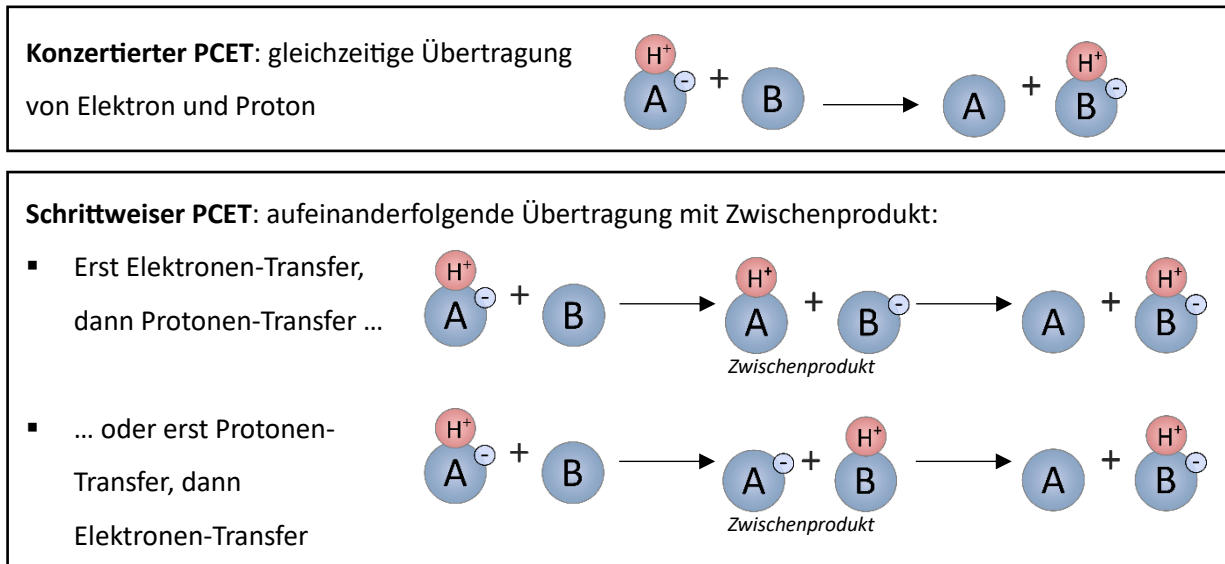


Protonengekoppelter Elektronentransfer (PCET)

Die Abkürzung „PCET“ steht für *Proton-Coupled Electron Transfer*, also einen protonengekoppelten Elektronen-Transfer. Beim PCET werden sowohl Protonen als auch Elektronen übertragen. PCET kombiniert also die Redoxchemie (Elektronen-Transfer) und Säure-Base-Chemie (Protonentransfer).

Grundsätzlich unterscheidet man bei einer Reaktion $HA + B \rightarrow A + HB$ zwischen zwei Fällen von PCET:



Das folgende Energiediagramm (**Abb. 1**) zeigt die Reaktionsverläufe bei einem konzertierten PCET (blau) und bei einem schrittweisen PCET (rot):

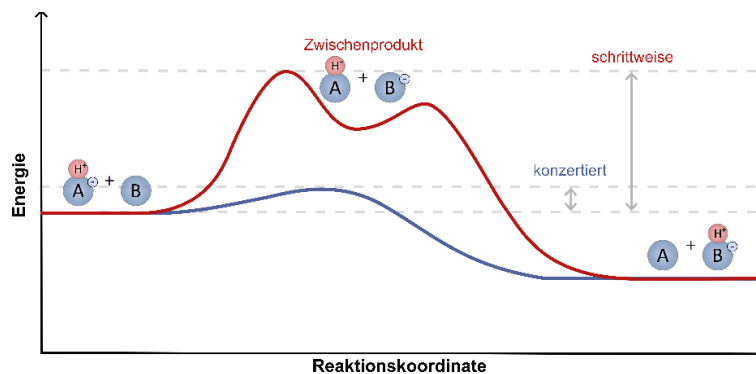


Abbildung 1: Energiediagramm von konzertiertem und schrittweisem PCET.

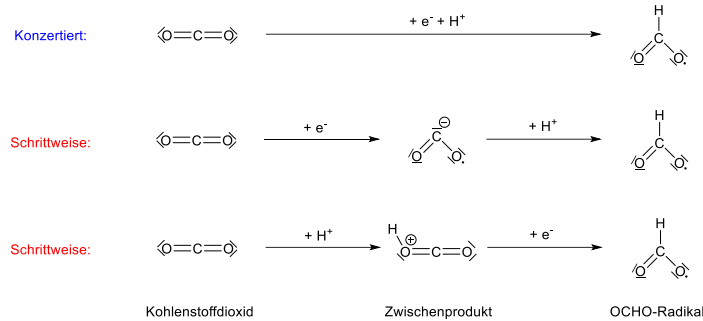
Für den konzertierten Reaktionspfad ist die Aktivierungsenergie deutlich geringer als bei der schrittweisen Übertragung von Elektron und Proton. Die Ursache liegt darin, dass bei der schrittweisen Übertragung von Proton und Elektron geladene Zwischenprodukte entstehen. Die Trennung ungleichnamiger Ladungen benötigt Energie (Coulomb-Gesetz).

Welcher dieser PCET-Pfade bei Reaktionen tatsächlich abläuft, hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab, also z.B. von der Temperatur, dem Lösungsmittel oder dem Katalysator. Da PCET bei einer Vielzahl an technischen und biologischen Vorgängen abläuft (Herstellung von Wasserstoff, Photosynthese, Brennstoffzellen, ...), ist die Wissenschaft besonders interessiert daran, diese Einflussfaktoren auf die Reaktionspfade genau zu erforschen.

PCET bei der Reduktion von Kohlenstoffdioxid

Um Kohlenstoffdioxid zu Ameisensäure zu reduzieren, finden nacheinander zwei PCET statt. Zur Vereinfachung schauen wir uns zunächst nur den ersten Reaktionsschritt an, also die Übertragung von einem Elektron und einem Proton zur Bildung eines OCHO-Radikals.

Für diese Reaktion ist ein konzertierter oder ein schrittweiser Reaktionsweg möglich:



Aufgabe 1: Das Radikal wird anschließend durch ein weiteres Elektron und Proton zu Ameisensäure reduziert. Zeichne für diese Reaktion die drei möglichen PCET-Reaktionswege analog zu diesen drei Gleichungen.

Zur besseren Übersichtlichkeit werden der konzertierte und die schrittweisen Wege von PCET bei einer Reaktion oft zu einem Quadratschema zusammengefasst (**Abb. 2**).

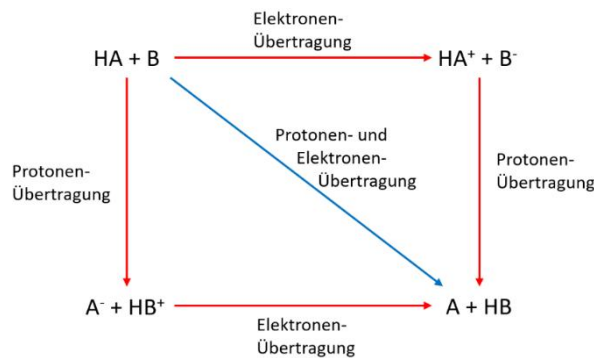


Abbildung 2: Quadratschema von PCET.

Kombiniert man das Energiediagramm von der Vorderseite dieses Arbeitsblatts (**Abb. 1**) mit dem Quadratschema, erhält man ein dreidimensionales Energiediagramm mit Bergen, Tälern und Pfaden (**Abb. 3**).



Abbildung 3: 3D-Modell des Energieprofils von PCET.

Aufgabe 2: Ordne die Reaktionswege des Quadratschemas den entsprechenden Pfaden auf dem dreidimensionalen Modell zu. Interpretiere die Höhen und Farben des 3D-Modells mithilfe von **Abb. 1** und **Abb. 2**.