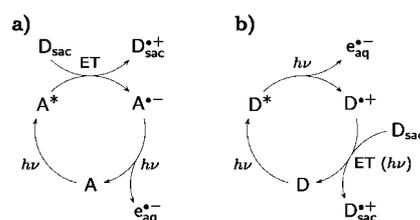


## Kinetik von Photoionisierungen

 Erzeugung hydratisierter Elektronen in einem  
 Acridon-sensibilisierten Dreiphotonenzyklus\*\*

Martin Goetz\* und Belal H. M. Hussein

Die Photochemie organischer Systeme bei hohen Lichtintensitäten ist hochinteressant, weil die sukzessive Absorption von mehr als einem Photon neue Reaktionskanäle eröffnet. Wie wir kürzlich zeigten,<sup>[1]</sup> kann die Bestrahlung eines Elektronenacceptors A in Gegenwart eines Opferdonors  $D_{\text{sac}}$  hydratisierte Elektronen  $e_{\text{aq}}^-$  über den in Schema 1 a



**Schema 1.** Mechanismen der zyklischen Photoionisierung unter Beteiligung eines Elektronenacceptors (a) und eines Elektronendonors (b).

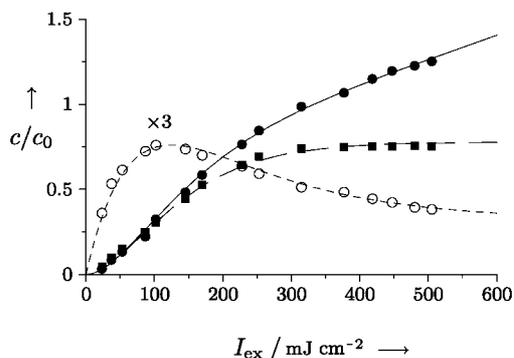
gezeigten katalytischen Zyklus liefern. Mit einem Elektronendonator D als Substrat ist ein verwandter Zyklus (Schema 1 b) vorstellbar. Hier präsentieren wir Beispiele für diesen Mechanismus, wobei wir *N*-Methylacridon und seine Stammverbindung als Donoren verwenden. Über deren Photoionisierung in Lösung wurde bisher nicht berichtet. Als experimentelle Methode wurde die Laserblitzlichtphotolyse mit Detektion von Absorption und/oder Lumineszenz angewendet; der experimentelle Aufbau ist in Lit. [1b] beschrieben.

Für *N*-Methylacridon (MA) ist die strahlungslose Desaktivierung des ersten angeregten Singulettzustandes vernachlässigbar;<sup>[2]</sup> das Gleiche gilt für die Bildung von Triplettzuständen (Quantenausbeute  $\Phi_{\text{trip}} \leq 0.05$ )<sup>[3]</sup> in unserem Reaktionsmedium, d. h. micellaren Lösungen von Natriumdodecylsulfat (SDS) mit  $0.01 \text{ M} \leq [\text{SDS}] \leq 0.2 \text{ M}$ .  $^1\text{MA}^*$  ist unseren Ergebnissen zufolge die einzige emittierende Spezies in diesem System; sie wird in Einklang mit Literaturergebnissen unter unseren Bedingungen nicht durch SDS gelöscht.<sup>[3]</sup> Die Fluoreszenzintensität  $I_{\text{fl}}$  wurde daher zur Verfolgung der Konzentration von  $^1\text{MA}^*$  herangezogen.

Anhand von Abbildung 1 lässt sich erkennen, wie  $I_{\text{fl}}$  von der Anregungsintensität  $I_{\text{ex}}$  abhängt. [ $^1\text{MA}^*$ ] durchläuft ein Maximum, d. h., der angeregte Zustand wird nicht nur durch eine Photoreaktion gebildet, sondern auch durch eine solche

[\*] Prof. Dr. M. Goetz, B. H. M. Hussein  
 Fachbereich Chemie  
 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
 Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle/Saale (Deutschland)  
 Fax: (+49) 345-55-27345  
 E-mail: goetz@chemie.uni-halle.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagenstiftung gefördert.



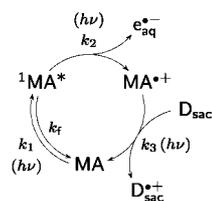
**Abbildung 1.** Photoreaktion von  $5.33 \times 10^{-5}$  M MA in 0.1 M wässriger SDS-Lösung; Anregungswellenlänge 355 nm. Gezeigt sind die Konzentrationen  $c$  bezogen auf die Ausgangskonzentration des Substrats ( $c_0$ ) als Funktionen der Laserintensität  $I_{\text{ex}}$ . Gefüllte Kreise und durchgezogene Kurve:  $e_{\text{aq}}^-$ ; leere Kreise und kurzgestrichelte Kurve:  $^1\text{MA}^*$  nach Faltung mit der Impulsantwort des Detektionssystems; gefüllte Quadrate und langgestrichelte Kurve:  $\text{MA}^+$ . Die Kurven sind simultane Anpassungen der Gleichungen (2), (5) und (3) an die Messwerte. Konstante Parameter:  $\kappa_1 = 1.17 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ,  $k_f \tau = 0.6$ ,  $\chi \tau = 2.5$ ; kinetische Parameter der besten Anpassung:  $\kappa_2 = 1.37 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ ,  $\kappa_3 = 1.75 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ .

verbraucht. Da unter diesen Bedingungen hydratisierte Elektronen  $e_{\text{aq}}^-$  beobachtet werden, liegt es nahe, dass es sich bei der Abbaureaktion um die Photoionisierung von  $^1\text{MA}^*$  handelt. Die Absolutkonzentrationen der Elektronen wurden aus Absorptionmessungen erhalten ( $\lambda_{\text{max}} = 720 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{\text{max}} = 18500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[4]</sup> Um die Extinktionen gleichzeitig gebildeter Spezies zu eliminieren, wurden Differenzexperimente in Abwesenheit des effizienten Elektronenfängers  $\text{N}_2\text{O}$  und in  $\text{N}_2\text{O}$ -gesättigten Lösungen ausgeführt. Es wurde sichergestellt, dass  $\text{N}_2\text{O}$  die Reaktion in keiner anderen Weise beeinflusst.

Bemerkenswerterweise fällt die Fluoreszenz bei sehr hohen Anregungsintensitäten nicht bis auf null zurück, sondern nur bis auf einen konstanten Sockelwert. Dieses Verhalten ist bereits anhand von Abbildung 1 zu erkennen und zeigt sich eindeutig, wenn dem 355-nm-Puls der Puls eines zweiten Lasers (308 nm) überlagert wird, der die maximal erhältliche Intensität auf etwa  $800 \text{ mJ cm}^{-2}$  erhöht. Bei jedem sequenziellen Mechanismus muss für  $I_{\text{ex}} \rightarrow \infty$  die Konzentration des angeregten Zustandes wegen des Substratverbrauchs notwendigerweise gegen null gehen. Die Beobachtung eines stationären Zustandes für dieses Intermediat ist nur mit einem *zyklischen* Mechanismus in Einklang zu bringen, der als zusätzlichen Schritt die Wiedergewinnung von  $^1\text{MA}^*$  (höchstwahrscheinlich über das Edukt, das dann wieder angeregt wird) aus dem ionisierten Substrat in einer weiteren Photoreaktion umfasst. Anhand eines solchen zyklischen Mechanismus kann auch die beobachtete Abhängigkeit der Konzentration an  $e_{\text{aq}}^-$  von  $I_{\text{ex}}$  erklärt werden, insbesondere die Tatsache, dass  $[e_{\text{aq}}^-]$  größer als die Substratkonzentration  $c_0$  wird (siehe Abbildung 1); bei der höchsten Intensität, die sich mit zwei überlagerten Laserpulsen erhalten lässt, übersteigt die Elektronenkonzentration  $c_0$  um fast 60 %.

Absorptionsspektren von  $\text{N}_2\text{O}$ -gesättigten Lösungen zeigen, dass an der Photoreaktion im Wesentlichen nur ein

weiteres Intermediat beteiligt ist: Abgesehen von einem kleinen Beitrag von  $^3\text{MA}^*$  (unterhalb von 330 nm und im Bereich von 500 bis 630 nm, mit einem Maximum bei 580 nm), der sich nur bei niedrigem  $I_{\text{ex}}$  feststellen lässt<sup>[5]</sup> und durch Sättigung der Lösungen mit Sauerstoff entfernt werden kann, lassen sich Spektren, die bei unterschiedlichen Anregungsintensitäten aufgenommen wurden, einfach durch Multiplikation mit einem Skalierungsfaktor zur Deckung bringen. Wir ordnen diese Absorption (Maxima bei 320 und 790 nm) dem Radikalkation  $\text{MA}^+$  zu, weil die Photoionisierung von  $^1\text{MA}^*$  zu dieser Spezies führen muss. Solange  $I_{\text{ex}}$  klein ist, hat die Konzentration von  $\text{MA}^+$  die gleiche Intensitätsabhängigkeit wie die von  $e_{\text{aq}}^-$ . Bei hohem  $I_{\text{ex}}$  flacht sie jedoch ab und geht in einen stationären Zustand über, während die  $e_{\text{aq}}^-$ -Konzentration unter diesen Bedingungen linear anwächst (Abbildung 1). Dies ist ein weiteres, unwiderlegbares Indiz für einen zyklischen Photoionisierungsmechanismus.



**Schema 2.** Mechanismus der Photoionisierung von MA mit den für die kinetische Beschreibung verwendeten Geschwindigkeitskonstanten.

Schema 2 zeigt den Mechanismus, der aus den dargestellten Befunden hergeleitet wurde. Die Fluoreszenz von  $^1\text{MA}^*$  (Geschwindigkeitskonstante  $k_f$ ) wurde in das kinetische Schema mit aufgenommen, weil sie auf einer Zeitskala abläuft, die vergleichbar mit der Zeitdauer des Laserpulses ist, der die drei Photoreaktionen bewirkt. Aus thermodynamischen Gründen haben wir angenommen, dass durch die Photoreaktion des Radikalkations das Substrat im Grundzustand, und nicht im angeregten Zustand zurückgewonnen wird. Dieser Schritt muss unter Beteiligung eines Elektronendonors  $\text{D}_{\text{sac}}$  (siehe unten) ablaufen.

Weil durchweg optisch dünne Lösungen verwendet wurden, ist eine Linearisierung des Lambert-Beer-Gesetzes zulässig, und die drei intensitätsabhängigen Reaktionen lassen sich als Schritte erster Ordnung beschreiben. Während des Laserpulses verändern sich ihre Geschwindigkeits-, Konstanten“ entsprechend der momentanen Pulsamplitude. Die Annahme eines rechteckigen Pulses erzeugt aber nur einen vernachlässigbaren Fehler, sodass wir  $k_i$  ( $i = 1 \dots 3$ ) als  $\kappa_i I_{\text{ex}} / \tau$  schreiben können, wobei  $\tau$  die Pulsdauer ist und die Konstante  $\kappa_i$  die Dimension einer reziproken Intensität hat. Wenn man das entsprechende Differentialgleichungssystem löst und die Werte der resultierenden Funktionen am Ende des Laserpulses nimmt, erhält man die Gleichungen (1)–(3).  $\kappa_{a,b}$

$$\frac{[^1\text{MA}^*]}{c_0} = \frac{\kappa_1 \kappa_3}{\kappa_a \kappa_b} \left( 1 - \frac{\kappa_b (\kappa_a - \kappa_3)}{\kappa_3 (\kappa_a - \kappa_b)} \exp(-\kappa_a I_{\text{ex}}) + \frac{\kappa_a (\kappa_b - \kappa_3)}{\kappa_3 (\kappa_a - \kappa_b)} \exp(-\kappa_b I_{\text{ex}}) \right) \quad (1)$$

$$\frac{[e_{\text{aq}}^-]}{c_0} = \frac{\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_a \kappa_b} \left( 1 + \frac{\kappa_b (\kappa_a - \kappa_3)}{\kappa_a (\kappa_a - \kappa_b)} \exp(-\kappa_a I_{\text{ex}}) - \frac{\kappa_a (\kappa_b - \kappa_3)}{\kappa_b (\kappa_a - \kappa_b)} \exp(-\kappa_b I_{\text{ex}}) - \frac{\kappa_3 (\kappa_a + \kappa_b)}{\kappa_a \kappa_b} + \kappa_3 I_{\text{ex}} \right) \quad (2)$$

$$\frac{[\text{MA}^+]}{c_0} = \frac{\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_a \kappa_b} \left( 1 + \frac{\kappa_b}{\kappa_a - \kappa_b} \exp(-\kappa_a I_{\text{ex}}) - \frac{\kappa_a}{\kappa_a - \kappa_b} \exp(-\kappa_b I_{\text{ex}}) \right) \quad (3)$$

ist durch Gleichung (4) gegeben.

$$\kappa_{a,b} = \frac{\kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 + k_f \frac{\tau}{I_{\text{ex}}}}{2} \pm \sqrt{\frac{\left( \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_3 + k_f \frac{\tau}{I_{\text{ex}}} \right)^2}{4} - \left( \kappa_1 \kappa_2 + \kappa_1 \kappa_3 + \kappa_2 \kappa_3 + \kappa_3 k_f \frac{\tau}{I_{\text{ex}}} \right)} \quad (4)$$

Als zusätzliche Komplikation ist das beobachtete Fluoreszenzsignal die Faltung des echten Signals mit der Impulsantwort unseres Detektionssystems,  $\exp(-\chi t)$ . Diese Faltung überführt Gleichung (1) in Gleichung (5).

$$I_{\text{fl}} \propto \frac{\kappa_1 \kappa_3}{\kappa_a \kappa_b} \left( 1 - \frac{\kappa_b (\kappa_a - \kappa_3) \chi \tau / I_{\text{ex}}}{\kappa_3 (\kappa_a - \kappa_b) (\chi \tau / I_{\text{ex}} - \kappa_a)} \exp(-\kappa_a I_{\text{ex}}) \right. \\ \left. + \frac{\kappa_a (\kappa_b - \kappa_3) \chi \tau / I_{\text{ex}}}{\kappa_3 (\kappa_a - \kappa_b) (\chi \tau / I_{\text{ex}} - \kappa_b)} \exp(-\kappa_b I_{\text{ex}}) \right. \\ \left. - \frac{\kappa_a \kappa_b (\chi \tau / I_{\text{ex}} - \kappa_3)}{\kappa_3 (\chi \tau / I_{\text{ex}} - \kappa_a) (\chi \tau / I_{\text{ex}} - \kappa_b)} \exp(-\chi \tau) \right) \quad (5)$$

Durch Anpassung der Gleichungen (2), (5) und (3) an die Daten lassen sich die kinetischen Konstanten erhalten. Neben  $k_f \tau$  und  $\kappa_i$  benötigt man noch einen Skalierungsfaktor für die Fluoreszenzkurve und einen weiteren für die Extinktion des Radikalkations, weil weder die Lumineszenzkollektionseffizienz noch der Extinktionskoeffizient von  $\text{MA}^+$  bekannt sind. Soviele Variable wie möglich wurden unabhängig bestimmt:  $\kappa_1$  lässt sich aus dem Extinktionskoeffizienten des Grundzustandes berechnen,<sup>[1d]</sup>  $k_f$  wurde der Literatur entnommen<sup>[3]</sup> und  $\tau$  und  $\chi$  wurden gemessen. Weil damit nur vier Parameter ( $\kappa_2$  und  $\kappa_3$  sowie die beiden Skalierungsfaktoren) für eine *simultane* Anpassung von drei Kurven mit völlig unterschiedlichen Verläufen verbleiben, halten wir die Anpassungsergebnisse für sehr verlässlich, nicht nur, was die Parameterwerte anbelangt, sondern auch in Hinblick auf den Mechanismus: Wir betrachten die ausgezeichnete Anpassung (siehe Abbildung 1), die man auf diese Weise erhalten kann, als starkes Indiz dafür, dass der vorgeschlagene zyklische Reaktionsmechanismus zutrifft.

Mit der Grenzkonzentration der Gleichung (3) wurde der Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{355}$  von  $\text{MA}^+$  bei der Anregungswellenlänge aus Spektren, die in  $\text{N}_2\text{O}$ -gesättigten Lösungen bei hohem  $I_{\text{ex}}$  aufgenommen wurden, zu  $3900 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  bestimmt. Dabei wurde verzögerte Akquisition angewendet, um  $^1\text{MA}^*$  vollständig in den Grundzustand zurückkehren zu lassen, und das Ergebnis wurde um die restliche Grundzustandsverarmung korrigiert. Aus  $\epsilon_{355}$  und dem Parameter  $\kappa_3$  der besten Anpassung errechnet sich (siehe Lit. [1d]) die Quantenausbeute der Wiedergeburt des Grundzustandes zu 0.065. Leider war eine Messung des Extinktionskoeffizienten der Absorption  $\text{S}_1 \rightarrow \text{S}_n$  wegen der kurzen Lebensdauer von  $^1\text{MA}^*$  nicht möglich, sodass die absolute Quantenausbeute der Photoionisierung nicht angegeben werden kann.

Um auf der Zeitskala der Laserpulse von ca. 6 ns ablaufen zu können, muss die Wiedergewinnung des Substrats unter Beteiligung eines Reaktanten erfolgen, der in hoher Kon-

zentration oder in räumlicher Nähe vorliegt. Die einzigen hierfür vorstellbaren Spezies in unseren Systemen sind Wasser und SDS. Um zwischen diesen Alternativen zu unterscheiden, führten wir Experimente in Wasser/Alkohol-Gemischen aus. Bei diesem Reaktionsmedium lassen sich die Intensitätsabhängigkeiten der Konzentrationen gut wiedergeben, wenn  $\kappa_3$  auf null festgehalten wird (d.h. ohne Rückgewinnung des Substrats); als logische Folge überschreitet  $[e_{\text{aq}}^-]/c_0$  sogar im Zweipulsexperiment nicht mehr den Wert 1. Demzufolge muss in dem ursprünglichen System SDS der Opferdonor  $\text{D}_{\text{sac}}$  sein.

Die zweite Besonderheit in Abwesenheit von SDS ist eine deutlich niedrigere Elektronenausbeute bei gegebenem  $I_{\text{ex}}$ , die sich auf eine Verringerung des Parameters  $\kappa_2$  um einen Faktor von ca. 2.7 zurückführen lässt. Dies belegt einen zweifachen Einfluss von SDS auf die Reaktion: Zusätzlich zur Effizienzsteigerung durch die Ermöglichung eines katalytischen Zyklus erhöht SDS auch direkt die Ionisierungsquantenausbeute. Interessanterweise wurde dieser Effekt auch bei der Photoionisierung des Tris(bipyridyl)ruthenium-Ions beobachtet.<sup>[8]</sup>

Die quantitative Verfolgung des Radikalkations der Stammverbindung Acridon war wegen dessen ungünstigem Extinktionskoeffizienten nicht möglich. Für das Elektron und den angeregten Singulettzustand lieferte eine Anpassung von Gleichung (2) und (5) mit drei variablen Parametern ( $\kappa_2$ ,  $\kappa_3$  und einem Skalierungsfaktor für die Fluoreszenz) eine genauso niedrige Standardabweichung wie beim *N*-Methyl-derivat; die Parameter der besten Anpassung waren sehr ähnlich.

Das beschriebene Reaktionsschema dürfte eine gewisse Verbreitung haben, und wir haben bereits in anderen Fällen (z.B. Xanthon, Proflavin) erste Hinweise auf sein Vorliegen erhalten. Zwei Eigenheiten könnten diesen Mechanismus als lichtgetriebene Elektronenquelle attraktiv machen: Zum einen wird die erhältliche Menge an  $e_{\text{aq}}^-$  nicht durch eine Verarmung des Substrates begrenzt, sondern durch die des Opferdonors SDS, der notwendigerweise in großem Überschuss vorhanden ist. Zum anderen unterdrückt die micellare Umgebung effizient die Rekombination des Elektrons mit dem Radikalkation; während das Radikalkation in der Micelle verbleibt, tritt  $e_{\text{aq}}^-$  wegen seiner hohen Mobilität schnell aus und steht dann für Reaktionen mit anderen Substraten in der wässrigen Phase außerhalb der Micelle zur Verfügung.

Eingegangen am 10. Dezember 2002 [Z50731]

**Stichwörter:** Laserchemie · Photochemie · Photoionisierungen · Reaktionskinetik

- [1] a) M. Goez, V. Zubarev, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2779–2781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2664–2666; b) M. Goez, V. Zubarev, G. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5347–5348; c) M. Goez, V. Zubarev, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9605–9613; d) M. Goez, V. Zubarev, *Chem. Phys.* **2000**, *256*, 107–116.  
[2] a) M. Siegmund, J. Bendig, *Ber. Bunsen-Ges.* **1978**, *82*, 1061–1068; b) M. Siegmund, J. Bendig, *Z. Naturforsch. A* **1980**, *35*, 1076–1086.

- [3] W. L. Hinze, T. E. Riehl, H. N. Singh, Y. Baba, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 2180–2191.
- [4] E. M. Fielden, E. J. Hart, *Trans. Faraday Soc.* **1967**, 63, 2975–2982.
- [5] Für *N*-Ethylacridon wurde eine ähnliche Absorption bei 580 nm für niedrige Anregungsintensitäten<sup>[6]</sup> beobachtet, aber nicht für hohe;<sup>[7]</sup> diese Diskrepanz blieb damals unerklärlich. <sup>3</sup>MA\* kann in unseren Experimenten nicht photoionisiert werden, weil es, wie aus den transienten Spektren klar hervorgeht, bei der Laserwellenlänge nicht absorbiert. Seine Intensitätsabhängigkeit lässt sich quantitativ durch Interkombination (isc) von <sup>1</sup>MA\* erklären. Rechnungen zeigen, dass die Kurven der Abbildung 1 durch Interkombination nicht beeinflusst werden, solange die Summe aus  $k_{\text{fl}}$  und  $k_{\text{isc}}$  konstant bleibt.
- [6] S. N. Ščerbo, G. A. Valkova, D. N. Šigorin, *Zh. Fiz. Khim.* **1981**, 55, 795–797.
- [7] S. Mory, H.-J. Weigmann, A. Rosenfeld, M. Siegmund, R. Mitzner, J. Bendig, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 115, 201–204.
- [8] a) D. B. Naik, W. Schnabel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 228, 616–620;  
b) D. B. Naik, W. Schnabel, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 315, 416–420.