

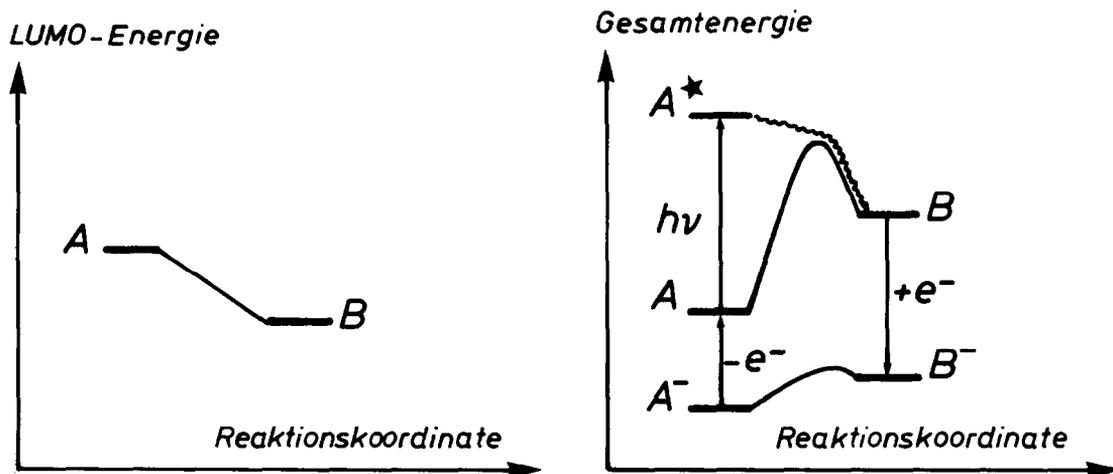
EIN NEUARTIGES THEORETISCHES KONZEPT FÜR EINE LICHTINDUZIERTE ELEKTRONENPUMPE  
MIT HILFE EINER PERICYCLISCHEN UMLAGERUNG

Wolf-Dieter Stohrer

Studiengang Chemie der Universität, D-2800 Bremen

Summary: With the aid of a pericyclic reaction the energy of light is used to substitute a given redox potential by a lower one.

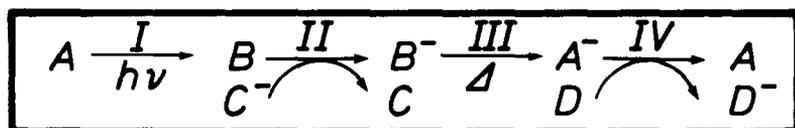
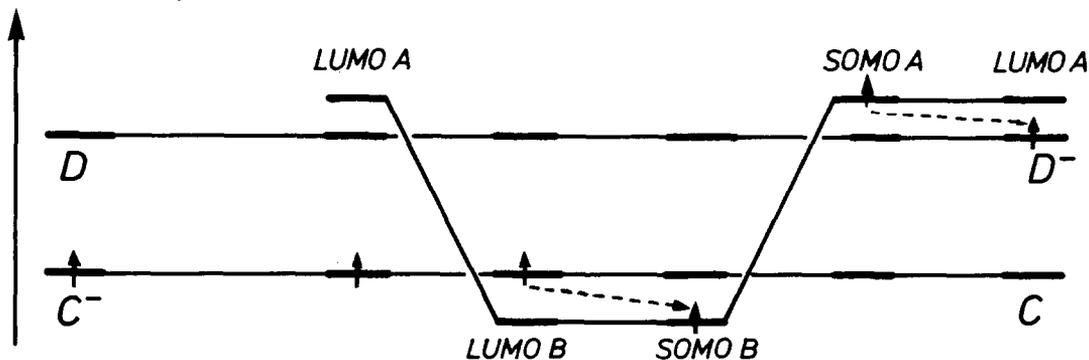
Eine pericyclische Umlagerung  $A \rightleftharpoons B$  genüge folgenden Bedingungen /1/:



- das LUMO von A liegt energetisch höher als das von B, d.h. die Reduktion  $A \xrightarrow{+e} A^-$  benötigt ein Reduktionsmittel mit niedrigerem Redoxpotential als die Reduktion  $B \xrightarrow{+e} B^-$ ; mit anderen Worten,  $A^-$  ist ein stärkeres Reduktionsmittel als  $B^-$ ;
- die thermodynamischen Gleichgewichtslagen  $A \rightleftharpoons B$  und  $A^- \rightleftharpoons B^-$  liegen auf der linken Seite;
- die lichtinduzierte Reaktion  $A \xrightarrow{h\nu} A^* \rightarrow B$  ist symmetrieerlaubt und findet statt;
- die thermische Reaktion  $B \rightarrow A$  ist symmetrieverboten und findet nicht statt;
- das Symmetrieverbot der thermischen Reaktion  $B \rightarrow A$  wird durch Reduktion (also Population des LUMO) so weit gelockert, daß die Reaktion  $B^- \rightarrow A^-$  stattfindet.

Dann ist folgender Kreisprozess von Umlagerungs- und Elektronentransferreaktionen möglich, bei dem ein schwaches Reduktionsmittel  $C^-$  lichtinduziert durch ein stärkeres Reduktionsmittel  $D^-$  ersetzt wird /2/:

Energie der Orbitale  
bzw. Bänder



Schritt I: A, das aufgrund seines energetisch hochliegenden LUMO von einem vorgegebenen Reduktionsmittel  $C^-$  nicht reduziert werden kann, wird lichtinduziert zum thermisch stabilen B umgelagert;

Schritt II: B kann nun aufgrund seines tieferliegenden LUMO vom vorgegebenen Reduktionsmittel  $C^-$  zu  $B^-$  reduziert werden;

Schritt III:  $B^-$  lagert thermisch zu  $A^-$  mit im Vergleich zu  $B^-$  energetisch höherem SOMO und damit niedrigerem Redoxpotential um;

Schritt IV: Durch Reduktion von D zu  $D^-$  mit im Vergleich zum ursprünglich eingesetzten Reduktionsmittel  $C^-$  niedrigerem Redoxpotential wird A rückgebildet und kann erneut den Reaktionszyklus durchlaufen.

/1/ Eine MO-konzipierte Modellreaktion, die diesen Bedingungen genügt, findet sich bei: W.-D. Stohrer, R. Paape, F. Effenberger und P. Bäuerle, nachfolgend.

/2/ Die Änderung der Orbitalenergien bei der Population bzw. Depopulation bleibt in diesem einfachen qualitativen Modell unberücksichtigt.