex mit Metall-Metall-Vierfachbindung **2**, der erstmals im Arbeitskreis von F. A. Cotton syn-

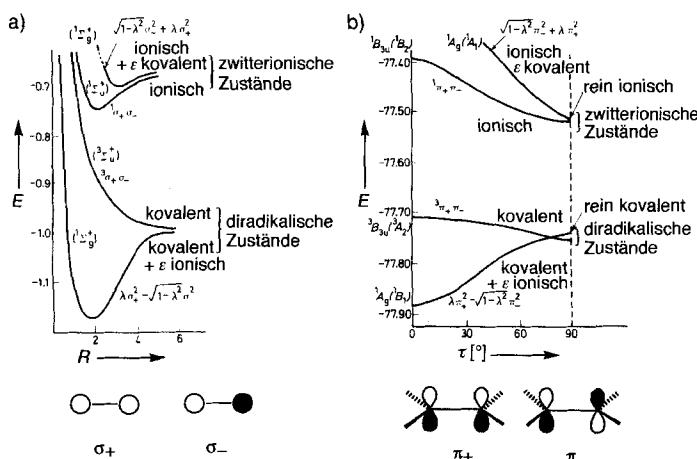
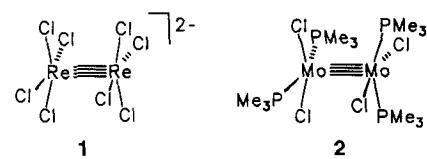


Abb. 1. Die vier elektronischen Zustände der  $\sigma(1s)$ - und  $\pi(2p)$ -Mannigfaltigkeiten in  $\text{H}_2$  bzw. Ethylen. a) „Streckung“ von  $\text{H}_2$ , VB-Beschreibung der vier Zustände (Atomorbital auf A und B lokalisiert):  $1\Sigma_g^+ = [1s(A)1s(B)]$ ,  $3\Sigma_g^+ = [3s(A)1s(B)]$ ,  $1\Sigma_g^+ = [1s(A)1s(A) - 1s(B)1s(B)]$ ,  $1\Sigma_g^+ = [1s(A)1s(A) + 1s(B)1s(B)]$ . b) „Verdrillung“ von  $\text{C}_2\text{H}_4$ . In schwach gekoppelten Systemen ( $\text{H}_2$  bei  $R > 4 a_0$ ; Verdrillungswinkel  $\tau$  in  $\text{C}_2\text{H}_4 \approx 90^\circ$ ) kann den vier Zuständen eindeutig zwitterionischer oder diradikalischer Charakter zugeschrieben werden (nach Lit. [3a]).  $E$  in Hartree,  $R$  in  $a_0$ .

[\*] Dr. L. H. Gade  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-97074 Würzburg  
Telefax: Int. + 931/888-4605



thetisiert und charakterisiert worden war<sup>[7]</sup>. Wodurch zeichnet sich gerade diese Verbindung als Studienobjekt für die genannten zwitterionischen Zustände aus? Zunächst einmal haben Systeme mit Vierfachbindungen ein Paar schwach gekoppelter Or-

bitale gewissermaßen „eingebaut“: die  $\delta$ - und  $\delta^*$ -Molekülorbitale, die sich von den  $d_{xy}$ -Metallorbitalen ableiten. Ihre räumliche Anordnung ist durch die wesentlich stärkeren  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen fixiert, wodurch der Zustand schwacher Kopplung erhalten bleibt. Des weiteren „fixieren“ die sterisch relativ anspruchsvollen  $\text{PMe}_3$ -Liganden das System in seiner Grundzustandskonformation und damit auch die  $d_{xy}$ -Orbitalorientierung. Durch die Wahl des  $\text{PMe}_3$ -substituierten Komplexes werden experimentelle Komplikationen, die aus der Rotation um die Metall-Metall-Achse in einem angeregten Zustand des Systems (wie bei  $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$  1 in Lösung gefunden) resultieren, vermieden. Schließlich lieferten frühere Arbeiten aus den Arbeitsgruppen von H. B. Gray<sup>[8]</sup>, F. A. Cotton<sup>[9]</sup> und anderen<sup>[10, 11]</sup> nicht nur eine zuverlässige Zuordnung der relevanten Banden in den UV/Vis-Absorptions- sowie Emissionsspektren einer ganzen Reihe derartiger Verbindungen, sondern verließen auch parallel zur theoretischen Untersuchung der elektronischen Struktur<sup>[\*]</sup> dieser Systeme<sup>[12]</sup>.

Abbildung 2 zeigt ein qualitatives Energieniveauschema mit den vier Zuständen der  $\delta$ -Mannigfaltigkeit von  $M \equiv$  Komplexen mit  $D_{4h}$ -Symmetry ( $D_{2d}$  im Falle von **2**). Der energetische Abstand zwischen dem Grundzustand  $1^1A_{1g}$  ( $1^1A_1$ ) und dem Tripletzustand  $^3A_{2u}$  ( $^3B_2$ ) in **2** wurde durch Extrapolation aus magnetischen Messungen erhalten<sup>[15]</sup> sowie durch eine elegante Anwendung der paramagnetischen  $^{31}P$ -NMR-Spektroskopie

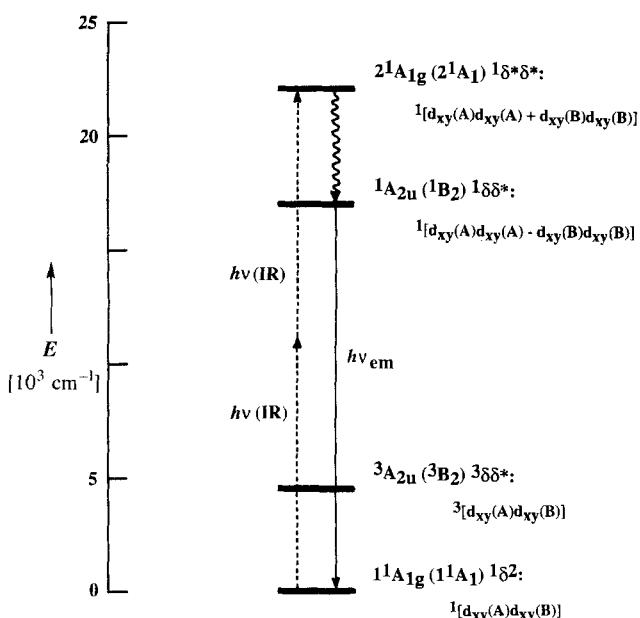
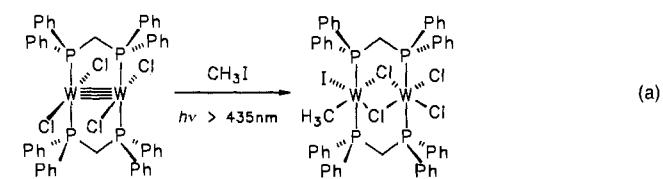


Abb. 2. Qualitatives Energieniveaudiagramm der  $\delta$ - $\delta^*$ -Mannigfaltigkeit auf der Basis eines VB-Modells (Atomorbitale auf den beiden Metallatomen A und B lokalisiert). Diese Zustände sind durch ihre Symmetrierassen in den Punktgruppen  $D_{4h}$  und  $D_{2d}$  gekennzeichnet (letztere in Klammern). Zweiphotonenanregung (durch Absorption von zwei Photonen aus dem nahen IR-Frequenzbereich) in den zwittrionischen  $2^1A_{1g}(2^1A_1)$ -Zustand und der Übergang in den emittierenden  $1^1A_{2u}(1^1B_2)$ -Zustand angedeutet. Die rote Fluoreszenz ( $h\nu_{em}$ ) aus diesem Zustand wurde in einem Zweiphotonenanregungs-Fluoreszenz-Experiment detektiert (nach Lit. [6]).

- [\*] Es sollte an dieser Stelle erwähnt werden, daß ein „Isolated- $\delta$ - $\delta^*$ -manifold“-Modell für eine *quantitative* theoretische Beschreibung der  $\delta/\delta^*$ -Photochemie dieser Systeme ungeeignet ist, wie kürzlich von Bursten and Clayton gezeigt wurde [13] (und vor ihnen bereits von anderen [14]). Diese vereinfachte Sichtweise sollte daher lediglich als praktische Näherung für die chemische Bindung in Zweikernkomplexen mit Metall-Metall-Vierfachbindung angesehen werden. Genaue Rechnungen, wie sie in Lit. [12] präsentiert wurden, berücksichtigen Konfigurationswechselwirkung mit Zuständen außerhalb der  $\delta$ - $\delta^*$ -Mannigfaltigkeit.

auf eine Reihe verwandter Systeme<sup>[16]</sup>. Die niederfrequente Bande im UV/Vis-Absorptionsspektrum vierfachgebundener Zweikernkomplexe entspricht der Dipol-erlaubten Anregung in den zwitterionischen  ${}^1\text{A}_{2u}$ ( ${}^1\text{B}_2$ )-Zustand. In sterisch fixierten Komplexen wie **2** ist die Relaxation in einen verdrillten angeregten Singulettzustand (wie bei **1**) kein möglicher Reaktionskanal; der  ${}^1\text{A}_{2u}$ ( ${}^1\text{B}_2$ )-Zustand zeigt daher instantane und intensive Emission. Der zweite zwitterionische Zustand läßt sich näherungsweise durch eine  $(\delta^*)^2$ -Konfiguration repräsentieren [wobei Konfigurationswechselwirkung mit dem Grundzustand  ${}^1\text{A}_{1g}$ ( ${}^1\text{A}_1$ ) vernachlässigt wird] und ist daher nach den Auswahlregeln für Einphotonen-Dipolübergänge verboten. Nocera und Mitarbeiter konnten nun diesen Zustand in **2** mit Hilfe der Zweiphotonenanregungs-Fluoreszenzspektroskopie lokalisieren. Nach der Anregung in den  ${}^2\text{A}_1$ -Zustand unterliegt das System einem Übergang nach  ${}^1\text{B}_2$ ; die Emission von diesem Zustand aus wird dann detektiert. Daß der primäre angeregte Zustand in der Tat durch einen Zweiphotonenübergang populiert wird, beweist die quadratische Abhängigkeit der Fluoreszenzintensität von der Intensität der Anregungsstrahlung<sup>[17]</sup>. Das Polarisationsverhältnis ( $\Omega = I_{\text{circ}}/I_{\text{lin}} < 1$ ; circ/lin = zirkular bzw. linear polarisierte Strahlung) des Fluoreszenzspektrums deutet darüber hinaus darauf hin, daß der angeregte Zustand die Symmetrierasse  ${}^1\text{A}_1$  hat<sup>[18]</sup>, wie für den zweiten zwitterionischen Zustand des untersuchten Systems zu erwarten ist. Die im Vergleich zur  ${}^1\text{B}_2$ - ${}^1\text{A}_1$ -Lücke ( $17100\text{ cm}^{-1}$ ) kleine  ${}^2\text{A}_1$ - ${}^1\text{B}_2$ -Energielücke von  $4800\text{ cm}^{-1}$  deutet auf einen erheblichen ionischen Charakter des zweifach angeregten Zustands  ${}^2\text{A}_1$  hin (Nocera et al. geben einen Schätzwert von 68% an). Mit der Lokalisierung beider zwitterionischen Zustände in der  $\delta/\delta^*$ -Mannigfaltigkeit von **2** ist nunmehr erstmals die durch vier Zustände charakterisierte elektronische Struktur eines schwach gekoppelten Zwei-Elektronen-zwei-Orbitale-Systems experimentell bewiesen worden.

Worin liegt die Bedeutung dieser Entdeckung über die experimentelle Absicherung eines chemischen Bindungsmodells aus der Frühzeit der Quantenchemie hinaus? Für den anorganischen Photochemiker ergeben sich neue Perspektiven im Zusammenhang mit der potentiellen Photoreaktivität der Metall-Metall-Vierfachbindung. Die Paarung zweier Elektronen auf einem Metallzentrum und zweier „Löcher“ auf dem benachbarten kann die Grundlage für Mehrelektronenreakтивität bilden. Jüngere Untersuchungen der gleichen Arbeitsgruppe zu dieser Thematik ergaben erste Hinweise auf ein solches Reaktionsverhalten, z.B. die Zweiselektronen-Photoreduktion von  $\text{CH}_3\text{I}$  durch  $[\text{W}(\text{dpmm})_2\text{Cl}_4]^{19}$   $[\text{G}]$ , (a).



Diese jüngste Entwicklung hat deutlich gemacht, daß die Metall-Metall-Vierfachbindung auch drei Jahrzehnte nach ihrer Entdeckung durch F. A. Cotton et al.<sup>[20]</sup> nichts von ihrer Faszination verloren hat.

**Stichworte:** Fluoreszenzspektroskopie · Metall-Metall-Mehr-fachbindungen · Photochemie · Zwitterionische Zustände

- [1] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1932**, *41*, 751.  
 [2] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.* **1936**, *50*, 1028.  
 [3] a) L. Salem, C. Rowland, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 86; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 92; b) W. G. Dauben, L. Salem, N. J. Turro, *Acc. Chem. Res.* **1975**, *8*, 41; c) L. Salem, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 317; d) V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, J. Michl, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 170.  
 [4] W. G. Dauben, M. S. Kellogg, J. I. Seeman, N. D. Vietmeyer, P. H. Wendschuh, *Pure Appl. Chem.* **1973**, *33*, 197, zit. Lit.; siehe auch: N. J. Turro, *Modern Molecular Photochemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1991.  
 [5] C. L. Schilling, E. F. Hilinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2296; J. Morais, J. Ma, M. B. Zimmt, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 3885; J. Ma, M. B. Zimmt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9723.  
 [6] D. S. Engebretson, J. M. Zaleski, G. E. Leroi, D. G. Nocera, *Science* **1994**, *265*, 759.  
 [7] F. A. Cotton, M. W. Extine, T. R. Felthouse, B. W. S. Kolthammer, D. G. Lay, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4040.  
 [8] W. C. Troplier, H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 233; Beispiele: C. D. Cowman, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8177; M. D. Hopkins, H. B. Gray, *ibid.* **1984**, *106*, 2468; M. D. Hopkins, H. B. Gray, V. M. Miskowski, *Polyhedron* **1987**, *4*, 705; V. M. Miskowski, H. B. Gray, M. D. Hopkins, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2085.  
 [9] F. A. Cotton, P. E. Fanwick, L. D. Gage, B. Kalbacher, D. S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5642; P. E. Fanwick, D. S. Martin, F. A. Cotton, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2103.  
 [10] J. R. Winkler, D. G. Nocera, T. L. Netzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4451; H. W. Huang, D. S. Martin, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 96.  
 [11] Eine vollständige Übersicht bietet: F. A. Cotton, R. A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2. Aufl., Clarendon Press, Oxford, 1993, Kap. 10.  
 [12] P. J. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7007; F. A. Cotton, X. Feng, *ibid.* **1993**, *115*, 1074.  
 [13] B. E. Bursten, T. W. Clayton, Jr., *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 157.  
 [14] L. Noddeman, J. G. Norman, Jr., *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 4903; W. C. Troplier, *J. Chem. Ed.* **1980**, *57*, 424; B. E. Bursten, D. L. Clark, *Polyhedron* **1987**, *6*, 695.  
 [15] M. D. Hopkins, T. C. Zietlow, V. M. Miskowski, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 510.  
 [16] F. A. Cotton, J. L. Eglin, B. Hong, C. A. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4915; *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2104.  
 [17] S. H. Lin, Y. Fujimura, H. J. Neusser, E. W. Schlag, *Multiphoton Spectroscopy of Molecules*, Academic Press, Orlando, FL, USA, **1984**, Kap. 4.  
 [18] P. R. Monson, W. M. McClain, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 29; W. M. McClain, *ibid.* **1971**, *55*, 2789; M. A. Nascimento, *Chem. Phys.* **1983**, *74*, 51.  
 [19] C. M. Partigianoni, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2033; siehe auch: D. G. Nocera, *J. Cluster Sci.* **1994**, *5*, 185; C. M. Partigianoni, I.-J. Chang, D. G. Nocera, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *97*, 105.  
 [20] F. A. Cotton, N. F. Curtis, C. B. Harris, B. F. G. Johnson, S. J. Lippard, J. T. Mague, W. R. Robinson, J. S. Wood, *Science* **1964**, *145*, 1305.

## Konische Durchdringungen und der Mechanismus von Singulett-Photoreaktionen

Martin Klessinger\*

Der Reaktionsweg einer nichtadiabatischen Photoreaktion beginnt auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes ( $S_1$ ) im Franck-Condon-Bereich oder bei einem spektroskopischen Minimum des Eduktes und endet auf der Grundzustandsfläche ( $S_0$ )

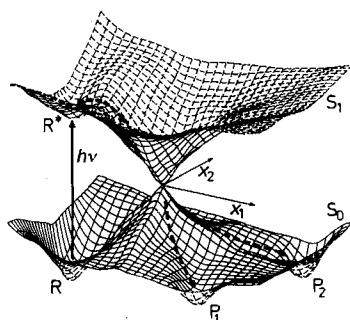


Abb. 1. Schematische Darstellung der Potentialflächen des Grundzustandes ( $S_0$ ) und des angeregten Zustandes ( $S_1$ ) des Reaktanten R einer nichtadiabatischen Photoreaktion. Je nachdem wie die klassischen Trajektorien in den Bereich der konischen Durchdringung eintreten, können auf der  $S_0$ -Fläche unterschiedliche Täler erreicht werden, die zu den Produkten  $P_1$  oder  $P_2$  führen.

zeigte sich jedoch, daß bei einer Vielzahl anorganischer<sup>[12]</sup> und organischer Systeme<sup>[13]</sup> echte Kreuzungen von Potentialflächen

beim Gleichgewichtsmimum des Produktes. Die beiden Teilschritte auf der  $S_1$ - und der  $S_0$ -Fläche sind durch einen Reaktionstrichter (funnel)<sup>[14]</sup> verknüpft, der einen strahlungslosen Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand ermöglicht (Abb. 1). Lange Zeit wurde angenommen, daß die Kreuzung (Berührungen) der Potentialflächen im Bereich des Trichters zumindest schwach vermieden ist.

In den letzten Jahren

auftreten, die als konische Durchdringungen<sup>[14]</sup> bezeichnet werden. Heute muß man davon ausgehen, daß die meisten nichtadiabatischen Singulett-Photoreaktionen über solche konischen Durchdringungen verlaufen.

Eine konische Durchdringung läßt sich wie folgt definieren: Trägt man die Energie gegen die  $F$  Kernkoordinaten ( $F = 3N - 6$ ) auf, so schneiden sich zwei Zustände, selbst wenn sie die gleiche Symmetrie haben, entlang einer ( $F-2$ )-dimensionalen Hyperlinie<sup>[5]</sup>. Während die Energien beider Zustände für jeden Punkt dieses ( $F-2$ )-dimensionalen Durchschneidungsraumes gleich sind, hebt eine Bewegung entlang der restlichen beiden linear unabhängigen Koordinaten  $x_1$  und  $x_2$  die Entartung auf. Trägt man die Energien der beiden Zustände gegen diese beiden geometrischen Variablen (sie sind eine Kombination von Bindungslängen, Bindungswinkeln usw.) auf, haben die Potentialflächen daher die Form eines Doppelkegels, wie dies in Abbildung 1 dargestellt ist.

Der Gradientendifferenzvektor  $x_1$  ist durch Gleichung (a) definiert; in dieser Richtung ist die Differenz der Steigungen der

$$x_1 = \partial(E_0 - E_1)/\partial \mathbf{q} \quad (a)$$

$S_1$ - und  $S_0$ -Flächen am größten. Der nichtadiabatische Kopplungsvektor  $x_2$  ist durch Gleichung (b) gegeben; eine Kernbewe-

$$x_2 = \langle \Psi_0 | \partial \Psi_1 / \partial \mathbf{q} \rangle \quad (b)$$

gung in dieser Richtung führt zur stärksten Mischung der beiden adiabatischen Zustände an der Kegelspitze. Sind die Sym-

[\*] Prof. Dr. M. Klessinger

Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Telefax: Int. + 251/83-9773