

Photochemie der Farbstoffe, IV: Die Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinonderivaten mit Isopropylalkohol; der reaktive angeregte Zustand

Von G. EIGENMANN

Zentrale für Applikationstechnik, CIBA Aktiengesellschaft, Basel

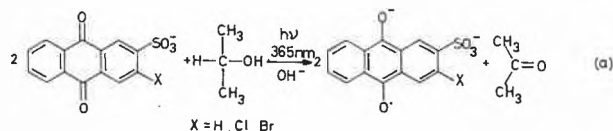
I. Einführung

Im Zusammenhang mit der Abklärung der Wirkungsweise von celluloseschädigenden Küpenfarbstoffen wurde von WELLS¹ die Photooxydation von Alkoholen mittels 2-Anthrachinonsulfosäure als Modellsubstanz untersucht. Der Primärvorgang der Reaktion wurde als eine H-Abstraktion gedeutet. Eine Untersuchung der Photoreduktion derselben Substanz in Gegenwart von Aminen² zeigte, daß in diesem Falle die Primärreaktion nicht eine H-Abstraktion, sondern ein e-Transfer vom Amin zum photochemisch angeregten Zustand des Anthrachinonderivats ist. Keine dieser Arbeiten lieferte jedoch Schlüsse über die Natur des photochemisch angeregten Zustandes, d. h. über die Frage, ob es sich dabei um die Reaktion eines Singulettzustandes oder die eines Triplettzustandes handelt. BRIDGE und PORTER³ untersuchten dieses System mittels der Methode der Blitzphotolyse, konnten jedoch außer dem Semichinonradikal des Anthrachinonderivates keine weiteren Zwischenprodukte nachweisen.

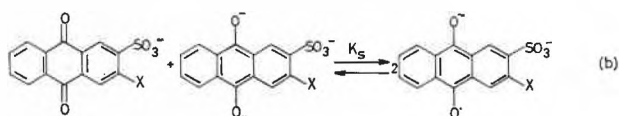
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es deshalb, auf indirektem Wege Aufschluß über die Natur des photochemisch-reaktiven Zustandes dieser Anthrachinonderivate zu erhalten sowie die Beeinflussung der Reaktivität durch Halogen-Substitution zu untersuchen.

II. Resultate

Mit Hilfe der in Abb. 6 beschriebenen Apparatur wurde die Quantenausbeute der Photoreduktion von Anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium sowie dessen 3-Chlor- und 3-Brom-Derivate in sodaalkalischer Lösung, in Gegenwart von Isopropylalkohol als H-Donator, untersucht.



Die Konzentrationen der Anthrachinonderivate wurden so gewählt, daß bei monochromatischer Anregung bei 365 nm zwischen 90 und 100% des einfallenden Lichtes absorbiert wurde. Prinzipiell steht das dabei primär gebildete Semichinonradikal im Gleichgewicht mit der Leukoform und der Oxyform.



Die Semichinonbildungskonstanten, K , der untersuchten Substanzen wurden auf potentiometrischem Wege⁴ bestimmt. Es zeigte sich, daß die Größe der Konstanten so war, daß mit den gewählten Konzentrationen während der ersten Prozente der Photoreaktion das Gleichgewicht fast vollständig auf der Seite des Semichinons lag, so daß weniger als 1% des reduzierten Anthrachinons als Leukoform vorlag. Die Leukoform wurde daher vernachlässigt, und die Quantenausbeute wurde nur für die Bildung des Semichinonradikals bestimmt. Dadurch ergab sich eine wesentliche Vereinfachung der Rechnung. Aus einem Vergleich der Absorptionsspektren des chemisch und photochemisch reduzierten Systems zeigte sich ebenfalls, daß am Anfang der Photoreduktion praktisch nur das Semichinonradikal in der Lösung vorlag, sofern die Konzentration des Anthrachinonderivates am Anfang genügend hoch gewählt

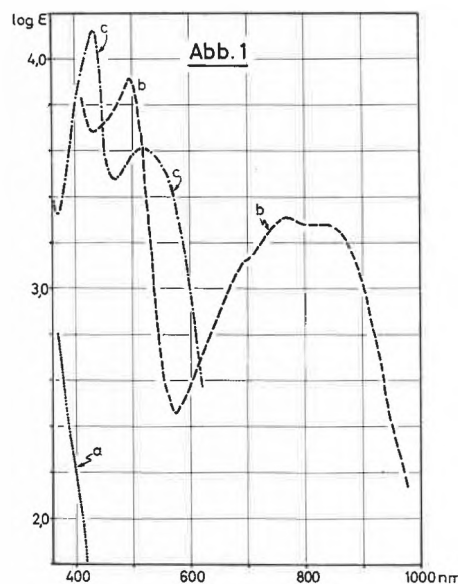


Abb. 1. Absorptionsspektren von Anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium in alkalischer Lösung, a) Langwellige Absorptionsflanke der Oxy-Form. b) Semichinonradikal, durch partielle Reduktion mit Natriumdithionit oder durch Photoreduktion. c) Leukoform, durch vollständige Reduktion mit Natriumdithionit

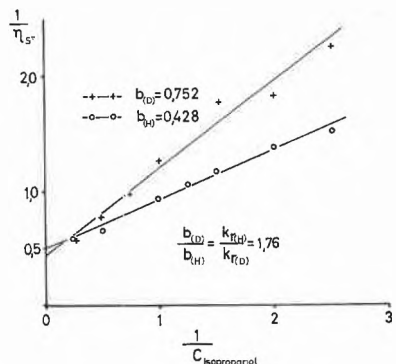


Abb. 2. Photoreduktion von Anthrachinon-2-sulfosaurem Natrium. Quantenausbeute der Semichinonbildung

Anthrachinon C = 0,001 Mol/l
 Isopropanol C = 0,4 ···· 4 Mol/l
 Natriumcarbonat C = 0,01 Mol/l
 Temperatur 25 °C
 —○—○— Reaktion mit Isopropanol
 —+—+— Reaktion mit *l-d*-Isopropanol

wurde. In verdünnteren Lösungen ist der Anteil der Leukoform im Reduktionsgemisch größer und im Absorptionsspektrum deutlich festzustellen. Das Semichinonradikal weist neben der scharfen Absorptionsbande im sichtbaren Gebiet eine breitere im nahen Infrarot bei 770 nm auf, welche für Semichinonradikationen charakteristisch ist.

a) Quantenausbeuten

In den Abbildungen 2 und 3 sind die reziproken Werte der Quantenausbeuten, η_r , gegen die reziproke Konzentration an Isopropanol aufgetragen.

Diese Art Darstellung erlaubt es, aus der Neigung der erhaltenen Geraden das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der reaktionslosen Desaktivierung des angeregten Zustandes, $k_{d, gem.}$, und der Geschwindigkeit der H-Abstraktionsreaktion zu errechnen. Die eingetragenen Meßpunkte sind Mittelwerte von je drei Messungen. Die Neigung der eingezeichneten Geraden wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Extrapolation zum Wert $= 1/c = 0$ ($c = \infty$) ergibt den höchsten möglichen Wert der Quantenausbeute des untersuchten Systems. Für diese Grenzwerte der Quantenausbeute ergaben sich folgende Werte:

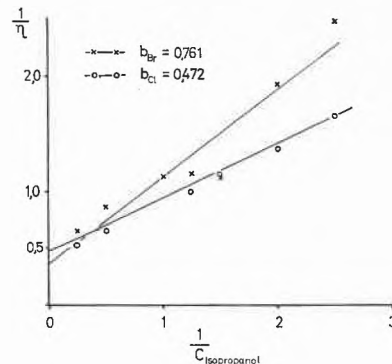


Abb. 3. Photoreduktion des 3-Chlor- und des 3-Brom-Derivats, Quantenausbeute der Semichinonbildung. Konzentrationen wie Abb. 2, Reaktion nur mit Isopropanol

—○—○— 3-Chloranthrachinon-2-sulfosaures Natrium
 —×—×— 3-Bromanthrachinon-2-sulfosaures Natrium

- Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium + Isopropanol: 2,01
- Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium + Deuteroisopropanol: 2,27
- 3-Chlor-Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium + Isopropanol: 2,14
- 3-Brom-Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium + Isopropanol: (2,89)

Mit Ausnahme des letzten Wertes liegen alle drei um den Wert 2, d. h., im Grenzfall werden pro absorbiertes Lichtquant zwei Moleküle des Semichinonradikalions gebildet.

b) Desaktivierungsgeschwindigkeit

Unter der Annahme des vereinfachten Reaktionsschemas (Abb. 4) läßt sich die Summe der Geschwindigkeiten der reaktionslosen Desaktivierung nach bekannten Methoden⁵ wie folgt errechnen:

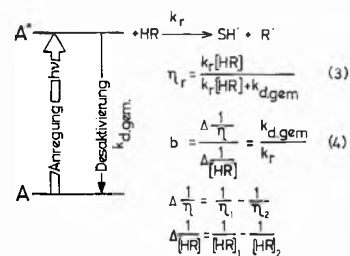


Abb. 4

Tabelle 1. Zusammenstellung der Meßdaten der Anthrachinonderivate

	Absorptionsspektren in 0,02-n NaOH				Semichinon				Desaktivierung $k_{d, gem.}$ (s ⁻¹)	K_s
	λ_{max}	ϵ_1	λ_2	ϵ_2	λ_1	ϵ_1	λ_2	ϵ_2		
Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium	496	8660	770	2140	430	13600	518	4080	1,7 ... 12 × 10 ⁷	10,1/25°
3-Chlor-Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium	508	7240	786	1520	437	15150	532	3850	1,9 ... 13 × 10 ⁷	15,8/50°
3-Brom-Anthrachinon-2-sulfosaures Natrium	510	7940	786	1430	439	15150	532	3900	3,0 ... 21 × 10 ⁷	18,2/50°

Genauigkeit der ϵ : etwa ± 3%

Die Quantenausbeute der Photoreaktion, η_r , ergibt sich nach Gl. (3) durch das Verhältnis der Anzahl der angeregten Moleküle, welche mit HR reagieren, und der Gesamtzahl der angeregten Moleküle. Durch Umformen erhält man daraus Gl. (4), wobei der Bruch $\frac{\Delta \frac{1}{\eta}}{\Delta \frac{1}{[R]}}$

Neigung der Geraden der Abb. 2 und 3 proportional ist. Da jedoch, wie weiter unten gezeigt wird, nur die Hälfte der Semichinonradikationen direkt auf photochemischem Weg gebildet werden, entspricht die doppelte Neigung (= 2b) dem Quotienten der Reaktionsgeschwindigkeiten. Daraus ergibt sich:

$$k_{d, \text{gem.}} = 2b \cdot k_r \quad (\text{S}).$$

Die Werte für die Neigung (b) für die drei Anthrachinonderivate sind aus den Abbildungen 2 und 3 ersichtlich.

Zur Berechnung der Desaktivierungsgeschwindigkeit, $k_{d, \text{gem.}}$, ist die Kenntnis der Geschwindigkeit der Reaktion des angeregten Zustandes mit einem Isopropanolmolekül nötig. Da wir diese auf direktem Wege nicht bestimmen konnten, wurde sie aufgrund folgender Annahmen abgeschätzt:

Als größtmöglicher Wert von k_r kann die Geschwindigkeit angenommen werden, die sich bei einer nur diffusionskontrollierten Reaktion ergäbe. Das würde heißen, daß eine Reaktion bei jeder Kollision eines angeregten Anthrachinonmoleküls mit einem Isopropanolmolekül zustande käme. Nach CALDIN⁶ entspricht dies in wäßriger Lösung bei 25°C einer Geschwindigkeit $k_{dif} = 7 \cdot 10^9 \text{ l Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. Für die gleiche Größe nehmen MOORE, HAMMOND und FOSS⁷ aufgrund von Untersuchungen über die Desaktivierung von photochemisch angeregtem Benzophenon mit einem Eisen-3-komplex (welche Reaktion diffusionskontrolliert ist) einen Wert von $2 \times 10^9 \text{ l Mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ an. Daher

$$k_r < 2 \dots 7 \times 10^9 \text{ l Mol}^{-1}\text{s}^{-1}.$$

Nun kann aber mit Hilfe von Deuteriumisotopeneffekten gezeigt werden, daß die H-Abstraktionsreaktion nicht diffusionskontrolliert sein kann, daß also nicht bei jeder Kollision eines angeregten Anthrachinonmoleküls mit

einem Isopropanolmolekül eine Reaktion eintritt. Dies geht daraus hervor, daß die in Abb. 3 für die Reaktion mit Isopropanol sowie mit 1-Deuteroisopropanol eingezeichneten Geraden wohl annähernd den gleichen Ausgangspunkt haben, dagegen verschiedene Neigungen aufweisen. Das Verhältnis der Neigungen b_D/b_H beträgt 1,76, d.h. also, die H-Abstraktion verläuft 1,76mal rascher als die D-Abstraktion vom sonst gleichen Substrat. Für die gleiche Reaktion wurde in früheren (diskontinuierlich durchgeführten) Messungen² der Wert 1,55 gefunden. MOORE *et al.* fanden für eine ähnliche Reaktion, die Reaktion von photochemisch angeregtem Benzophenon mit Benzhydrol, einen Isotopeneffekt von 2,66. Diesem Isotopeneffekt entsprach eine Reaktionsgeschwindigkeit, k_r , welche $400 \times$ kleiner war als k_{dif} .

Für die hier untersuchte Reaktion nehmen wir eine Reaktionswahrscheinlichkeit an, die größenordnungsmäßig gleich ist wie die von MOORE gefundene, nämlich

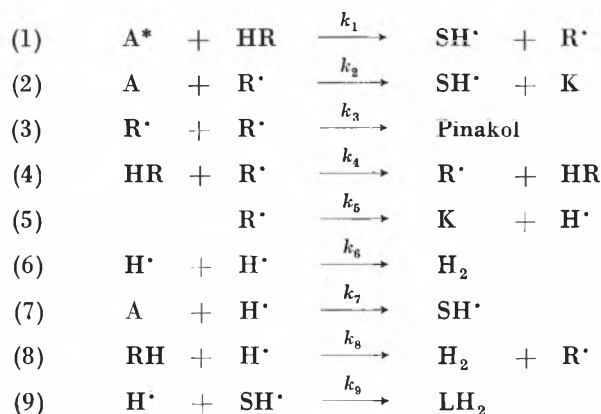
$$k_r = \frac{k_{dif}}{Z} \quad Z = 50 \dots 100.$$

Die Geschwindigkeit der reaktionslosen Desaktivierung ergibt sich daher aus der Neigung b nach der Gl. (5); die so erhaltenen Werte sind in Tabelle 1 für die drei Anthrachinonderivate aufgeführt.

III. Diskussion der Resultate

a) Grenzquantenausbeute

WELLS¹ fand bei den Arbeiten über die Photooxydation von Alkoholen mittels Anthrachinonderivaten in Gegenwart von Sauerstoff eine Quantenausbeute der Oxydation von Isopropanol von 1,0. Im Gegensatz dazu fanden wir für die Quantenausbeute der Semichinonradikalbildung derselben Reaktion den Wert 2. (Es ist anzunehmen, daß der hohe Wert von 2,8 für das Bromderivat nicht maßgebend ist.) Dieser scheinbare Unterschied läßt sich anhand von folgender Sequenz von Reaktionen, in welcher alle möglichen Reaktionen der intermediär gebildeten Produkte einzeln aufgeführt sind, erklären:



A^* = angeregtes Anthrachinonmolekül

A = Anthrachinon, Grundzustand

$R\cdot$ = Ketyl-Radikal

HR = Isopropanol

K = Aceton

$SH\cdot$ = Semichinonradikal

LH_2 = Leukoform

Durch die primäre Reaktion (1) wird ein Molekül des Ketylradikals R^{\cdot} sowie ein Molekül des Semichinonradikals SH^{\cdot} gebildet. Letzteres wird im alkalischen Milieu in einer raschen Folgereaktion zum Semichinonradikalanion $S^{\cdot-}$ entprotoniert. Dem Ketylradikal R^{\cdot} stehen die Reaktionen 2, 3, 4 und 5 zur Verfügung. Mit Ausnahme von 5 handelt es sich bei allen um bimolekulare Reaktionen, d. h. das Verhältnis der Produkte der Reaktionen 2, 3 und 4 sollte von der Konzentration der mit R^{\cdot} reagierenden Partner sowie den Reaktionsgeschwindigkeiten k_2 , k_3 und k_4 abhängen. Da es sich bei den Reaktionen 2 bis 4 im Prinzip um ähnliche Reaktionen handelt, ist anzunehmen, daß die Geschwindigkeiten k_2 bis k_4 nicht wesentlich voneinander verschieden sind. Dagegen sind die möglichen Reaktionspartner für R^{\cdot} in verschiedenen Konzentrationen vorhanden. Der Alkohol HR (4) ist in größter Konzentration vorhanden, jedoch wird durch Reaktion 4 wiederum ein Ketylradikal R^{\cdot} gebildet. Am Anfang der Reaktion liegt das Verhältnis der Konzentrationen von A (Anthrachinonmoleküle im Grundzustand) und Ketylradikalen R^{\cdot} wesentlich zugunsten von A. Das Radikal R^{\cdot} hat also neben Reaktion (4) die größte Wahrscheinlichkeit, wiederum mit einem Anthrachinonmolekül im Grundzustand zu reagieren, wiederum unter Bildung eines Semichinonradikals und eines Ketonmoleküls (2).

Prinzipiell besteht die Möglichkeit, daß die unimolekulare Reaktion 5 rascher verläuft als die Summe der Reaktionen 2 bis 4. Dadurch würde aus dem Ketylradikal R^{\cdot} unter Verlust eines Wasserstoffatoms ein Molekül des Ketons gebildet. Dem Wasserstoffatom stünden wiederum die Reaktionen 6 bis 9 zur Verfügung, durch die gleiche Argumentation wie oben kann jedoch gezeigt werden, daß Reaktion 8 am wahrscheinlichsten ist; dadurch würde wiederum ein Ketylradikal R^{\cdot} gebildet, welches über die Reaktionen 2 bis 5 reagieren würde. Die Summe der Reaktionen 1 bis 9 führt daher zwangsläufig zur Bildung von zwei Semichinonradikalanionen aus einem angeregten Anthrachinonmolekül, was der Quantenausbeute $\eta = 2$ entspricht. Im weiteren wird jedoch nur 1 Molekül des Ketons gebildet; Quantenausbeute für die Ketonbildung daher 1 auch in diesem Fall (WELLS¹).

b) Desaktivierungsgeschwindigkeit

Aus den gegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten lassen sich gewisse Hinweise über die Art der reaktionslosen Desaktivierung des angeregten Zustandes sowie über die Frage, ob es sich um einen Triplettzustand oder um einen Singulettzustand handelt, geben. Anregung des Moleküls bei 365 nm führt mit großer Wahrscheinlichkeit rasch zum tiefsten Singulett- $n-\pi^*$ -Zustand¹⁰. Diesem stehen drei Möglichkeiten zur reaktionslosen Desaktivierung offen, nämlich: Emission von Fluoreszenz (Geschwindigkeit: k_{Fl}), strahlungslose Desaktivierung in den

Grundzustand (durch Kollisionen mit dem Lösungsmittel, Geschwindigkeit: $k_{S,d}$) sowie der an und für sich verbotene Übergang in den tiefsten Triplettzustand, welcher wahrscheinlich ebenfalls ein $n-\pi^*$ -Zustand

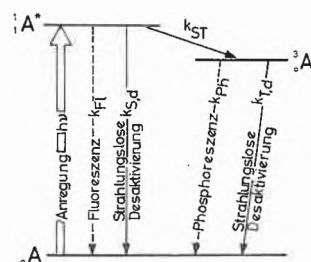


Abb. 5

ist. Dem so gebildeten Triplettzustand stehen außer der Reaktion mit einem geeigneten Substrat zwei Möglichkeiten zur Desaktivierung offen, nämlich die Emission von Phosphoreszenz (k_{Ph}) sowie die strahlungslose Desaktivierung in den Grundzustand ($k_{T,d}$). Aus der Tatsache, daß bei Raumtemperatur in flüssigem Medium weder eine Phosphoreszenz noch eine Fluoreszenz beobachtet werden kann, ergibt sich, daß

$$k_{Fl} \ll k_{ST} + k_{S,d} \quad \text{und} \quad k_{Ph} \ll k_{T,d}.$$

Da die Grenzquantenausbeute der Primärreaktion = 1 ist, folgt ferner:

entweder: $k_{ST} \ll k_{S,d}$, d. h. Reaktion des Singulettzustandes,
oder: $k_{ST} \gg k_{S,d}$, Reaktion des Triplettzustandes.

Aus Arbeiten von HAMMOND¹¹ ist bekannt, daß Anthrachinonderivate als Sensibilisatoren für Reaktionen dienen können, die mit großer Wahrscheinlichkeit über einen Triplettzustand verlaufen. Ferner geht aus unseren Resultaten hervor, daß die Desaktivierungsgeschwindigkeit durch Halogenatome beeinflusst wird. Solche Schweratomeeffekte machen sich normalerweise dann bemerkbar, wenn dadurch ein an und für sich verbotener Singulett-Triplett- oder Triplett-Singulett-Übergang beeinflusst wird^{12, 13, 14}. Wir nehmen deshalb an, daß die gemessene Desaktivierungsgeschwindigkeit dem Vorgang $k_{T,d}$ entspricht. Die gemessenen Desaktivierungsgeschwindigkeiten von $2 \cdots 20 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ stimmen größenordnungsmäßig mit dem für den Benzophenon-Triplettzustand bei Raumtemperatur in flüssigem Medium gefundenen Wert⁸ überein. Nach LEWIS und KASHA¹⁵ besitzt Anthrachinon bei 77 °K in EPA-Glas eine Phosphoreszenzabklingzeit von 0,01 bis 0,1 sec, entsprechend k_{Ph} 10–100 s^{-1} . Die Temperaturabhängigkeit dieses Vorgangs ist nicht bekannt, dürfte jedoch in Analogie zu Beobachtungen an Anthracen^{16, 17} relativ klein sein. Für Anthrachinon nehmen wir deshalb bei Raumtemperatur einen Wert von der Größenordnung $10^2 \cdots 10^4 \text{ s}^{-1}$ an.

Da bei Raumtemperatur in Lösung keine Phosphoreszenz beobachtet werden kann, muß die Geschwindigkeit der strahlungslosen Desaktivierung des Triplettzustandes mindestens um den Faktor 100 größer sein, d.h. $k_{T,d} > 10^4 \cdots 10^6 \text{ s}^{-1}$. Die experimentell für die drei Anthrachinonderivate gefundene Desaktivierungsgeschwindigkeit stimmt also mit dieser für den tiefsten Triplettzustand abgeschätzten Geschwindigkeit mindestens größenordnungsmäßig überein. Die Resultate unterstützen damit die Annahme^{1,3}, daß die Photoreduktion der untersuchten Anthrachinonderivate durch eine Reaktion des tiefsten angeregten Triplettzustandes verursacht wird.

IV. Experimenteller Teil

a) Substanzen

Anthrachinon-2-sulfosäure, Natriumsalz: Technisch reine Substanz wurde mehrere Male aus Wasser umkristallisiert, bis im Chromatogramm keine Verunreinigungen mehr zu erkennen waren. Die Gehaltsbestimmung erfolgte durch Titration der mit einem Überschuß von Natriumdithionit reduzierten Substanz in alkalischer Lösung mittels 1-*n* Kaliumhexacyanoferrat. Gehalt: 88,5%.

Halogenderivate: Die Halogenderivate wurden aus 3-Aminoanthrachinon-2-sulfosäure durch eine Sandmeyer-Reaktion hergestellt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte zuerst durch Umkristallisation in neutraler, dann alkalischer, dann saurer Lösung, anschließend wurde die Substanz an einer Alox-Säule chromatographiert. Fließmittel: Alkohol, Wasser. Zur Entfernung von etwa gelöstem Aluminiumoxyd wurde das chromatographierte Produkt mit einem Kationenaustauscher behandelt, anschließend wurde die freie Säure mit Natriumhydroxyd genau neutralisiert. Die Gehaltsbestimmung erfolgte wie oben, zusätzlich durch Elementaranalyse.

b) Kinetische Messungen

Die Messung der Quantenausbeute der Photoreduktion erfolgte mittels der in Abb. 6 skizzierten Apparatur. Diese besteht im wesentlichen aus einem Beckman-B-

Spektrophotometer (BB), welches mit einem Schreiber (S) zur Registrierung der optischen Dichte bei einer bestimmten Wellenlänge ausgestattet ist. Anstelle der eingebauten Wolframlampe wurde ein mit einer Öffnung versehenes Gehäuse angebaut, welches es erlaubte, Licht von außen zu messen. Die Meßlösung befand sich in der 1-cm-Quarzküvette K, welche wiederum in einer etwas größeren Küvette mit Quarzfenstern Q montiert war.

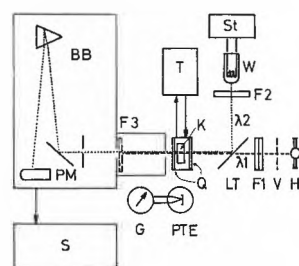


Abb. 6. Meßeinrichtung

Letztere war an den Thermostaten *T* angeschlossen, so daß die Küvette *K* von einem thermostatisierten Wassermantel umgeben war. Der Thermostat war mit destilliertem Wasser gefüllt. Die Meßlösung wurde, zur Entfernung von Sauerstoff, vor jeder Messung während 15 min mit O₂-freiem Stickstoff durchspült [Carba 99,99% N₂ durch 40-cm-BTS-Katalysator (BASF) geleitet]. Die Photoreaktion wurde durch Licht der Quecksilber-Hochdrucklampe Hg (Osram Quecksilber-Hochdrucklampe HBO-200 W) ausgelöst. Das Licht der Lampe passierte den Verschluss *V*, dann die Filterkombination *F1* (Jenaer WG3 + UG2 - Filter), welche monochromatisches Licht der Wellenlänge 365 nm isolierte. Dieses passierte die Quarzlichtteilerplatte *LT*, gelangte dann in die Küvette *K*, und die nicht absorbierten Anteile wurden durch das Filter *F3* absorbiert (Jenaer GG18). Durch die Belichtung veränderte sich die optische Dichte der Lösung in der Küvette *K*. Diese Veränderung wurde durch einen zweiten Lichtstrahl λ_2 gemessen. Dazu wurde eine Wolframlampe *W* im rechten Winkel zum Strahlen-

Analyseresultate

	3-Chloroanthrachinon-2-sulfosaures Natrium $C_{14}H_9O_5SClNa \cdot XH_2O$			3-Bromanthrachinon-2-sulfosaures Natrium $C_{14}H_9O_5SBrNa \cdot XH_2O$		
	Berechnet	Gefunden	(% der Theorie)	Berechnet	Gefunden	(% der Theorie)
C	48,8	39,0	(80,0)	43,21	36,45	(84,3)
S	9,30	7,45	(80,1)	8,24	6,65	(80,7)
Halogen	10,29	8,55	(83,1)	20,53	17,15	(83,5)
Redox Titration			81,2%			89,1%

Isopropanol: Merck, für Ultraviolett-spektroskopie.

1-D-Isopropanol: Aus Lithiumaluminiumdeuterid nach BARTLETT^{20,2}.

Reinigung durch präparative Gaschromatographie*. n_D^{24} : 1,3758.

* Wir danken Herrn Dr. H. ABEGG für die Durchführung der gaschromatographischen Reinigung.

gang $\lambda 1$ angeordnet und mittels eines Stabilisators *St* gespiesen. Aus dem Gesamtlicht wurde mittels des Interferenzfilters *F2* die Wellenlänge $\lambda 2$ isoliert, welche mit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Semichinonradikalions (500 bis 520 nm) übereinstimmte. Das Meßlicht wurde an der Lichtteilerplatte *LT* umgeleitet, passierte die Küvette *K*, Filter *F3*, den Monochromator teil des Spektrophotometers und wurde schließlich im Photomultiplier *PM* gemessen. Der Schreiber *S* registrierte die optische Dichte bei $\lambda 2$ als Funktion der Belichtungszeit. Vor und nach jeder Messung wurde das geeichte Photothermoelement *PTE* anstelle der Küvette *K* in den Strahlengang gebracht und die Lichtintensität bei 365 nm mit dem Spiegelgalvanometer *G* gemessen. Zur Eichung des Photothermoelements wurden verschiedene Intensitäten der 365 er Quecksilberlinie mittels des Ferrioxalat-Aktinometers^{18, 19} sowie mit dem Photothermoelement gemessen. Aus der Abhängigkeit der gemessenen Spannung an *G* von der aktinometrisch bestimmten Lichtintensität wurde der verwendete Eichwert bestimmt. Dieser betrug $4,9 \text{ cal cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} = 0,627 \times 10^{-10} \text{ Einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \mu\text{V}^{-1}$ bei 365 nm.

Berechnung der Quantenausbeute

Zur Berechnung der Quantenausbeute wurde aus den experimentellen Kurven der optischen Dichte als Funktion der Zeit die Neigung bei der Zeit Null, d.h. am Reaktionsbeginn, entnommen. Die Berechnung erfolgte nach der Formel

$$\eta = \frac{\text{reagierte Moleküle}}{\text{absorbierte Quanten}} = \frac{V_0}{1000 \varepsilon \cdot A \cdot f \cdot \alpha}$$

Es bedeuten:

- V_0 Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung des Semichinonradikalions am Anfang der Reaktion, ΔOD in s^{-1}
- ε Extinktionskoeffizient des Semichinonradikalions bei der Meßwellenlänge, $l \cdot \text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
- A Ablesung am Galvanometer, μV
- f Eichfaktor des Photothermoelements, $\text{Einstein} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \mu\text{V}^{-1}$
- α Absorption der Wellenlänge 365 nm durch 1-cm-Schichtdicke der Meßlösung

c) Die Bestimmung der Extinktion des Semichinons erfolgte in einer geschlossenen Zirkulationsapparat mit einer Vorrichtung zum Durchspülen mit Rein- N_2 , einer Bürette (ebenfalls unter N_2) und einer 1-cm-Durchflußküvette im Spektrophotometer. Die Apparatur wurde mit 500 ml einer 0,001-molaren Lösung des Anthrachinonderivats in 0,01-n Natronlauge gefüllt und anschließend mit N_2 durchspült (15 min). In der Bürette befand sich eine Lösung von Natriumdithionit in 0,01-n Natronlauge. Vorversuche zeigten, daß diese Lösung unter Stickstoff bei Raumtemperatur mindestens einige Stunden unverändert bleibt.

Die Bestimmung der optischen Dichte gliederte sich in zwei Teile: zuerst wurde bei $\lambda = 500$ bis 520 nm (λ_{max} des Semichinonradikalions) die Zunahme der optischen

Dichte als Funktion des zugegebenen Volumens der Reduktionsmittellösung bestimmt, bis die optische Dichte auf etwa 1,0 gestiegen war. Dann wurde bei $\lambda = 600$ nm (langwellige Flanke des Absorptionsmaximums der Leukoform) gemessen und die zur vollständigen Reduktion der Lösung benötigte Menge Reduktionsmittel bestimmt. Aus der am Anfang der Reduktion gefundenen Zunahme der Absorption des Semichinonradikalions pro Volumeneinheit und dem zur vollständigen Reduktion benötigten Volumen konnte die molare Extinktion des Radikalions errechnet werden (siehe Tabelle 1).

V. Summary

The quantum yields for the photoreduction of sodium anthraquinone-2-sulfonate and the 3-chloro and 3-bromo derivatives by isopropanol, on excitation with light of the wave length $\lambda = 365$ nm were determined at 25°C . It is shown that the limiting quantum yield of semiquinone formation is two within experimental error. Of the two semiquinoneradical-ions formed for each light quantum absorbed, one is produced by the direct photochemical reaction, while the other one is the product of a follow-up reaction of the ketyl radical, derived from isopropanol. From the dependence of the quantum yield on the concentration of the substrate the rates for the desactivation of the excited states were estimated approximately. They are of the order of $2 \cdots 20 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Substitution by a chlorine atom increases this rate by a factor of 1.1, substitution by a bromine atom by a factor of 1.8. From the order of magnitude of the rate of desactivation and from the effect of heavy atoms it is suggested that the reactive excited state is the lowest triplet state of the anthraquinone derivatives.

VI. Literatur

- 1 C. F. WELLS, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1703.
- 2 G. EIGENMANN, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 864.
- 3 N. K. BRIDGE und G. PORTER, *Proc. Roy. Soc. A* 244 (1958) 259.
- 4 W. M. CLARK, *Oxidation Reduction Potentials*, Williams & Wilkins, Baltimore 1960, S. 190.
- 5 Vgl. z. B. 1, 8.
- 6 E. F. CALDIN, *Fast Reactions in Solution*, Blackwell, Oxford 1964, S. 11.
- 7 W. M. MOORE, G. S. HAMMOND und R. P. FOSS, *J. Amer. Chem. Soc.* 83 (1961) 2789.
- 8 L. MELANDER, *Isotope Effects on Reaction Rates*, The Ronald Press Co., New York 1960, S. 24, 75.
- 9 A. A. FROST und R. G. PEARSON, *Kinetics and Mechanisms*, J. Wiley, New York 1953, S. 60 ff.
- 10 J. SIDMAN, *Chem. Rev.* 58 (1958) 689.
- 11 G. S. HAMMOND und R. S. H. LIU, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 477, 86 (1964) 3197.
- 12 S. P. MCGLYNN, M. J. REYNOLDS, G. W. DAIGRE und N. D. CHRISTODOYLEAS, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 2499.
- 13 S. P. MCGLYNN, T. AZUMI und M. KASHA, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 507.
- 14 L. S. FORSTER und D. DUDLEY, *J. Physic. Chem.* 66 (1962) 838.
- 15 G. N. LEWIS und M. KASHA, *J. Amer. Chem. Soc.* 66 (1944) 2100.
- 16 G. JACKSON und R. LIVINGSTON, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 2182.
- 17 W. H. MELHUISH und HARDWICK, *Trans. Faraday Soc.* 58 (1962) 1908.
- 18 C. G. HATCHARD und C. A. PARKER, *Proc. Roy. Soc. A* 235 (1956) 518.
- 19 J. LEE und H. H. SELIGER, *J. Chem. Physics* 40 (1964) 519.
- 20 P. D. BARTLETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 1441.