

Kontraintuitiver Einfluss einer Protonierung auf die Photoionisierung eines Radikalaniions

Martin Goez* und Christoph Kerzig

Das seit langem bestehende Interesse an Photoionisierungen verstärkte sich in jüngster Zeit durch die Erkenntnis, dass prähydratisierte Elektronen (d.h. elektronisch angeregte Zustände hydratisierter Elektronen $e_{aq}^{-\bullet}$, welche bei Photoionisierungen als Vorläufer von $e_{aq}^{-\bullet}$ auftreten, einige hundert fs leben und Energien von etwa 160 kJ mol^{-1} über jener von $e_{aq}^{-\bullet}$ besitzen)^[1] reduktive Bindungsbrüche in Nukleotiden^[2] wie auch reduktive Strangbrüche in DNA^[3] hervorrufen können. Wenn sich diese Prozesse durch Sonnenlicht ereignen könnten, hätte dies weitreichende Implikationen. Es ist sehr unwahrscheinlich, dass grüne Photoionisierungen mit grünem Licht direkt verlaufen, aber eine indirekte Reaktionsfolge über ein metastabiles Intermediat, z.B. ein Radikalaniion,^[4] welches durch ein Photon erzeugt und durch ein anderes ionisiert wird, reduziert in starkem Maße die Anforderungen an die Energie wie auch an die Intensität. Die vorliegende Arbeit wurde durch die überraschende Beobachtung stimuliert, dass bei diesen zweistufigen Photoionisierungen kleine strukturelle und elektronische Veränderungen des Intermediats einen starken Einfluss auf die Ausbeute an hydratisierten Elektronen haben können; so ist beispielsweise die Ionisierungseffizienz für die Radikalanionen aromatischer Ketone etwa eine Größenordnung höher als für die zugehörigen Triplets.^[5–7] Hier untersuchen wir den Effekt einer Protonierung, indem wir das Radikalaniion M^- und das Ketylradikal MH^\bullet der Modellverbindung 4-Chlorbenzophenon miteinander vergleichen. Trotz der Beliebtheit von Benzophenonen in der Photochemie wurde ein solcher Vergleich dieses leicht zugänglichen Säure-Base-Paares anscheinend noch nie vorgenommen. Die chemische Intuition würde vorhersagen, dass die Photoionisierung von M^- viel leichter ist als jene von MH^\bullet , aber wir fanden das Gegenteil mit grünem Licht.

Der zweistufige Charakter dieser Photoreaktionen legt ihre Untersuchung durch Zweipuls-laserblitzlichtphotolyse nahe: Ein erster Blitz erzeugt das gewünschte Intermediat, eine zweiter, mit einer anderen Wellenlänge, ionisiert es sodann. Wir entschieden uns für 4-Chlorbenzophenon als Substrat, weil (vergleiche Abschnitt 2 der Hintergrundinformationen) das Absorptionsmaximum seines Grundzustands M perfekt an die vierte Harmonische (266 nm) eines Nd:YAG-Lasers angepasst ist, während sich bei beiden radikalischen Intermediaten die Übergänge im Sichtbaren ($D_0 \rightarrow$

D_1) und im nahen UV ($D_0 \rightarrow D_2$) mit der zweiten (532 nm) bzw. dritten (355 nm) Harmonischen dieses Lasers selektiv anregen lassen, wobei bei jeder dieser zwei Anregungswellenlängen die Extinktionskoeffizienten von M^- und MH^\bullet einander sehr ähnlich sind.

Abbildung 1 stellt repräsentative Konzentrationsverläufe bei den Photoionisierungen dieser Radikale mit 532 nm dar. (Experimentelle und unterstützende Detailangaben finden

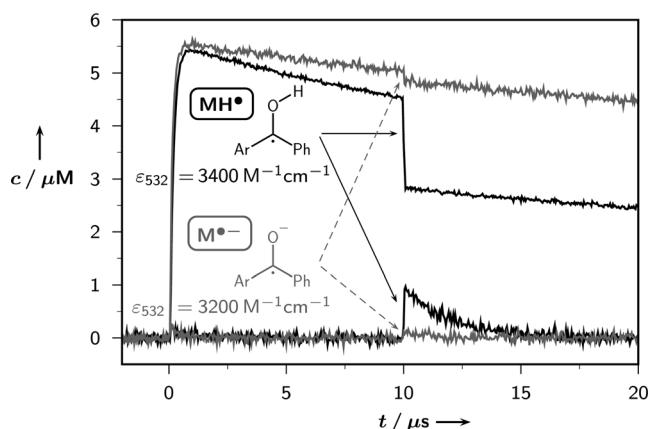


Abbildung 1. Experimentelle Konzentrationsverläufe bei den Photoionisierungen von $10.8 \mu\text{M}$ 4-Chlorbenzophenon mit grünem Licht über das Ketylradikal MH^\bullet (schwarz) bzw. das Radikalaniion M^- (grau). Untere zwei Kurven: hydratisiertes Elektron $e_{aq}^{-\bullet}$; obere zwei Kurven: jeweiliges Radikalintermediat. Reaktionsmedium: 2.7 M Isopropylalkohol in Wasser; pH 7.5 (MH^\bullet) bzw. 12.5 (M^-). Laserblitz zur Intermediaterzeugung: 266 nm, 34 mJ cm^{-2} , Zeitpunkt $0 \mu\text{s}$; Photoionisierungsblitz 532 nm, 841 mJ cm^{-2} , Zeitpunkt $10 \mu\text{s}$. Weitere Einzelheiten siehe Text und Abschnitte 1–2 der Hintergrundinformationen.

sich in den Abschnitten 1 und 2 der Hintergrundinformationen.) Ein Blitz mit 266 nm und niedriger Intensität wandelt etwa die Hälfte des Substrates in den Tripletztzustand 3M um, photoionisiert dieses Intermediat jedoch nur in vernachlässigbarem Umfang. Um die Bedingungen so ähnlich wie möglich zu halten, erzeugten wir sowohl M^- als auch MH^\bullet aus 3M mit demselben Löscher, nämlich Isopropylalkohol, aber bei verschiedenen pH-Werten. Bei der verwendeten Isopropylalkoholkonzentration (2.7 M) ist die Löschung praktisch vollständig. Das zunächst gebildete Radikal MH^\bullet bleibt beim natürlichen pH-Wert der Lösung ($\text{pH} \approx 7$) bestehen, wogegen in stark basischem Medium ($\text{pH} > 12$) seine Deprotonierung sofort und quantitativ M^- liefert. Nach einer kurzen Wartezeit wird das jeweilige Intermediat einem zweiten Laserblitz (532 nm) ausgesetzt, der nur von M^- oder MH^\bullet absorbiert wird. Der Abbildung 1 kann man klar entnehmen, dass MH^\bullet

[*] Prof. Dr. M. Goez, C. Kerzig

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Chemie
Kurt-Mothes-Straße 2, 06120 Halle/Saale (Deutschland)
E-Mail: martin.goez@chemie.uni-halle.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206605> zu finden.

sowohl eine etwa zehnmal so große Menge an $e_{aq}^{\bullet-}$ liefert wie $M^{\bullet-}$ als auch etwa zehnmal so stark gebleicht wird, obwohl aufgrund des schnelleren Abklingens nur eine niedrigere (um 10%) Konzentration an MH^{\bullet} für die Photolyse zur Verfügung steht, was dessen geringfügig höheren (um 6%) Extinktionskoeffizienten ε_{532} überkompenziert. Daher ist die Photoionisierung mit grünem Licht im Fall von MH^{\bullet} intrinsisch um eine Größenordnung effizienter als im Fall von $M^{\bullet-}$. Dieser Effekt lässt sich überhaupt nicht mit der Energetik (siehe Abschnitt 3 der Hintergrundinformationen) erklären, die das genaue Gegenteil nahelegt: Das Radikal anion ist eine viel stärkere Base als das Keton im Grundzustand, und der Unterschied in den pK_S -Werten bewirkt, dass die Ionisierung von $M^{\bullet-}$ um 90 kJ mol^{-1} (monophotonisch) bzw. 50 kJ mol^{-1} (diphotonisch) günstiger ist als jene von MH^{\bullet} .

Weitere Erkenntnisse lassen sich aus den Intensitätsabhängigkeiten bei den PhotolySEN mit grünem und mit UV-Licht erhalten (siehe Abbildung 2 und Abschnitte 4–5 der Hintergrundinformationen). Bei den Letzteren war es nötig, die Messungen um die Radikalrückbildung aus M durch den Ionisierungspuls zu korrigieren und im Fall von $M^{\bullet-}$ außer-

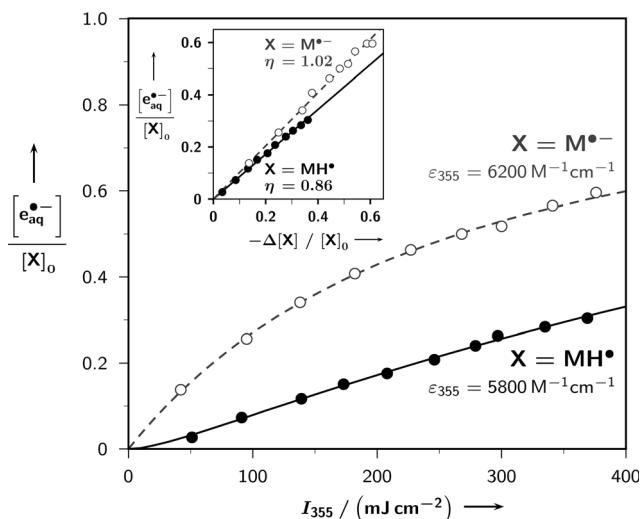


Abbildung 2. Photoionisierungen des Radikal anions $M^{\bullet-}$ und des Ketylradikals MH^{\bullet} im nahen UV unter den im Folgenden angegebenen experimentellen Bedingungen für $M^{\bullet-}$ (MH^{\bullet}). Substratkonzentration: $10.5 \mu\text{M}$ ($10.0 \mu\text{M}$); Löscher: 50 mM 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (2.7 mM Isopropylalkohol); erster Laserpuls mit 266 nm : 32 mJ cm^{-2} (34 mJ cm^{-2}); Pulsabstand: $2 \mu\text{s}$ ($8 \mu\text{s}$). Das Lösungsmittel war 2.7 mM wässriger Isopropylalkohol; die Pulslänge betrug 4 ns . Das übergeordnete Diagramm stellt die Intensitätsabhängigkeiten der Elektronenkonzentration, jeweils relativ zur Konzentration des entsprechenden Radikals X direkt vor dem Photoionisierungsblitz (in beiden Fällen $4.65 \mu\text{M}$) dar, sowie die besten Anpassungen der Funktionen, die im Abschnitt 4 der Hintergrundinformationen angegeben sind. Graue gestrichelte Kurve: $M^{\bullet-}$, monophotonisches Modell, Gleichungen (S6)–(S7); fester Parameter $\kappa_{01} = 0.13 \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ [berechnet mit Gleichung (S10)]. Schwarze durchgezogene Kurve: MH^{\bullet} , diphotonisches Modell, Gleichungen (S8)–(S9), globale Anpassung für die Photoionisierungen bei 532 nm und 355 nm mit $\kappa_{01} = 0.12 \text{ cm}^2 \text{ mJ}^{-1}$ als festem Parameter für 355 nm [Gl. (S10)]. Der Einschub zeigt die Elektronenkonzentrationen als Funktionen des Radikalbleichens. Aus den Steigungen erhält man Bruttoeffizienzen η der Photoionisierungen von 1 ($M^{\bullet-}$) bzw. 0.86 (MH^{\bullet}). Für die Parameter der besten Anpassungen und weitere Einzelheiten wird auf den Text verwiesen.

dem einen anderen Löscher zu verwenden. Im Gegensatz zu 532 nm wird $M^{\bullet-}$ bei 355 nm effizient photoionisiert; diese Ionisierung ist monophotonisch. Für MH^{\bullet} ist die Ionisierung dagegen bei beiden Wellenlängen diphotonisch. Die Energetik liefert eine zwanglose Begründung für diesen Mechanismuswechsel, wie in Abschnitt 3 der Hintergrundinformationen erklärt wird. Angesichts seines mechanistischen Nachteils und seines etwas niedrigeren Extinktionskoeffizienten ist es signifikant, dass bei 355 nm MH^{\bullet} immer noch mehr als die Hälfte an $e_{aq}^{\bullet-}$ liefert als $M^{\bullet-}$.

Aus diesen Intensitätsabhängigkeiten ergibt sich eine Lebensdauer im angeregten Zustand (D_1) von 0.38 ns für MH^{\bullet} in unserem Lösungsmittel, fast zehnmal kürzer als in Benzol (3.3 ns),^[8] was sehr gut mit der Beobachtung übereinstimmt, dass für das unsubstituierte Diphenylketylradikal der strahlungslose Übergang $D_1 \rightarrow D_0$ durch Lösungsmittel, die als Wasserstoffbrückendonoren fungieren, um eine Größenordnung beschleunigt wird.^[9] Diese Beteiligung von Wasserstoffbrücken erklärt auch unsere wesentlich höhere Ionisierungseffizienz ($\eta_{532} = 0.64$; $\eta_{355} = 0.86$) im Vergleich zu früheren Resultaten in Acetonitril.^[10] Für $M^{\bullet-}$ erweist sich die Ionisierung sogar als der einzige chemische Deaktivierungs weg des höher angeregten Zustands. Die Linearität der Auftragungen im Einschub der Abbildung 2 zeigt, dass sich in unserem System Bleichen und Elektronenbildung im selben höher angeregten Zustand ereignen.

Des Weiteren liefern die Daten für MH^{\bullet} die lichtabhängige Geschwindigkeit κ_x der eigentlichen Ionisierung. Aus κ_x würde man direkt die Quantenausbeute des Photoionisierungsschrittes erhalten, wenn der Extinktionskoeffizient von D_1 bei der Ionisierungswellenlänge bekannt wäre. Ein kalibriertes Absorptionsspektrum von D_1 ist nicht erhältlich, aber aus dem veröffentlichten unkalibrierten Spektrum in Benzol,^[8] welches nicht sehr lösungsmittelabhängig zu sein scheint,^[9] entnimmt man ein Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bei 532 nm und 355 nm von etwa 1:3. Das in unseren Experimenten beobachtete Verhältnis der κ_x ist 1:2.6, was auf eine sehr ähnliche Quantenausbeute der eigentlichen Photoionisierung bei diesen beiden Wellenlängen hinzweisen scheint; falls der Extinktionskoeffizient von D_1 der gleiche wie jener von D_0 wäre, würde sie etwas oberhalb von 0.01 liegen. Für $M^{\bullet-}$ ergeben sich aus den Daten eine Lebensdauer des höher angeregten Zustands von 46 ps und eine Quantenausbeute von 0.03.

Wie deutlich wurde, legt die Energiebilanz lediglich fest, ob und nach welchem Mechanismus eine Photoionisierung prinzipiell möglich ist, erlaubt jedoch keine Aussage über die Effizienz, insbesondere keine Vorhersage, warum die Photoionisierung mit grünem Licht bei MH^{\bullet} soviel einfacher ist als bei $M^{\bullet-}$. Eine wesentlich kürzere Lebensdauer von D_1 im Fall von $M^{\bullet-}$ könnte eine Erklärung sein. Die Dynamik der angeregten Zustände von Radikal anionen in kondensierter Phase ist nur ungenügend verstanden, und für strukturell und elektronisch ähnliche Verbindungen wurden stark differierende Lebensdauern publiziert (Benzochinon 63 ns ,^[11] Anthrachinon 70 ps).^[12] Obwohl die Lebensdauer von 46 ps , die wir für den autoionisierenden D_2 -Zustand von $M^{\bullet-}$ fanden, nahelegt, dass der wesentlich tieferliegende D_1 -Zustand auch wesentlich langlebiger ist, ist derzeit keine definitive Antwort

möglich. All die beobachteten Effekte lassen sich jedoch durch einen anderen Einflussfaktor konsistent erklären, nämlich durch die Zustandssymmetrie des Radikals, welches das ionisierende Photon absorbiert.

Quantenmechanische Berechnungen (Einzelheiten siehe Abschnitt 6 der Hintergrundinformationen) belegen, dass weder der Chlorsubstituent der 4-Position noch eine Protionierung des Sauerstoffatoms die Symmetrie der das SOMO umgebenden Orbitale in wesentlichem Ausmaß beeinflussen; nachdem also die lokale Symmetrie des unsubstituierten Benzophenons erhalten bleibt, ist eine Analyse in der Symmetriegruppe C_{2v} zulässig.

Der Photoionisierungsprozess $D_n \xrightarrow{h\nu} GS + e_{aq}^{\cdot-}$, bei welchem D_n der zu photoionisierende Zustand von $M^\cdot-$ oder MH^\cdot ist und GS derjenige Grundzustand M oder MH^+ , welcher die Elektronenbildung begleitet, wird durch das Matrixelement der Gleichung (1) beschrieben,

$$\langle \psi(GS) \psi(e_{aq}^{\cdot-}) | \mu | \psi(D_n) \rangle \quad (1)$$

wobei $\psi(X)$ und μ die Wellenfunktion der Spezies X bzw. den elektrischen Dipoloperator repräsentieren. Sowohl $e_{aq}^{\cdot-}$ ^[13] als auch der entstehende Grundzustand des Substrates, sei er protoniert oder nicht, weisen die Symmetrie A_1 auf, und deshalb gilt zwangsläufig das Gleiche für die autoionisierenden Zustände von $M^\cdot-$ oder MH^\cdot . Für eine symmetrieerlaubte Ionisierung muss daher der Dublettzustand, der das letzte Photon absorbiert, dieselbe Symmetrie besitzen wie der Übergangsoperator μ , also A_1 , B_1 oder B_2 . Alle für die Übergänge im Sichtbaren und im nahen UV relevanten Molekülorbitale gehören dem π -System an und können folglich nur in die Klassen A_2 (Linearkombinationen der benzoischen π - und π^* -Orbitale in Antiphase, mit einem Knoten an der C-O-Gruppe) oder B_1 (In-Phase-Linearkombinationen dieser Orbitale mit dem π^* -Orbital von C-O) fallen. Für die erstere Symmetrie ist die Photoionisierung des Zustands verboten, für die letztere erlaubt.

Der Dublettgrundzustand D_0 besitzt in beiden Fällen die Symmetrie B_1 . Demgegenüber zeigt die Solvatochromie von D_1 , dem mit 532 nm zu ionisierenden Zustand, dass dessen elektronische Natur bei $M^\cdot-$ und MH^\cdot ganz verschieden ist. Die sichtbare Absorptionsbande von $M^\cdot-$ weist eine starke Blauverschiebung mit zunehmender Wasserstoffbrückendorsterke des Lösungsmittels auf, wogegen jene von MH^\cdot lösungsmittelunabhängig ist; Ersteres liegt an einer Ladungswanderung von dem C-O-Molekülteil in die aromatischen Ringe, wogegen Letzteres belegt, dass die auf C-O vorhandene Ladung dort verbleibt.^[14] Daher besitzt D_1 die Symmetrie A_2 bei $M^\cdot-$ und die Symmetrie B_1 bei MH^\cdot , und eine Photoionisierung ist nur für das protonierte Radikal erlaubt.

Dieselbe Argumentation sagt voraus, dass beide Radikale mit 355 nm photoionisierbar sind. Die diphotonische Ionisierung von MH^\cdot mit 355 nm verläuft entweder über D_1 (falls die strahlungslose Deaktivierung des höher angeregten Zustands schnell auf der Zeitskala unserer Laserpulse ist) oder möglicherweise über D_2 (falls sie es nicht ist). Der erstere Fall

wurde bereits diskutiert, und die Abwesenheit einer Solvatochromie für die Absorptionsbande im nahen UV deutet darauf hin, dass D_2 ebenfalls die Symmetrie B_1 besitzt. Daher ist die Photoionisierung von MH^\cdot mit 355 nm symmetrieerlaubt, unabhängig davon, was der tatsächliche Reaktionsweg ist. Für $M^\cdot-$ bei 355 nm ist die Ionisierung monophotonisch und aus diesem Grund auch symmetrieerlaubt, denn im Gegensatz zu D_1 hat der Dublettgrundzustand D_0 die Symmetrie B_1 .

Als Fazit haben wir gezeigt, dass die Photoionisierung eines Ketylradikals mit grünem Licht möglich und wesentlich einfacher ist als jene des entsprechenden Radikalansions, trotz gleicher Absorptionseigenschaften und niedrigerer energetischer Anforderungen im letzteren Fall; im nahen UV sind beide Radikalarten mit vergleichbarer Quantenausbeute photoionisierbar. Während wir derzeit noch nicht ausschließen können, dass dieses der Intuition widersprechende Verhalten an weit divergierenden Lebensdauern der Anregungszustände liegt, haben wir eine neue Deutung vorgebracht, die alle beobachteten Effekte konsistent erklärt, nämlich mittels der Zustandssymmetrie der radikalischen Spezies, die das ionisierende Photon absorbiert. Dieser Ansatz sollte sich auch auf andere Chromophore anwenden lassen.

Eingegangen am 15. August 2012,
veränderte Fassung am 18. September 2012
Online veröffentlicht am 4. November 2012

Stichwörter: Ketone · Laserchemie · Photoionisierung · Protonierung · Radikale

- [1] C.-R. Wang, T. Luo, Q.-B. Lu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4463–4470.
- [2] C.-R. Wang, J. Nguyen, Q.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11320–11322.
- [3] J. Nguyen, Y. Ma, T. Luo, R. G. Bristow, D. A. Jaffray, Q.-B. Lu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2011**, *108*, 11778–11783.
- [4] V. Zubarev, M. Goez, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2779–2781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2664–2666.
- [5] M. Goez, B. H. M. Hussein, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5490–5497.
- [6] M. Goez, V. Zubarev, *Chem. Phys.* **2004**, *307*, 15–26.
- [7] M. Goez, V. Zubarev, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2189–2193; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2135–2138.
- [8] M. Sakamoto, X. Cai, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 8147–8150.
- [9] M. Sakamoto, X. Cai, M. Fujitsuka, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11800–11808.
- [10] R. W. Redmond, J. C. Scaiano, L. J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 398–402.
- [11] A. R. Cook, L. A. Curtiss, J. R. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5729–5734.
- [12] P. Brodard, A. Sarbach, J.-C. Gumy, T. Bally, E. Vauthey, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6594–6601.
- [13] R. Signorell, F. Merkt, *Mol. Phys.* **1997**, *92*, 793–804.
- [14] T. Shida, S. Iwata, M. Imamura, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 741–748.